

# 繁昌窑青白瓷化学组成分析及其衰落原因考察\*

杨玉璋 张居中 答义

(中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽 合肥市 230026)

关键词: 繁昌窑 化学组成 衰落原因 WDXRF

KEY WORDS: Fanchang kiln Chemical composition Reasons for fall WDXRF

**ABSTRACT:** The Fanchang kiln was the first Chinese kiln to produce blue-white porcelain as early as the Five Dynasties period. The chemical composition of blue-white porcelain from the Fanchang kiln was analyzed by wave disperse X-ray fluorescence spectrometry. The analytical results show that the chemical composition of porcelain body in the middle Northern Song dynasty changed obviously. The elements of Silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ), major fluxes such as Potassium oxide ( $\text{K}_2\text{O}$ ) and Sodium oxide ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) and color-causing elements like ferrous iron ( $\text{Fe}_2$ ) and Titanium (Ti) increased while Aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) decreased down. To combine with the analysis of minor elements, this paper suggests that such changes should be attributed to the quality decline of raw materials during the Middle Northern Song Dynasty. This might have led to the rapid fall of this industry.

## 1. 引言

繁昌窑遗址位于安徽省芜湖市繁昌县境内,其窑址散布在县城南郊和西郊的柯家冲、骆冲等多个地点,是我国长江下游地区一处专烧青白瓷的窑址。根据历年的考古调查与发掘资料来看,该窑创烧于五代,北宋早期是其鼎盛期,北宋中期后渐趋衰落<sup>[1-4]</sup>。繁昌窑五代时期创烧青白瓷,是目前已知的我国最早烧造青白瓷的窑场,对研究青白瓷的起源及其早期烧造历史等问题具有重要的学术价值。对其衰落原因,学术界以往多从社会环境变革等角度出发展开讨论,但至今未有较为一致的确切结论<sup>[5-6]</sup>。近年来,部分学者利用现代分析手段对繁昌窑青白瓷展开研究,取得了丰硕的成果,但对其衰落原因的研究仍较少涉及<sup>[7-8]</sup>。本文利用X射线荧光光谱法(X-Ray Fluorescence, XRF)分析了繁昌窑瓷胎的化学组成,以期考察北宋中期繁昌窑衰落的内

在原因。

XRF应用于考古学研究,国外开展较早,上世纪50年代中期始已有应用,国内约始于上世纪80年代<sup>[9]</sup>,由于该方法具有许多自身独特的优点如分析速度快,检出限低,分析元素多,制样简单等,近年来在国内考古学研究中得到了广泛应用<sup>[10-12]</sup>。其中,XRF融片法耗样量少,具有较高的准确度和精准度,是该领域最常用的分析方法之一。我们应用此法,对2002年发掘出土的44片有明确地层关系的繁昌窑青白瓷胎样品进行了主量元素测定。

## 2. 实验

### 2.1 实验仪器

仪器为日本SHIMADZU公司生产的XRF-1800波长色散型X射线荧光光谱仪。该仪器配置有4kW端窗铑靶X光管;75 $\mu\text{m}$ 厚的管口铍窗;高精度的 $\theta \sim 2\theta$ 独立驱动系统;10块可双向

\*基金项目:中国科学院“优秀博士学位论文、院长奖获得者科研启动专项资金”和中国博士后科学基金(20070410789)资助项目。

表一 繁昌窑青白瓷样品表

| 时代         | 样品编号         | 出土地层        | 样品数 | 胎色 |
|------------|--------------|-------------|-----|----|
| 五代时期 (FD)  | FD1 - FD8    | T95① - T95⑨ | 12  | 白  |
| 北宋早期 (ENS) | ENS1 - ENS9  | T95⑧ - T95⑥ | 12  | 白  |
| 北宋中期 (MNS) | MNS1 - MNS20 | T95⑤ - T95① | 20  | 青灰 |

旋转晶体组成的交换系统;3种可交换的狭缝;灵敏自动控制系统;PC-XRF软件系统等。

### 2.2 样品制备

选用2002年发掘出土的青白瓷残片44件,样品特征见表一,用碳化硅砂轮磨去待测样品的釉层和内外表层,在超声波清洗器中分别用去离子水和无水酒精清洗2~3次,以去除埋藏环境等因素对样品的污染,再将样品在玛瑙研钵中细磨,过200目标标准筛,在110℃下烘干2h。

