

文章编号: 0254 - 5357(2008)01 - 0037 - 04

斯里兰卡曼泰遗址出土青花瓷的化学成分分析及产地初探

张茂林¹, 贾兴和¹, 毛振伟¹, 朱铁权¹, 王昌燧², 黄宇营³, 何 伟³

(1. 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽 合肥 230026;

2. 中国科学院研究生院科技史与科技考古系, 北京 100049;

3. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 利用 X 射线荧光光谱、同步辐射 X 射线荧光光谱、中子活化、电感耦合等离子体原子发射光谱等多种技术手段分析了斯里兰卡曼泰遗址出土的 7 枚青花瓷残片的结构和成分。通过遗址出土部分青花瓷样品和中国各地瓷器样品的瓷胎元素含量聚类分析, 初步判断其中的 4 枚青花瓷残片产自中国景德镇, 而其余 3 枚样品的出处尚不能确定, 需作进一步研究。

关键词: 青花瓷; 斯里兰卡曼泰遗址; 海上丝绸之路; X 射线荧光光谱法; 同步辐射 X 射线荧光光谱法; 中子活化分析; 电感耦合等离子体原子发射光谱法

中图分类号: K876.3; O657.34; O657.4; O657.31

文献标识码: A

Chemical Analysis and Provenance-tracing of Blue and White Porcelains Excavated from Mantai Site of Sri Lanka

ZHANG Mao-lin¹, JIA Xing-he¹, MAO Zhen-wei¹, ZHU Tie-quan¹,
WANG Chang-sui², HUANG Yu-ying³, HE Wei³

(1. Department of Scientific History and Archaeometry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Department of Scientific History and Archaeometry,

Graduate School of China Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Institute of High Energy of Physics, China Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The structure and chemical composition of seven pieces of blue and white porcelains excavated from Mantai site of Sri Lanka were studied by different techniques including X-ray fluorescence spectrometry, synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry, neutron activation analysis and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Based on the cluster analysis for the chemical composition data of the porcelains from both China and Mantai site of Sri Lanka, it was found that four pieces of blue and white porcelains were made in Jingdezhen, China and the provenances for the other three pieces need further study.

Key words: blue and white porcelains; Mantai Site of Sri Lanka; Sea Silk Road; X-ray fluorescence spectrometry; synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry; neutron activation analysis; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry

收稿日期: 2007-07-05; 修订日期: 2007-08-16

基金项目: 中国科学院创新工程项目(KJ CX3. SYW. N12)

作者简介: 张茂林(1981-), 男, 安徽颍上人, 博士研究生。E-mail: mlzhang@ustc.edu。

瓷器是中国古代的重要发明之一,在古代对外贸易中占据着十分重要的地位。中国古陶瓷的外销,首先从陆路经“丝绸之路”运销到西亚和欧洲各国。不难理解,陆上“丝绸之路”的交通十分不便,且以骆驼为运载工具,其行动缓慢、运输量小,使外销规模受到严重限制。不仅如此,至唐代中后期,随着土耳其帝国的崛起,陆上“丝绸之路”几乎完全阻塞。而正值此时,特别是宋元时代,我国的造船和航海技术得到长足的发展,于是,中西方的贸易和文化往来便改经“海上丝绸之路”,亦即“海上陶瓷之路”^[1]。瓷器经此销往世界各地。

“海上陶瓷之路”是连接中世纪中西方地区的一条十分宽阔的陶瓷纽带,同时也是东西方文化交流的一座桥梁^[2]。它从中国的广州、泉州等港口出发,向东北至日本、韩国;向东南至菲律宾群岛;向南到达印度尼西亚,再转而向西经斯里兰卡、印度,直至阿拉伯地区和非洲东海岸^[3]。在这个复杂的海洋交通网络中,斯里兰卡因地理位置重要、港口资源理想而扮演着重要的中转站角色。与此同时,它还为一庞大的贸易系统提供诸如宝石、珍珠、象牙、龟甲等珍贵货物,成为不可或缺的贸易成员国。

