

文章编号: 1007-4627(2008)04-0380-05

黄冶窑唐三彩原料产地的研究*

董军领¹, 赵维娟^{1, #}, 刘国栋¹, 承焕生², 廖永民³, 张松林³

(1 郑州大学物理工程学院, 河南 郑州 450052;

2 复旦大学现代物理研究所, 上海 200433;

3 郑州市文物考古研究所, 河南 郑州 450004)

摘要: 选取黄冶窑唐三彩样品18个, 用质子激发X射线荧光(PIXE)分析技术测量每个样品的氧化物含量, 然后用主成分分析法对测量数据进行分析, 以确定它们的分类和起源关系。结果表明: 不同釉色的唐三彩胎的化学成分相近, 说明胎的原料产地分布比较集中; 而不同釉色的釉料配方不同, 其中蓝釉中CoO的含量高, 绿釉中CuO含量明显高于其它釉色, 棕色和黄色釉中Fe₂O₃的含量高, 白釉中Al₂O₃的含量低, 而SiO₂的含量高, 说明釉的原料来源也有差异, 但是棕色釉和黄色釉的化学组分相近甚至相同。

关键词: 质子激发X射线荧光分析; 主成分分析; 唐三彩

中图分类号: O571; TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

唐三彩是我国唐代时期民间创烧并盛行于中唐的一种多彩铅釉陶, 它用粘土作胎, 先经过1100℃左右的高温素烧, 然后将含有铜、铁、钴、锰等元素的矿物和铅的氧化物作为釉料的着色剂和助溶剂涂在素烧过的胎体上, 再经过900℃左右的温度烧制而成^[1]。其釉色以黄、绿、蓝或黄、绿、白为主, 唐三彩因此而得名。目前, 我国出土唐三彩的地域十分广泛, 而大规模烧制唐三彩的窑址主要集中在陕西西安和河南洛阳两地^[2], 其中河南巩义市的黄冶窑是截止目前发现的最大的唐三彩窑址。巩义市(原巩县)位于河南省中部^[3], 市郊北部紧靠黄河, 洛河穿过市郊西北部, 在神都山脚下与黄河交汇, 黄冶窑就在这个交汇地带的南部。这一地带地表是一层深厚的黄土, 地面草木复杂, 地下蕴含着丰富的高岭土和煤层, 这些自然条件为古代陶瓷生产提供了一个非常理想的场所。

近年来, 利用核分析技术对黄冶窑唐三彩的研究获得了很大的进展。其中, 故宫博物院的苗建民

用中子活化分析(NAA)对唐三彩的原料产地进行了系统的研究^[4], 分析得出洛阳地区和扬州地区出土的唐三彩均产自黄冶窑的论断, 但是由于Si的半衰期比较短, 中子活化分析并没有测出它的含量。中子活化分析是有损分析, 这是它的缺点。另外, 还有学者运用XRF无损分析对黄冶窑唐三彩胎和陕西铜川黄堡窑唐三彩胎的元素的主要成分进行过研究^[5], 但并没有对唐三彩釉进行分析。本文利用PIXE分析技术测量黄冶窑唐三彩胎和釉主量元素的氧化物含量, 并用主成分分析法分析它们的原料产地, 从而为黄冶窑唐三彩的原料产地研究和真伪鉴定提供科学依据。

2 样品的选取和实验方法

2.1 样品的选取与制备

选取唐三彩样品18个, 这些样品均是由郑州市文物考古研究所提供, 样品来源可靠且具有代表性。先将样品用酒精和超声波清洗器清洗干净, 然后在200℃温度下烘干后放入样品袋内以备实验。

* 收稿日期: 2008-01-30; 修改日期: 2008-04-03

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50572097, 50772101); 河南省杰出青年基金资助项目(0612000300); 河南省高校中青年骨干教师基金资助项目; 郑州市科技攻关项目(074sgys33193-9)