准确称取0.75g样品,5.6g无水 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和0.4gLiF倒入坩埚中均匀混合,加入数滴3%的LiBr溶液,烘干后置于SHIMADZU熔样机中在1050~1100℃温度下熔融样品。

### 2.3 测试条件

测试条件见表二。真空光路,衰减器关闭。

## 3. 结果与讨论

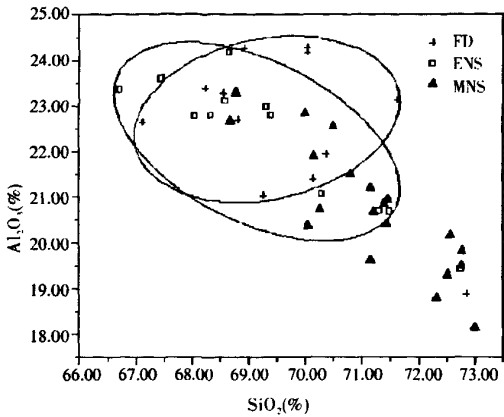
本次实验共测定主量元素9个,分别为Si、Al、K、Na、Ca、Mg、Fe、Ti和Mn。为判断繁昌窑各期青白瓷瓷胎化学组成是否发生明显变化,作瓷胎的硅、铝和钾、钠含量比值分布图及胎式图(如

图一、二、三所示),结果显示,五代与北宋早期的样品,其元素含量数据点的分布范围互相重叠,元素比值变化范围小,含量稳定;而北宋中期样品的元素含量数据点分布范围明显扩大,虽然仍有部分数据点落于五代和北宋早期样品数据点的分布范围内,但较多的数据点已开始远离前两期的分布区域。

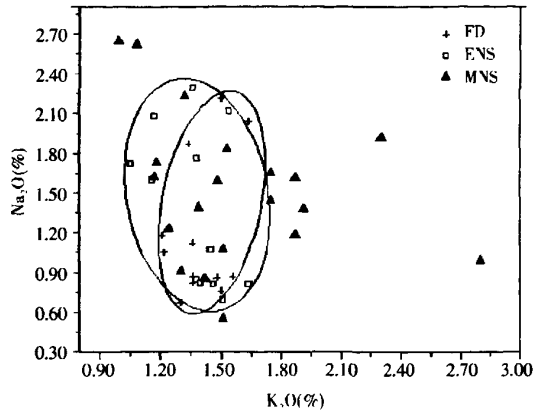
多元统计方法可以方便的处理大批量的复杂信息资料,揭示多个变量之间的相互关系,目前在古陶瓷科技考古领域已经得到了广泛的应用。其中,主成分分析(Primary Component Analysis, PCA)是将多个分析变量转换成不相关的少数几个线性综合指标来反映事物的内在联系<sup>[13]</sup>,本文使用这一方法对繁昌窑样品的化学组成进行统计分析,结果如图四所示。从图中可以看出,繁昌窑瓷胎可清楚地分为三个部分,分别与五代、北宋早期和北宋中期相对应,其中五代与北宋早期组成较为接近,中心分布区域相重合,但北宋中期样品数据点分布非常分散,这与瓷胎硅、铝和钾、钠含量分布图及瓷胎胎式图所示情况基本一致。上述分析表明,北宋中期繁昌窑青白瓷化学组成发生了明显改变。

