

文章编号: 0254 - 5357(2009)02 - 0134 - 05

古代陶范原料配方含有草木灰的化学判断方法

李迎华¹, 杨益民¹, 周卫荣², 董亚巍³, 王昌燧¹, 金普军⁴, 张尚欣¹

(1. 中国科学院研究生院人文学院科技史与科技考古系, 北京 100049; 2. 中国钱币博物馆, 北京 100031;
3. 湖北省鄂州博物馆, 湖北 鄂州 436000; 4. 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 通过模拟试验, 烧制一批添加不同含量草木灰的陶范, 应用其特征元素指标 Ca/Al 、 K/Al 、 Mg/Al 、 P/Al 、 Mn/Al 等 5 对元素含量比值分析古代陶范原料中草木灰的添加情况。模拟陶范成分分析表明, 草木灰添加量越多, Ca/Al 、 K/Al 、 Mg/Al 、 P/Al 、 Mn/Al 等 5 对元素含量比值增加。陶器烧制不需要添加草木灰, 其成分可视为古代陶范的黏土原料成分, 通过统计分析古代陶器和陶范, 可以判断古代陶范含有较多的草木灰。对比不同遗址不同时代的陶器和陶范中 5 对元素含量比值, 可以认为草木灰是古代陶范原料配方的重要组成部分。

关键词: 陶范; 陶器; 草木灰; 化学成分分析

中图分类号: K876.3 **文献标识码:** A

Method for Chemical Discrimination of Plant Ash in Row Materials of Ancient Chinese Pottery-moulds

LI Ying-hua¹, YANG Yi-min¹, ZHOU Wei-rong², DONG Ya-wei³, WANG Chang-sui¹,
JIN Pu-jun⁴, ZHANG Shang-xin¹

(1. Department of Scientific History and Archaeometry, The College of Humanities,
Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
2. China Numismatic Museum, Beijing 100031, China;
3. E'zhou Museum of Hubei province, E'zhou 436000, China;
4. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: By simulation experiments, a set of pottery-moulds were fired, in which distinctive content of plant ash was added to the raw materials. Then the chemical components of pottery-moulds were analyzed to find chemical characters of plant ash added. And the values of Ca/Al , K/Al , Mg/Al , P/Al , Mn/Al were used as chemical characteristic index for the discrimination of plant ash in row materials. Analytical results of components in simulated pottery-moulds showed that when the quantity of plant ash increased, the values of Ca/Al , K/Al , Mg/Al , P/Al , Mn/Al increased. However, the most of the ancient pottery-firing processes don't have the plant ash as raw material and the chemical components could be considered as the clay of the raw material of ancient potteries. Statistical data for the analysis of the ancient potteries and ancient pottery-moulds showed that the plant ash content in the raw materials of ancient pottery-moulds was higher than that in ancient potteries. The comparison of values of Ca/Al , K/Al , Mg/Al , P/Al , Mn/Al between ancient potteries across China and pottery-moulds from different periods and provenances implied that plant ash may be an important constituent of ancient pottery-moulds.

Key words: pottery-mould; pottery receipt; plant ash; chemical component analysis

收稿日期: 2008-07-21; 修订日期: 2008-10-31

基金项目: 中国科学院知识创新方向性项目资助(KJCX3.SYW.N12)