作者简介: 董军领(1983-), 男(汉族), 河南商丘人, 硕士研究生, 从事科技考古研究。

通讯联系人: 赵维娟, E-mail: zwj@zzu.edu.cn

2.2 实验方法

PIXE分析技术,即用质子束轰击样品,使样品内的原子内层电子受激而发射X射线,通过探测X射线的能量和强度测量样品中元素的种类和含量。这一分析技术可以对同一样品中的多种元素同时进行分析,并且它的检验灵敏度较高,对于原子序数大于11的多数元素,它的相对灵敏度优于 10^{-6} 量级。它更突出的优点是取样量小,在很多情况下可以进行无损分析,所以它在考古学上具有很广的应用空间。黄冶窑唐三彩样品的氧化物含量是在复

旦大学现代物理研究所的NEC9SDH-2串列加速器上进行的。NEC9SDH-2串列加速器提供能量为3.0 MeV的准直质子束,经Kapton膜和空气后最终到达样品的实际能量为2.8 MeV,样品被激发的X射线用ORTEC Si(Li)探测器测量,峰值宽度(FWHM)为165 eV,由测得的X射线能谱,采用GUPIX-96程序计算,即可算得样品的化学组分,具体实验过程见文献[6],测试结果见表1和表2。另外,PIXE分析技术的测量精度与探测器、测量方法等因素有关,没有绝对统一的数值,PIXE分析方法的误差一般为3%—5%。

表1 黄冶窑唐三彩胎样品化学组分百分比(%)

样品编号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
HY01B	—	1.03	29.42	64.29	—	2	0.63	0.95	1.49
HY02B	0.21	1.38	32.77	60.53	0.75	2.18	0.34	1.02	0.81
HY04B	0.64	1.66	30.2	60.91	0.18	2.13	1.35	1	1.58
HY06B	0.42	1.41	30.22	61.87	0.26	2.37	0.99	1.1	1.29
HY08B	1.57	1.78	31.03	57.11	—	1.99	0.71	0.88	1.25
HY09B	1.42	1.55	30.53	61.83	—	1.84	0.56	0.96	1.17
HY10B	0.76	1.6	29.87	62.62	0.54	1.73	0.49	1.02	1.38
HY11B	0.84	1.64	30.32	62.61	0.37	1.77	0.39	0.92	1.15
HY12B	0.46	1.43	30.23	63.32	0.72	1.79	0.33	1.09	0.64
HY13B	0.09	0.95	31.11	62.08	0.3	1.94	1.3	0.96	1.2
HY15B	1.12	1.22	29.24	62.32	0.63	2.16	0.55	1.08	1.68
HY16B	0.93	1.02	30	62.59	0.33	1.97	0.57	1.11	1.46
HY17B	—	0.89	29.56	64.17	0.45	1.9	0.58	0.97	1.46
HY18B	0.79	1.16	30	63.03	0.21	1.72	0.56	1.09	1.37
HY23B	—	0.71	31.03	60.57	0.47	2.42	1.17	1.02	1.62
HY26B	0.71	1.42	30.16	62.5	0.44	1.9	0.54	0.83	1.5
HY27B	2.2	2.01	30.33	56.88	0.17	2.84	1.23	0.95	1.22
HY29B	0.91	1.74	27.64	60.57	0.16	2.91	1.39	1.07	1.12

表2 黄冶窑唐三彩釉样品化学组分百分比(%)

样品编号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	PbO
HY01白	0.1	0.74	4.21	58.49	1.13	2.56	0.17	0.81	0.03	0.06	31.69
HY01棕	0.22	2.14	12.14	35.35	0.88	1.18	0.36	6.04	—	0.06	41.6
HY01绿	0.73	2.17	11.73	34.15	0.26	0.7	0.36	1.34	0.04	4.15	44.37
HY02白	0.5	1.05	4.83	60.58	0.71	0.45	0.13	0.22	—	0.13	31.33
HY02绿	0.23	1.93	14.02	34.1	1.35	0.78	0.44	0.58	—	5.36	41.21
HY04白	0.71	1.25	5.6	62.13	0.37	1.24	0.15	0.33	—	0.02	28.19