曼泰(Mantai)港位于斯里兰卡的西北角,是斯里兰卡最为重要的港口之一。它历史悠久,最早的记载可追溯至公元前3世纪。自公元1世纪直至公元10世纪,曼泰港一直是海上“陶瓷之路”重要的贸易中心和中转港口。公元10世纪期间,印度南部的Cola民族占领了斯里兰卡,并将贸易港口转移到印度南部的港口Nagapattinam,与此同时,斯里兰卡的首都也由离曼泰较近的Anuradhapura迁到了靠近南端的Polonnaruwa,于是,以往的贸易中心——曼泰港便迅速衰落^[4]。

曼泰遗址出土陶瓷的品种繁多,除我国的不同时期(唐朝、北宋、南宋、明代、清代),不同窑口(耀州、吉州、景德镇、越窑、邢窑等)的陶瓷外,尚有其他不同国家的许多陶瓷品种。有关青花瓷的分析技术研究已有多篇文献^[5-6]。本文利用X射线荧光光谱法(XRF)^[7]、同步辐射X射线荧光光谱法(SRXRF)、中子活化法(NAA)^[8]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[9]等多种技术手段,分析了斯里兰卡曼泰遗址出土的7枚青花瓷样品,并对其产地进行了初步的探讨。

1 实验部分

1.1 样品

此次分析的青花瓷样品共7枚,皆选自斯里兰卡曼泰遗址的表层。图1为分析样品的外观形貌。



图1 青花瓷样品的外观形貌

Fig. 1 Appearance of the blue and white porcelain samples

1.2 吸水率测试与元素分析

1.2.1 样品吸水率的测试

测试步骤为:将陶瓷样品放在小烧杯中,加纯净水煮沸8 h,在分析天平上称得湿重 m_w ;再将样品于105℃温度下烘干至恒重,称得干重 m_d 。计算吸水率 w :

$$w = (m_w - m_d) / m_d \times 100\%$$

1.2.2 X射线荧光光谱分析

用XRF-1800型X射线荧光光谱仪(日本SHIMADZU公司)测定样品瓷釉的化学成分。

1.2.3 同步辐射X射线荧光光谱分析

用同步辐射X射线荧光光谱法测定样品蓝彩部分的成分,实验在北京同步辐射装置(BSRF)4W1B荧光实验站进行。该荧光实验站的储存环电子能量为2.2 GeV,流强为60~100 mA。测试时,将样品清洗干净后用真空封泥固定在样品台上。测试条件为:入射光束尺寸 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$,其与样品表面的夹角 45° ;Si(Li)探测器在电子轨道平面内与样品也成 45° ,即与入射光束间成 90° ,以降低散射背景。探测器Be窗到样品的距离为20 mm,Be窗前加一有小孔的铅皮,以降低探测器的死时间。采谱时间为200 s。

1.2.4 中子活化分析

用中子活化法测定样品瓷胎的成分。测试前,先将样品表面的污染层及釉层去除,用水清洗后,放入无水酒精中进行超声波清洗,晾干。用玛瑙研钵研磨至粒度小于0.074 mm(200目),封装,送至北京原子能科学研究院分析测试。

1.2.5 电感耦合等离子体原子发射光谱分析

用ICP-AES法测定景德镇官窑青花瓷、湖田窑青白瓷及福建安溪、德化窑青白瓷样品瓷胎的成分。

2 测试结果讨论与聚类分析

表1样品吸水率测试结果显示,样品SL10、

SL12 和 SL15 的吸水率分别高达 12.22%、11.01% 和 7.28%;而从瓷釉的化学成分组成(表 2)可以看出,SL10、SL15 瓷釉的 PbO 含量都高于 10%,Fe₂O₃、CaO 的含量低于其他样品,说明它们为低温铅釉。

表 1 青花瓷样品瓷胎的吸水率
Table 1 Water absorption of the bodies of blue and white porcelain samples

| 样品编号 | 吸水率 w/% | 样品编号 | 吸水率 w/% |
|------|---------|------|---------|
| SL9 | 0.18 | SL13 | 0.2 |
| SL10 | 12.22 | SL14 | 0.38 |
| SL11 | 0.6 | SL15 | 7.28 |
| SL12 | 11.01 | | |