表二 测试条件

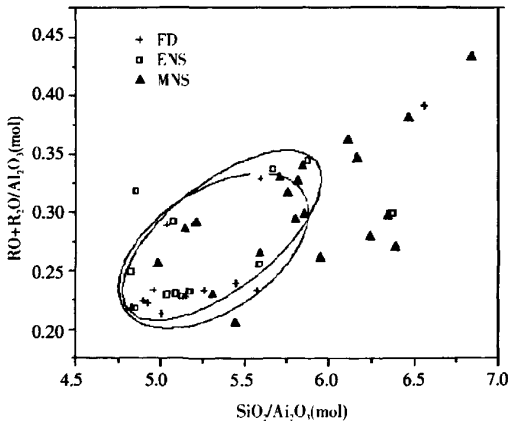
| 元素 | 分析线        | 管流(mA) | 管压(kV) | 分析晶体 | 探测器 | 2 $\theta$ /(°) | PHA   | 计数时间/s |
|----|------------|--------|--------|------|-----|-----------------|-------|--------|
| Fe | K $\alpha$ | 70     | 40     | LiF  | SC  | 57.500          | 25-90 | 20     |
| Mn | K $\alpha$ | 70     | 40     | LiF  | SC  | 62.980          | 30-80 | 40     |
| Ti | K $\alpha$ | 70     | 40     | LiF  | SC  | 86.140          | 30-85 | 40     |
| Ca | K $\alpha$ | 70     | 40     | LiF  | FPC | 113.200         | 25-85 | 20     |
| K  | K $\alpha$ | 70     | 40     | LiF  | FPC | 136.700         | 25-85 | 20     |
| Si | K $\alpha$ | 70     | 40     | PET  | FPC | 108.880         | 25-90 | 20     |
| Al | K $\alpha$ | 70     | 40     | PET  | FPC | 144.620         | 25-95 | 20     |
| Na | K $\alpha$ | 70     | 40     | TAP  | FPC | 55.100          | 30-90 | 100    |
| Mg | K $\alpha$ | 70     | 40     | TAP  | FPC | 45.120          | 30-85 | 100    |



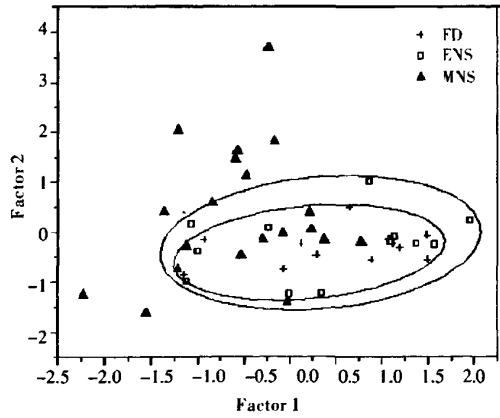
图一 瓷胎硅、铝含量分布图



图二 瓷胎钾、钠含量分布图



图三 瓷胎胎式图



图四 瓷胎样品 PCA 散点图

为更清楚的揭示各个元素具体的变化情况，计算了不同时期古瓷样品中元素含量的平均值及其标准偏差值(表三)。从表中可见，繁昌窑瓷胎化学组成随时代推移有非常明显的变化规律：从五代至北宋早期，大部分元素含量稳定，变化很小，但进入北宋中期后，多数元素的平均含量均发生了显著的变化，其中尤以  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  变化最为明显。从五代至北宋中期， $\text{SiO}_2$  的平均含量上升了 1.48%，而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量则下降了 1.82%，这种变化会导致瓷坯高温烧成时玻璃相的增加和莫来石晶体形成的减少，从而降低瓷坯的高温强度，增加烧成时的变形<sup>[14]</sup>；同时，碱金属氧化物熔剂  $\text{K}_2\text{O}$  与  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量随时代推移逐渐上升，其平均值总量从五代时的 2.59% 上升到北宋中期的 3.09%，作为胎中的主要助熔

剂，其含量的上升将有效的降低瓷坯的烧结温度；碱土金属氧化物熔剂  $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  总量平均值稍有下降，但变化幅度较小；主要致色元素  $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mn}$  的总含量也不断上升，其中  $\text{Fe}$  元素变化最为明显，五代时铁含量较低，其平均含量仅 0.89%，且标准偏差小，含量相对较稳定，到北宋中期时上升至 0.96%，且变化范围也变宽，而与之相对应的是，繁昌窑青白瓷胎色也由五代时白色逐渐演变为北宋中期的青灰色。

众所周知，提高瓷坯的烧成温度是改善陶瓷质量的必由之路，而北宋中期繁昌窑青白瓷胎胎中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量的明显上升及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的显著下降，使得繁昌窑瓷器只能在较低的温度下烧成，从而直接导致了繁昌窑青白瓷质量的下降。结合微量元素的分析结果来看，