HY04棕	0.52	2.3	10.46	32.07	0.45	1.76	0.37	4.31	—	0.09	47.67
HY04蓝	0.08	1.64	7.84	47.69	0.77	1.1	0.24	1.19	1.57	0.41	37.4
HY06棕	0.17	2.58	11.42	32.03	0.43	1.38	0.39	3.57	—	0.04	47.98
HY06绿	0.07	1.63	9.21	33.67	0.53	1.45	0.26	0.83	—	4.95	47.41
HY08蓝	0.31	2.32	8.95	33.39	0.22	0.71	0.14	0.78	2.05	0.43	50.62
HY09蓝	—	2.46	10.54	31.62	0.25	0.33	0.23	0.56	0.64	0.46	52.88
HY10蓝	—	2.46	9.95	30.67	0.07	0.37	0.21	0.67	0.63	0.41	54.48
HY11G绿	—	2.26	11.68	32.8	0.38	2.72	0.37	0.83	—	3.91	45.06
HY12绿	0.65	2.36	10.22	31.76	0.52	0.54	0.32	0.52	—	6.07	47.04
HY15墨	0.78	2.25	8.96	32.76	0.4	1.81	0.37	1.43	—	6.6	43.11
HY16黄	—	1.29	11.58	43.45	0.91	0.93	0.46	4.35	—	1.83	33.68
HY17褐	0.14	0.89	11.97	56.68	10.5	3.05	0.6	1.43	0.07	2.38	16.72
HY18棕	0.86	1.22	10.36	46.6	1.21	0.83	0.37	0.81	0.09	2.89	33.22
HY23黄	—	1.1	9.05	34.83	0.37	0.96	0.34	3.72	0.03	0.06	47.95
HY23蓝	1.03	1.68	6.43	34.93	0.15	0.55	0.25	0.99	1.25	0.15	50.96
HY26棕	—	1.27	10.34	39.35	0.96	1.22	0.39	3.3	0.05	0.07	41.54
HY27黄	—	2.48	10.51	29.4	0.31	1.42	0.31	2.24	—	0.12	53.2
HY27绿	2.58	1.99	7.39	35.37	2.28	2.1	0.27	1.26	0.02	1.79	44.92
HY29黄	0.56	2.27	11.48	39.55	0.5	0.76	0.32	2.69	0.02	0.07	41.76

3 多元统计分析

3.1 多元统计分析方法

多元统计方法是目前流行的极其实用的一种数据处理及分析方法^[7], 本文采用多元统计方法中的因子分析对实验数据进行处理, 提取因子的方法是主成分分析法, 即用尽可能少的互相无关的综合指标代替原来众多的具有一定相关性的指标。

3.2 胎多元统计分析结果

利用多元统计分析中的因子分析对唐三彩胎的PIXE数据做统计分析, 去掉一些不适合做因子分析

的数据, 选取Na₂O, MgO, SiO₂, K₂O, TiO₂和CaO 6种氧化物作因子分析, 提取特征值大于1的两个公因子 f_1 和 f_2 。这两个公因子代表了所选取的6种氧化物信息的综合指标, 它们共代表了表1所有样品72.95%的信息。其中, f_1 为第一主成分, 它代表了样品38.50%的信息; f_2 为第二主成分, 代表了样品34.45%的信息。由此得出胎因子载荷表(见表3)和胎因子分析图(见图1)。

表3 胎因子载荷表

化学组成	f_1	f_2
Na ₂ O	0.87	0.15
MgO	0.87	0.15
SiO ₂	-0.71	-0.56
K ₂ O	0.16	0.92
CaO	-0.01	0.88
TiO ₂	-0.53	0.30

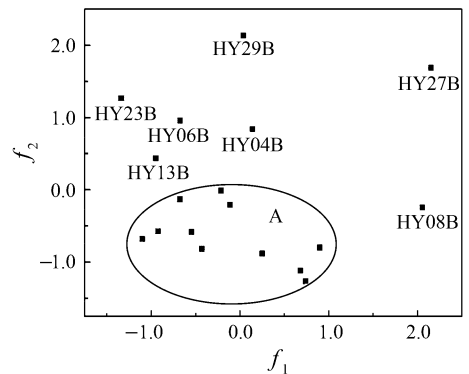


图1 唐三彩胎因子分析图

由表3看出, f_1 主要为Na₂O, MgO, SiO₂和TiO₂, f_2 中占主导地位的是K₂O和CaO。由图1可以

看出,大部分胎样品集中在A区域,只有一小部分稍微分散,但它们关系并不远,这说明黄冶窑唐三彩的胎样品的化学组成相近,但是也略有差别,而且胎料可能取自相近的不同地点。