表 2 青花瓷样品瓷釉化学组成^①
Table 2 Chemical composition of the glazes of blue and white porcelain samples

| 样品 编号 | w _B /% | | | | | | | | | |
|----------|-------------------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------|------------------|---------------------------------|-------|
| | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | TF _{e2} O ₃ | PbO |
| SL9 | 0.69 | 0.21 | 17.13 | 63.58 | 0.23 | 2.44 | 14.98 | 0.03 | 0.61 | - |
| SL11 | 0.40 | 0.50 | 17.62 | 65.24 | 0.23 | 2.87 | 12.60 | 0.02 | 0.53 | - |
| SL12 | 1.88 | 0.44 | 17.00 | 64.60 | 0.40 | 4.28 | 10.74 | - | 0.62 | - |
| SL13 | 0.26 | 0.20 | 16.39 | 67.96 | 0.06 | 2.58 | 11.87 | 0.02 | 0.56 | - |
| SL14 | 0.28 | 0.21 | 18.05 | 66.05 | 0.15 | 3.15 | 11.57 | 0.03 | 0.55 | - |
| SL10 | 0.41 | 0.26 | 16.16 | 59.74 | 0.70 | 1.40 | 5.09 | - | 0.12 | 16.06 |
| SL15 | 0.45 | - | 12.93 | 65.33 | 0.18 | 2.45 | 6.50 | - | 0.14 | 11.97 |

①“-”表示含量低于检测限。

Mn 和 Fe 等元素是钴矿料的特征元素,因此可以用青花瓷釉彩处 Fe、Mn 元素含量的比值来判断瓷器钴料的来源。青花瓷加釉的成分分析(表 3)表明,样品 SL9、SL11、SL13、SL14 青花料的 Co 含量较低,其 Fe、Mn 含量的比值介于 1~4,而 Mn、Co 含量的比值高于 5,甚至达到 18.9,这与中国国产钴料的特征相符^[10-11],此结果表明样品 SL9、SL11、SL13、SL14 与样品 SL10、SL12、SL15 可能来自不同的产地。这一点从样品瓷胎元素含量的聚类结果(图 2)也得到进一步的证实,该图显示,样品 SL10、SL12、SL15 明显聚为一类,应出自同一窑口。

表 3 青花瓷样品瓷釉和彩色部分元素组成特征
Table 3 Composition characteristics of elements in glazes and pigments of blue and white porcelain samples

| 样品 编号 | w _B /% | | | 含量比值 | | |
|----------|-------------------|---------------------------------|------|-------|-------|-------|
| | Mn | TF _{e2} O ₃ | Co | Fe/Mn | Mn/Co | Fe/Co |
| SL9 | 0.57 | 1.37 | 0.03 | 2.40 | 18.90 | 45.34 |
| SL11 | 1.40 | 1.56 | 0.27 | 1.12 | 5.28 | 5.89 |
| SL13 | 0.42 | 1.33 | 0.06 | 3.13 | 7.64 | 23.89 |
| SL14 | 0.47 | 1.70 | 0.06 | 3.58 | 7.31 | 26.14 |
| SL10 | 0.04 | 0.37 | 0.53 | 10.54 | 0.07 | 0.70 |
| SL12 | 0.02 | 0.75 | 0.90 | 35.44 | 0.02 | 0.83 |
| SL15 | 0.02 | 1.34 | 0.48 | 62.88 | 0.04 | 2.79 |

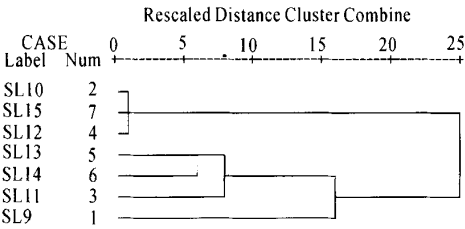


图 2 曼泰遗址出土的青花瓷样品瓷胎元素含量聚类图
Fig. 2 Hierarchical cluster dendrogram of elements in bodies of blue and white porcelain samples excavated from Mantai Site