作者简介: 李迎华(1978-), 男, 辽宁盘锦市人, 博士, 主要从事科技考古研究工作。E-mail: liyinghua@ustc.edu。

陶范是我国青铜器铸造的重要基础,它由黏土等原料经高温焙烧而成。陶范的原料配方是陶范研究的重要基础。一般认为,陶范原料由黏土、沙和草木灰配制而成。陶范中加沙可以增加陶范的透气性,提高其承受高温的能力;而添加草木灰则可以降低陶范的蓄热系数,以增强其充型能力。有学者曾根据陶范中植硅体的分析,指出陶范中确实添加了草木灰,且认为有人为添加和无意添加两种可能^[1]。判断陶范制作过程中是否人为添加草木灰,一直是研究古代范铸工艺的难题。根据植硅体分析,判断陶范中是否添加草木灰,需要注意其限制条件。一般来说,700℃以下时,植硅体的形态和物理化学性能通常保持不变,超过900℃后,植硅体将从非晶态向晶态转化,至1050℃时,则基本转为晶态^[2],这时的形貌已失去了鉴别其种属的基础。最近研究指出,春秋以后陶范的焙烧温度大多高于1050℃,有些甚至超过1100℃^[3],由此可知,这些陶范所含植硅体的形态已完全改变,植硅体分析基本失去了种属鉴定的基础。因此,判断陶范(尤其是焙烧过和使用过的陶范)是否曾添加草木灰必须另辟新径。

草木灰是禾木本科植物焚烧后的灰烬,其元素组成与植物体密切相关,含有较多植物体携带的元素,如Ca、K、Mg、P、Mn、Fe、Cu、Zn等。黏土及沙系岩石的风化产物均有各自的特殊组成元素,如黏土的Si、Al含量通常较高,并含有一定量的Ca、Na、K、Fe和Ti等;而沙则基本是由SiO₂组成。陶范在高温焙烧时,植硅体的形态虽发生了质的变化,但其元素组成不会改变。添有草木灰的陶范其Ca、K、Mg、P、Mn等元素的含量一般应高于未添加草木灰的陶范。由此可知,基于添加草木灰对陶范成分的影响,根据陶范的成分分析,原则上可判断陶范原料是否添加过草木灰。

为验证上述方法的可行性,本文预先模拟制备了含有不同比例草木灰的陶范,采用X射线荧光光谱法(XRF)测试其化学组成,筛选与草木灰含量显著相关的特征元素。在此基础上,将通常毋需添加草木灰的陶器,与同一地区、相同朝代出土的陶范作对比分析,以便根据草木灰的特征元素判断这些古代陶范的原料是否添加过草木灰。

1 实验部分

模拟实验在湖北省鄂州市博物馆进行,具体实验步骤如下。

(1) 选料:所选黏土为鄂州当地的地下土,而草木灰由当地稻秆烧成。

(2) 备料:将黏土原料焙干、粉碎,制成颗粒较小的散土备用;将草木灰过筛,所得较细颗粒部分备用。

(3) 制作泥范:分别向样品编号为MN-1、MN-2、MN-3、MN-4的散土中加入不同比例(占总体积)的草木灰0%、25%、33.3%、66.6%,再加入适量的水制成泥范。

(4) 焙烧:将阴干后的泥范放入窑中焙烧20 h左右,即成陶范。

(5) 样品加工:模拟制成的陶范和采集的古代陶范分别切割成边长<5 cm的小方块,供测试用。

(6) 仪器分析:采用XRF法分析古代陶范和模拟制备样品的成分。

(7) 数据分析:用ORIGIN及SPSS软件分析、处理测试数据。

2 结果与讨论

2.1 草木灰对陶范成分的影响

模拟制备的陶范和各地采集的古代陶范与陶器成分分析结果见表1。

将表1所列模拟样品的成分数据用点线图表示(见图1),随着草木灰添加量的增多,陶范中Si、Al、Ti等元素的含量逐渐降低;而Ca、K、Mg、P、Mn等元素的含量则显著增加,其中尤以Ca元素的增加幅度最大;Fe元素含量变化较特殊,为先增加后下降,但变化幅度较小,这可能是草木灰和黏土的Fe元素含量相近,分布又不甚均匀的缘故。