3.3 釉多元统计分析结果

同样利用多元统计分析中的因子分析对唐三彩釉的MgO, SiO₂, K₂O, CaO, CuO, PbO, CoO 7种氧化物做因子分析,提取特征值大于1的两个公因子 f_1 和 f_2 。这两个公因子代表了所选取的7种氧化物信息的综合指标,它们共代表了表2所有样品68.64%的信息。其中, f_1 为第一主成分,它代表了样品44.67%的信息; f_2 为第二主成分,它代表了样品23.97%的信息。由此得出釉因子载荷表(见表4)和釉因子分析图(见图2)。

表4 釉因子载荷表

化学组成	f_1	f_2
MgO	0.88	0.02
SiO ₂	-0.94	-0.10
K ₂ O	-0.62	0.45
CaO	-0.39	0.64
CuO	0.28	0.72
PbO	0.92	-0.25
CoO	0.12	-0.68

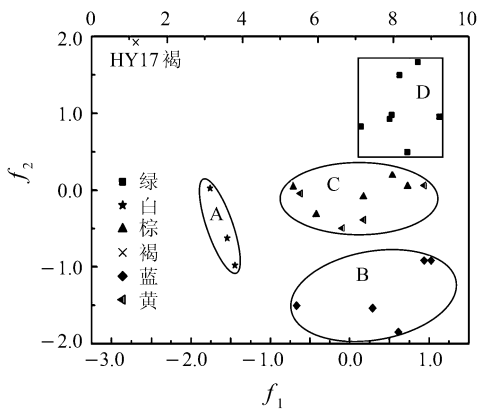


图2 釉因子分析图

由表4可以看出,主成分 f_1 主要为 MgO, SiO₂, K₂O和PbO,主成分 f_2 占主导地位的是CaO, CuO和CoO。由图2可以看出,黄冶窑唐三彩的白釉样品分布在A区域,蓝釉样品分布在B区域,黄釉和棕釉分布在C区域,绿釉样品分布在D区域,而褐釉样品

与这4个区域相距较远,这说明不同釉色的配方不同,黄釉和棕釉的配方相近。所以,黄冶窑唐三彩不同釉色的原料可能取自不同地点。

4 结果讨论

观察黄冶窑唐三彩胎和釉的PIXE数据结果,对照《中国科学技术史》中给出的黄冶窑附近高岭土的各氧化物含量的平均指标^[8],发现:我们测出的黄冶窑唐三彩胎和釉的各氧化物含量与其给出的指标相差不大,由此推断黄冶窑唐三彩胎的各氧化物含量与高岭土相近,制胎的原料可能取自黄冶窑附近的高岭土。另外,釉的各氧化物含量中PbO的含量高,这是因为唐三彩施釉是在900℃左右的低温下进行的,而PbO是主要的低熔点溶剂。在各种颜色的釉中绿釉的CuO含量明显高于其它颜色的釉,这主要是因为CuO是绿色釉的主要着色剂;而蓝釉的CoO的含量明显高,这是因为CoO是蓝釉的主要着色剂;Fe₂O₃是棕黄釉的主要着色剂,数据中棕黄釉的Fe₂O₃氧化铁含量也明显高;并且发现白釉中的Al₂O₃的含量明显低于其它颜色的釉,而SiO₂的含量明显偏高。可见不同颜色的釉的配方不同。

综合以上分析可知:黄冶窑唐三彩胎的原料取自相近的不同地点;不同颜色釉的配方不同,蓝釉中CoO含量高,绿釉中CuO含量明显高于其它釉色,棕色和黄色釉的Fe₂O₃含量高,白釉中Al₂O₃的含量低,而SiO₂的含量高,棕釉和黄釉的配方相近,制釉的原料可能取自不同地点。