一般说来,同一地区所产的青花瓷和青白瓷,若其瓷胎原料相近,则它们的微量元素组成应基本相同。基于这一考虑,将样品 SL9、SL11、SL13、SL14 和景德镇官窑青花瓷(QL2、QL7、QL10、JQ1、JQ5、JQ6、DG2、DG6、TZ1、TZ3、TZ9)、湖田窑青白瓷(HT1、HT3、HT4、HT5)、福建安溪窑青白瓷(AX1、AX2)以及福建德化窑青白瓷(DH1、DH2)瓷胎的微量元素含量(见表 4)作聚类分析,从聚类图(图 3)可以看出,景德镇官窑青花瓷和湖田窑青白瓷样品的距离很小,说明同一地区所产的青花瓷和青白瓷,其瓷胎使用的原料相同,表明在这种情况下,可用青白瓷胎的数据来判别青花瓷的产地。样品 SL9、SL11、SL13、SL14 与景德镇地区的样品距离很近,而与福建地区样品的距离较远,因此,可初步判断这 4 件样品产于景德镇地区。

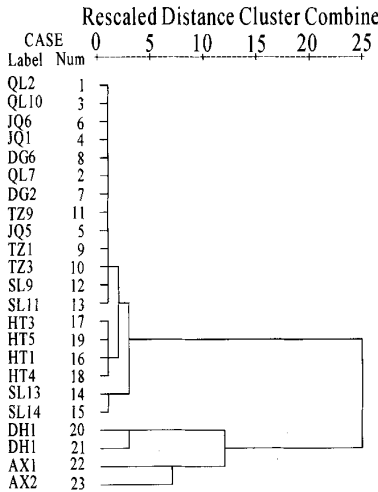


图 3 曼泰遗址出土部分青花瓷样品与中国各地瓷器瓷胎样品元素含量的聚类图

Fig. 3 Hierarchical cluster dendrogram of elements in the bodies of the samples from Mantai Site and China

表4 青花瓷样品瓷胎元素组成
Table 4 Composition of elements in bodies of blue and white porcelain samples