表三 不同时期瓷胎中主量元素的平均值和标准偏差值

| 年代  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | MnO         | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | CaO         | MgO         | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-----|--------------------------------|------------------|-------------|------------------|-------------------|-------------|-------------|------------------|--------------------------------|
| FD  | 0.89 ± 0.12                    | 0.17 ± 0.02      | 0.03 ± 0.01 | 1.40 ± 0.13      | 1.19 ± 0.54       | 0.37 ± 0.06 | 0.60 ± 0.07 | 69.67 ± 1.54     | 22.59 ± 1.58                   |
| ENS | 0.97 ± 0.21                    | 0.17 ± 0.02      | 0.03 ± 0.01 | 1.38 ± 0.17      | 1.38 ± 0.60       | 0.41 ± 0.12 | 0.57 ± 0.08 | 69.36 ± 1.79     | 22.29 ± 1.29                   |
| MNS | 0.96 ± 0.19                    | 0.19 ± 0.02      | 0.04 ± 0.01 | 1.57 ± 0.44      | 1.52 ± 0.55       | 0.35 ± 0.07 | 0.56 ± 0.10 | 71.15 ± 1.27     | 20.77 ± 1.39                   |

这种变化是应由其制瓷原料品质的下降或胎料配方工艺的改变而导致的<sup>[15]</sup>。一般而言,古瓷胎料配方工艺的改进是为了提高产品质量,而繁昌窑产品质量在北宋中期时明显下降,因此,繁昌窑瓷胎化学组成的变化应与胎料配方工艺的无关,换而言之,即使繁昌窑北宋中期产品质量下降是由于胎料配方中某种原料品质的下降所致,因此,我们认为,优质制瓷原料的逐渐枯竭是导致北宋中期繁昌窑青白瓷迅速衰落的内在原因。

#### 4. 结论

从繁昌窑青白瓷胎的硅、铝和钾、钠含量分布图、胎式图及 PCA 散点图来看,繁昌窑瓷器可清楚地分成三类,分别与五代时期、北宋早期和北宋中期三个阶段相对应,其中五代和北宋早期样品数据点分布区域基本重合,而北宋中期样品数据点分布范围很大,表明北宋中期繁昌窑青白瓷化学组成发生了明显变化。

根据不同时期繁昌窑瓷胎中各元素平均含量的计算并结合微量元素分析结果来看,北宋中期繁昌窑制瓷原料品质明显下降,这应是直接导致繁昌窑瓷器质量下降的主要原因,虽然繁昌窑的衰落还可能与北宋中期景德镇窑青白瓷的兴起等因素有关,但毫无疑问,优质制瓷原料的枯竭导致其产品质量的下降是繁昌窑北宋中期迅速衰落的根本原因。

- [1] 张道宏. 试掘繁昌窑瓷遗址[J]. 文物参考资料, 1958(6).
- [2] 陈衍麟. 安徽繁昌柯家冲窑址调查简报[J]. 东南文化, 1991(2).
- [3] 阙绪杭. 繁昌县骆冲窑遗址的发掘及其青白釉瓷的创烧问题[C]. 文物春秋, 1997年增刊.
- [4] 杨玉璋, 张居中, 李广宁等. 安徽繁昌柯家冲窑遗址发掘简报[J]. 考古, 2006(4).
- [5] 王业友. 繁昌窑窑址调查纪要[J]. 文物研究, 1988(4).
- [6] 胡悦谦. 安徽江南地区的繁昌窑[C]. 东南文化, 1994(增刊1号).
- [7] 邓泽群, 吴昊等. 繁昌窑青白瓷研究[C]//02'古陶瓷科学技术国际讨论会论文集. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2002.
- [8] 冯敏, 李广宁等. 繁昌窑青白瓷的初步研究[J]. 文物保护与考古科学, 2004, 16(3).
- [9] 李士等. 现代实验技术在考古学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1991: 236.
- [10] 周少华, 付略, 梁宝璠. EDXRF 微量元素分析在文物断源断代中的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(5).
- [11] 谢国喜, 冯松林, 冯向前等. 北京毛家湾出土古瓷产地的 XRF 分析研究[J]. 核技术, 2007, 30(4).
- [12] 朱剑, 毛振伟, 张仕定等. 古陶瓷的 XRF 熔融玻璃片法测定[J]. 中国科学技术大学学报, 2006, 36(10).
- [13] 陈铁梅. 定量考古学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2005: 6-7.
- [14] 李家治主编. 中国科学技术史陶瓷卷[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 330.
- [15] 杨玉璋, 张居中. 安徽繁昌窑青白瓷微量元素组成的中子活化分析. 核技术, 2008, 31(7).