参考文献 (References):

- [1] Sun Xinmin. Tang Tricolor in Huangye of Gongyi. Zhengzhou: Daxiang Press, 2002, 3, 4(in Chinese).
(孙新民. 巩义黄冶唐三彩. 郑州: 大象出版社, 2002, 3, 4.)
- [2] Lei Yong. Study on Chemical Composition and the Source of Tang Tricolor by Nuclear Analytical Techniques (Thesis for Doctor Degree). Beijing: Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, 2004, 22—23(in Chinese).
(雷勇. 用核分析方法研究唐三彩的化学组成及产地. 北京: 中国科学院高能物理研究所博士学位论文, 2004, 22—23.)
- [3] Sun Xinmin, Tang Tricolor in Huangye of Gongyi, Zhengzhou: Daxiang Press, 2002, 4, 5(in Chinese).
(孙新民. 巩义黄冶唐三彩. 郑州: 大象出版社, 2002, 4, 5.)

- [4] Miao Jianmin, Lu Shoulin. *The Southeast Culture*, 2001, **13**(9): 83—93(in Chinese).
(苗建民, 陆寿麟. 东南文化, 2001, **13**(9): 83—93.)
- [5] Lei Yong, Feng Songlin, Xu Qing, *et al.* *Nucleus Technology*, 2002, **25**(10): 822—826(in Chinese).
(雷勇, 冯松林, 徐清等. 核技术, 2002, **25**(10): 822—826.)
- [6] Cheng Huansheng, Zhang Zhengquan, Yao Hua. *Journal of Fudan University (Natural Science)*, 2001, **40**(01): 95—98(in Chinese).
(承焕生, 张正权, 姚华. 复旦学报(自然科学版), 2001, **40**(01), 95—98.)
- [7] Jiang Xiaoying, Huang Zijie, Wu Xiaonan. *Spass for Windows Tutorial*. Fuzhou: Fujian Education Press, 1999, 339—441(in Chinese).
(姜小樱, 黄子杰, 吴小南. Spass for Windows简明教程. 福州: 福建省教育出版社, 1999, 339—441.)
- [8] Li Jiazhi. *Science and Civilization in China (Ceramics Volume)*. Beijing: Science Press, 1998, 467—469(in Chinese).
(李家治. 中国科学技术史(陶瓷卷). 北京: 科学出版社, 1998, 467—469.)

Study of Meterial Distribution of Tang Tricolor from Huangye Kiln^{*}

DONG Jun-ling¹, ZHAO Wei-juan^{1, #}, LIU Guo-dong¹, CHENG Huan-sheng²,
LIAO Yong-min³, ZHANG Song-lin³

(1 *College of Physical Engineering, Zhenzhou University, Zhengzhou 450052, China*;

2 *Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*;

3 *Zhengzhou Municipal Institute of Cultural Relic and Archaeology, Zhengzhou 450004, China*)

Abstract: By using the proton induced X-ray emission (PIXE) method, the measurements of the oxide compound content have been carried out for the selected 18 samples of Tang tricolor in Huangye kiln. For ascertaining the classification and origin relation of the samples the principal component analysis method was adopted, and the results indicate that the chemical compositions of Tang tricolor body with diggerent glaze colors are close, which shows that their raw material habitat distribution is quite concentrative. But the prescriptions of different color glaze are different. The content of CoO is more than others in blue glaze; CuO is more than others in green glaze; Fe₂O₃ is more than others in brown and yellow glaze; Al₂O₃ is less than others but SiO₂ is more in white glaze, which shows that glaze's material origin is different, but brown and yellow glaze are close and even the same in chemistry component.

Key words: proton induced X-ray emission; principal component analysis; Tang tricolor

* **Received date:** 30 Jan. 2008; **Revised date:** 3 Apr. 2008

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(50572097, 50772101); Foundation Financing Project of Henan Province for Distinguished Young Scholar(0612000300); Foundation Financing Project of Hennan Province for Young Leader Teacher; Scientific and Technological Major Project of Zhengzhou City(074sgys33193-9)

Corresponding author: Zhao Wei-juan, E-mail: zwj@zzu.edu.cn