| 样品 编号 | $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|---------------------------------------|-------|------|-----|---------|------|---------|-------|-----|---------|------|-------|------|------|-----|------|------|-------|
| | Ce | Co | Cs | Eu | Fe | Hf | K | La | Lu | Na | Nd | Rb | Sc | Sm | Tb | Th | U | Zn |
| SL9 | 22.3 | 5.6 | 48.1 | 0.2 | 7768.0 | 2.5 | 29185.6 | 8.1 | 0.3 | 16490.0 | 10.8 | 454.7 | 1.8 | 2.7 | 0.6 | 8.9 | 10.8 | 81.2 |
| SL10 | 73.8 | 9.7 | 21.7 | 1.0 | 4389.0 | 3.0 | 16223.0 | 32.6 | 0.3 | 5025.0 | 40.4 | 240.9 | 5.9 | 5.9 | 0.6 | 16.3 | 4.7 | 52.8 |
| SL11 | 23.0 | 8.2 | 90.9 | 0.3 | 7862.0 | 2.7 | 36988.3 | 8.0 | 0.1 | 7383.0 | 0.0 | 620.2 | 2.5 | 2.3 | 0.6 | 7.6 | 13.6 | 102.4 |
| SL12 | 56.1 | 3.4 | 24.6 | 1.0 | 4982.9 | 33.7 | 18768.9 | 32.0 | 0.1 | 6732.0 | 33.9 | 201.5 | 5.9 | 5.6 | 0.6 | 11.8 | 5.0 | 54.3 |
| SL13 | 34.6 | 12.9 | 46.2 | 0.7 | 8056.0 | 3.4 | 29091.0 | 14.7 | 0.3 | 3124.0 | 15.1 | 243.9 | 4.6 | 4.1 | 0.8 | 12.4 | 6.5 | 64.1 |
| SL14 | 41.3 | 12.3 | 32.7 | 0.8 | 15400.0 | 3.9 | 31918.4 | 17.7 | 0.4 | 4092.0 | 24.3 | 253.6 | 6.8 | 4.5 | 0.9 | 13.3 | 6.4 | 85.5 |
| SL15 | 45.9 | 189.3 | 15.0 | 0.7 | 4191.0 | 2.2 | 18012.0 | 20.1 | 0.0 | 4937.0 | 19.4 | 268.5 | 6.3 | 3.6 | 0.3 | 8.0 | 4.5 | 30.0 |
| AX1 | 80.5 | 3.8 | 8.3 | 2.2 | 10400.0 | 7.0 | 25500.0 | 113.0 | 0.7 | 500.0 | 84.0 | 167 | 10.9 | 14.1 | 9.5 | 25.6 | 2.5 | 68.8 |
| AX2 | 89.2 | 4.9 | 8.7 | 1.3 | 10100.0 | 6.0 | 22500.0 | 73.3 | 0.5 | 500.0 | 51.6 | 152 | 8.56 | 8.3 | 5.6 | 26.5 | 2.6 | 54.5 |
| DH1 | 42.9 | 4.1 | 3.6 | 2.4 | 2400.0 | 8.6 | 41100.0 | 99.1 | 1.1 | 700.0 | 82.4 | 216 | 9.91 | 16.7 | 2.5 | 28.2 | 2.4 | 67.3 |
| DH2 | 34.5 | 5.8 | 3.6 | 1.7 | 2200.0 | 7.9 | 36100.0 | 64.7 | 1.0 | 700.0 | 55.1 | 191 | 11.1 | 10.6 | 1.8 | 28.6 | 2.4 | 47.7 |
| HT1 | 9.1 | 2.4 | 52.1 | 0.2 | 4300.0 | 4.9 | 28500.0 | 4.7 | 0.2 | 7600.0 | 4.8 | 359 | 9.1 | 1.7 | 0.4 | 4.8 | 11.4 | 48.9 |
| HT3 | 12.8 | 2.7 | 63.6 | 0.2 | 4900.0 | 7.2 | 25900.0 | 8.0 | 0.2 | 12300.0 | 7.3 | 445 | 9.3 | 2.6 | 0.6 | 6.6 | 6.2 | 45.6 |
| HT4 | 12.7 | 4.1 | 52.5 | 0.3 | 6800.0 | 4.6 | 20900.0 | 7.7 | 0.2 | 19800.0 | 7.3 | 307 | 9.1 | 2.2 | 0.5 | 4.3 | 6.2 | 32.5 |
| HT5 | 11.2 | 3.0 | 51.5 | 0.2 | 5300.0 | 5.4 | 25200.0 | 6.0 | 0.2 | 12100.0 | 5.6 | 337 | 8.8 | 2.2 | 0.4 | 6.3 | 9.1 | 31.2 |
| QL2 | 12.1 | 3.5 | 70.0 | 0.2 | 6510.0 | 2.6 | 27383.0 | 6.3 | 0.1 | 5267.7 | 5.3 | 529.0 | 2.6 | 2.1 | 0.4 | 6.1 | 12.3 | 69.0 |
| QL7 | 17.3 | 5.1 | 60.6 | 0.4 | 6860.0 | 2.3 | 27963.8 | 10.0 | 0.2 | 7345.2 | 10.8 | 503.0 | 2.8 | 3.3 | 0.6 | 6.5 | 11.8 | 53.0 |
| QL10 | 10.6 | 4.0 | 72.2 | 0.2 | 6160.0 | 2.8 | 25806.4 | 5.4 | 0.2 | 5416.1 | 5.7 | 529.0 | 2.5 | 2.1 | 0.4 | 6.2 | 11.7 | 64.0 |
| JQ1 | 12.6 | 3.4 | 57.5 | 0.3 | 6230.0 | 2.4 | 30453.2 | 6.9 | 0.1 | 6677.4 | 6.5 | 507.0 | 2.5 | 2.2 | 0.4 | 7.8 | 10.3 | 50.0 |
| JQ5 | 11.8 | 7.8 | 69.4 | 0.2 | 6930.0 | 2.7 | 26055.3 | 5.3 | 0.1 | 13429.0 | 5.7 | 520.0 | 2.0 | 2.1 | 0.4 | 5.5 | 11.1 | 69.0 |
| JQ6 | 11.2 | 4.2 | 66.9 | 0.3 | 6860.0 | 3.0 | 32527.7 | 6.2 | 0.1 | 6380.6 | 6.0 | 529.0 | 2.9 | 2.0 | 0.4 | 7.7 | 8.6 | 74.0 |
| DG2 | 9.7 | 3.9 | 51.2 | 0.3 | 6510.0 | 2.8 | 24893.6 | 5.2 | 0.1 | 10461.3 | 5.7 | 386.0 | 2.0 | 2.3 | 0.4 | 4.5 | 10.3 | 66.0 |
| DG6 | 14.3 | 3.5 | 51.2 | 0.3 | 7070.0 | 1.8 | 33357.4 | 6.5 | 0.1 | 5935.5 | 6.6 | 472.0 | 2.8 | 2.1 | 0.4 | 9.7 | 10.9 | 49.0 |
| TZ1 | 14.6 | 5.6 | 32.5 | 0.3 | 8610.0 | 3.4 | 29125.5 | 6.9 | 0.2 | 6751.6 | 7.5 | 399.0 | 3.5 | 2.8 | 0.6 | 6.7 | 8.2 | 29.0 |
| TZ3 | 8.3 | 3.4 | 38.8 | 0.4 | 7280.0 | 2.5 | 28627.7 | 5.3 | 0.1 | 11648.4 | 5.5 | 368.0 | 2.5 | 2.3 | 0.4 | 3.8 | 15.2 | 24.0 |
| TZ9 | 10.9 | 3.9 | 36.9 | 0.2 | 5950.0 | 2.7 | 27300.0 | 5.6 | 0.1 | 10832.3 | 6.1 | 351.0 | 2.5 | 2.0 | 0.4 | 6.8 | 11.3 | 41.0 |