分析模拟制备陶范中添加草木灰后不同元素与Al含量比值的变化趋势,不难发现,大多数元素与Al的含量比值可以清晰地反映添加草木灰对陶范成分的影响(见图2)。大部分草木灰中Al的含量都明显低于黏土的相应含量^[4]。研究指出,对于生物体系而言,Al是“有毒”元素,植硅体的一个作用就是抑制植物对Al的吸收^[2]。由此可见,草木灰中Al的含量低于黏土有着内在原因。需要指出的是,同一种类的草木灰,其各种元素的含量较为确定,当添加至黏土中制成陶范后,通常具有稀释陶范中Al含量的作用。一般来说,添加的草木灰越多,陶范中Al含量的稀释效果越明显,陶范中大多数元素与Al含量的比值将随着草木灰添加量的增多而增大。

表1 模拟制备的陶范和采集的古代陶范与陶器成分分析^①

Table 1 Analytical results of components in simulated pottery-moulds, ancient pottery-moulds and potteries

样品编号		w _B /%										各元素与 Al 含量比					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Ca/Al	K/Al	Mg/Al	P/Al	Mn/Al	
模拟样	MN-1	70.43	16.82	7.13	0.45	2.03	0.98	0.26	1.37	0.23	0.05	0.03	0.12	0.06	0.0137	0.0030	
	MN-2	67.39	16.02	7.81	1.58	3.34	1.12	0.42	1.28	0.49	0.10	0.10	0.21	0.07	0.0306	0.0062	
	MN-3	56.43	12.36	7.85	10.74	5.35	2.50	0.43	1.12	2.23	0.13	0.87	0.43	0.20	0.1804	0.0105	
	MN-4	51.71	10.54	6.69	12.79	9.30	2.52	未检出	0.94	4.16	0.22	1.21	0.88	0.24	0.3947	0.0209	
	HM-11	62.88	12.59	4.93	12.39	3.38	1.81	0.33	0.89	0.31	0.09	0.98	0.27	0.14	0.0246	0.0071	
	HM-3	64.16	12.84	4.71	11.32	3.18	1.72	0.45	0.86	0.30	0.09	0.88	0.25	0.13	0.0234	0.0070	
	HM-2	63.27	13.45	5.03	10.93	3.25	2.15	0.37	0.79	0.38	0.09	0.81	0.24	0.16	0.0283	0.0067	
	HM-13	55.64	17.24	7.73	11.08	3.82	2.90	0.13	0.85	0.18	0.15	0.64	0.22	0.17	0.0104	0.0087	
	HM-15	64.14	12.41	4.54	11.61	3.31	1.87	0.32	0.78	0.39	0.10	0.94	0.27	0.15	0.0314	0.0081	
采集样	KSBNX-3	68.10	11.63	4.17	8.84	3.46	1.46	0.47	0.68	0.82	0.08	0.76	0.30	0.13	0.0705	0.0069	
	KSBNX-6	67.85	12.18	4.28	6.63	4.30	1.58	0.43	0.77	1.59	0.10	0.54	0.35	0.13	0.1305	0.0082	
	DZH-3	61.24	13.33	5.52	12.42	3.52	2.16	0.32	0.85	0.35	0.10	0.93	0.26	0.16	0.0263	0.0075	
	HMBF-2	67.16	13.01	4.22	8.89	3.37	1.41	0.40	0.73	0.33	0.09	0.68	0.26	0.11	0.0254	0.0069	
	HM-8	65.63	11.71	5.00	8.73	4.91	2.08	0.25	0.58	0.57	0.12	0.75	0.42	0.18	0.0487	0.0102	
	YXTF-4	69.95	12.06	3.76	7.21	3.33	1.32	0.40	0.75	0.79	0.05	0.60	0.28	0.11	0.0655	0.0041	
	LHT-1	65.61	12.32	5.29	9.81	3.66	1.40	0.53	0.90	0.29	0.12	0.80	0.30	0.11	0.0235	0.0097	
	M-1	55.37	12.29	6.38	14.49	3.76	3.79	1.25	0.90	0.51	0.16	1.18	0.31	0.31	0.0415	0.0130	
	M-2	55.34	12.33	6.91	11.75	4.73	3.98	2.05	0.91	0.57	0.16	0.95	0.38	0.32	0.0462	0.0130	
	M-3	56.85	14.57	6.21	11.32	3.89	3.94	1.25	1.00	0.45	0.13	0.78	0.27	0.27	0.0309	0.0089	
	M-4	55.04	14.06	6.34	13.26	3.86	4.15	1.30	0.93	0.46	0.13	0.94	0.27	0.30	0.0327	0.0092	
	BM	62.42	12.65	5.09	9.95	3.38	3.38	1.47	0.93	0.42	0.12	0.79	0.27	0.27	0.0332	0.0095	
	L-2	62.81	11.70	5.59	9.83	3.56	2.92	1.81	1.01	0.35	0.12	0.84	0.30	0.25	0.0299	0.0103	
	BB	60.45	14.01	6.06	7.84	4.51	3.30	2.16	0.73	0.48	0.15	0.56	0.32	0.24	0.0343	0.0107	
	汉长安城陶片	61.87	17.14	6.94	5.91	3.69	2.16	0.53	0.92	0.27	0.21	0.34	0.22	0.13	0.0159	0.0123	