(责任编辑 张鹏程)

# 繁昌窑青白瓷化学组成分析及其衰落原因考察

作者: 杨玉璋, 张居中, 咎义, Yang Yuzhang, Zhang Juzhong, Zan Yi  
作者单位: 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽, 合肥市, 230026  
刊名: 考古与文物   
英文刊名: ARCHAEOLOGY AND CULTURAL RELICS  
年, 卷(期): 2010 (2)

## 参考文献(15条)

1. 张道宏 [试掘繁昌窑窑址](#) 1958 (06)
2. 陈衍麟 [安徽繁吕柯家冲窑址调查简报](#) 1991 (02)
3. 阚绪杭 [繁昌县骆冲窑遗址的发掘及其青白釉瓷的创烧问题](#) 1997 (增刊)
4. 杨玉璋;张居中;李广宁 [安徽繁昌柯家冲瓷窑遗址发掘简报](#)[期刊论文]-[考古](#) 2006 (04)
5. 王业友 [繁昌窑窑址调查纪要](#) 1988 (04)
6. 胡悦谦 [安徽江南地区的繁昌窑](#) 1994 (增刊1号)
7. 邓泽群;吴隽 [繁昌窑青白瓷研究](#)[会议论文] 2002
8. 冯敏;李广宁 [繁昌窑青白瓷的初步研究](#)[期刊论文]-[文物保护与考古科学](#) 2004 (03)
9. 李士 [现代实验技术在考古学中的应用](#) 1991
10. 周少华;付略;梁宝璠 [EDXRF微量元素分析在文物断源断代中的研究](#)[期刊论文]-[光谱学与光谱分析](#) 2008 (05)
11. 谢国喜;冯松林;冯向前 [北京毛家湾出土古瓷产地的XRF分析研究](#)[期刊论文]-[核技术](#) 2007 (04)
12. 朱剑;毛振伟;张仕定 [古陶瓷的XRF熔融玻璃片法测定](#)[期刊论文]-[中国科学技术大学学报](#) 2006 (10)
13. 陈铁梅 [定量考古学](#) 2005
14. 李家治 [中国科学技术史陶瓷卷](#) 1998
15. 杨玉璋;张居中 [安徽繁昌窑青白瓷微量元素组成的中子活化分析](#)[期刊论文]-[核技术](#) 2008 (07)

## 本文读者也读过(10条)

1. 刘伟 [窑址采集红绿彩标本及红绿彩瓷对比研究](#)[期刊论文]-[文物世界](#)2010 (4)
2. 杨玉璋.张居中. YANG Yu-zhang. ZHANG Ju-zhong [宣州窑及相关问题研究](#)[期刊论文]-[广西民族大学学报\(自然科学版\)](#) 2006, 13 (1)
3. 杨玉璋.张居中. Yang Yuzhang. Zhang Juzhong [试论安徽繁昌窑--2002年柯家冲窑址发掘的主要收获](#)[期刊论文]-[华夏考古](#)2006 (2)
4. 徐利斌.孙立广.张居中.朱仁斌.游科华.王吉怀. Xu Li-bin. Sun Li-guang. Zhang Ju-zhong. Zhu Ren-bin. You Ke-hua. Wang Ji-huai [公元前2500年:中国进入铜石并用时代的汞记录](#)[期刊论文]-[第四纪研究](#)2008, 28 (6)
5. 杨玉璋.张居中. Yang Yuzhang. Zhang Juzhong [安徽繁昌窑青白瓷釉初步研究](#)[期刊论文]-[江汉考古](#)2008 (3)
6. 张长安 [河南鹤壁古代陶窑遗址浅析](#)[期刊论文]-[华夏考古](#)2003 (3)
7. 冯小琦 [故宫博物院古陶瓷窑址调查概况](#)[会议论文]-2005
8. 朱文立.朱钰峰 [北宋官窑早期窑址的发现与研究](#)[会议论文]-2009
9. 杨玉璋.张居中. YANG Yuzhang. ZHANG Juzhong [安徽繁昌窑青白瓷微量元素组成的中子活化分析](#)[期刊论文]-[核技术](#)2008, 31 (7)
10. 马聚魁.赵育凤. MA Ju-kui. ZHAO Yu-feng [北宋汝官窑遗址探源](#)[期刊论文]-[中国陶瓷](#)2001, 37 (1)