3 结语

实验结果和数据分析表明,出土于斯里兰卡曼泰遗址的7枚青花瓷片,其中的4枚(SL9、SL11、SL13、SL14)产自中国景德镇地区。这说明虽然10世纪以后曼泰港不再是“海上陶瓷之路”的重要中转站,但在元代以后,曼泰港依然有来自于中国的海上贸易活动。其余3枚样品产地尚未确定,需要进一步对比更多地区青花样品,特别是伊斯兰地区钴蓝釉陶的数据。本工作表明了利用微量元素和多元统计分析方法,对古陶瓷的产地分析是切实有效的。

4 参考文献

[1] 李国清,梁宝鏊,彭子成. 中世纪“陶瓷之路”上德化瓷及其科技分析[J]. 海上史研究,1999(2):1-14.
[2] 三上次男. 陶瓷之路[M]. 北京:文物出版社,1984:155-156.
[3] 任荣兴. 宋元时期中国瓷器外销述略[J]. 史林,1995(3):42-46.

[4] 贾兴和,董豫,王昌燧,等. 斯里兰卡曼泰(Mantai)遗址出土陶瓷产地的初步分析[J]. 考古与文物,2006(3):76-81.
[5] 杨益民,冯敏,朱剑,等. 宣德官窑青花瓷的面扫描分析[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(8):902-906.
[6] 程琳,冯松林,樊昌生,等. 江西湖田窑明代青花瓷的PIXE研究[J]. 原子能科学技术,2004,38(增刊):111-124.
[7] 彭子成,梁宝鏊,余均岳,等. 微探针型能量色散X荧光光谱技术测定香港古瓷的化学组成及其意义[J]. 文物保护与考古科学,2007,19(1):1-7.
[8] 陈铁梅, Rapp G Jr, 荆志淳,等. 中子活化分析对商时期原始瓷产地的研究[J]. 考古,1997(7):39-52.
[9] 古丽冰,邵宏翔,刘伟. 商代原始瓷样电感耦合等离子体发射光谱分析[J]. 岩矿测试,1999,18(3):201-204.
[10] 陈尧成,郭演仪,张志刚. 历代青花瓷器和青花色料的研究[J]. 硅酸盐学报,1978(4):225-241.
[11] 陈尧成,张福康,张筱薇,等. 唐代青花瓷用钴料来源研究[J]. 中国陶瓷,1995(2):40-44.