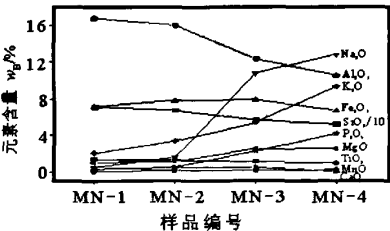


图1 添加草木灰对黏土成分的影响
Fig. 1 Effects of plant ash on chemical components of clay
SiO₂/10 表示 SiO₂ 的含量作图时数值除以 10,其余同图。

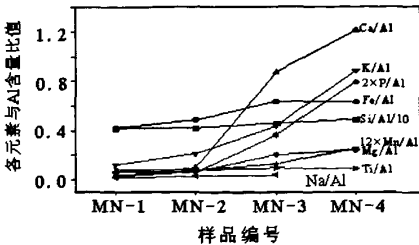


图2 添加草木灰对各元素与铝元素含量比值的影响
Fig. 2 Effects of plant ash on the ratio of chemical element content to Al content

2.2 古代陶器与同产地出土的陶范比较

比较分析陶范的成分,可有效判断陶范中是否加入过草木灰。古代陶范的黏土原料现已难获得,只能以当地出土的陶器为替代品。陶器原料一般选自当地的黏土,通常不需添加草木灰,而陶器和陶范对黏土性能的要求颇为相近,因此,陶器与陶范的黏土原料应基本相同。由此可见,以当地陶器的成分视为古代陶范的黏土原料成分,原则上是可行的。

将西安附近陶器与西汉铸钱陶范作比较,由表2、表3结果可以看出,西汉铸钱陶范的 Ca/Al、K/Al、Mg/Al、P/Al、Mn/Al 等 5 对元素比值,均明显高于西安附近陶器的相应比值,其中 Ca/Al 值高出 8 倍以上。与西汉铸钱陶范同样出土于汉长安城内的陶片(见表 1),上述 5 对比值中,除 Mn/Al 值高于陶范外,其余 4 对比值也明显低于陶范,这与西安附近出土陶器的分析结果基本一致。模拟实验和对比分析的结果一致表明,西汉铸钱陶范的原料与当时当地的制陶黏土原料显著不同,其原料

组分似包含较多的有机质或草木灰;但欲判断这些草木灰是“人为添加”或是“自然带入”,仍需进一步作深入分析。

表 2 西汉铸钱陶范中各元素与 Al 含量比值的统计分析
Table 2 Statistical analysis of the ratio of chemical element content to Al content in pottery-moulds of Xihan Dynasty

项目		元素含量比值				
		Ca/Al	K/Al	Mg/Al	P/Al	Mn/Al
数量	有效项	9	9	9	9	9
	缺项	0	0	0	0	0
最小值		0.5600	0.2600	0.1100	0.0235	0.0075
最大值		1.1800	0.3800	0.3200	0.0462	0.0130
极差		0.6200	0.1200	0.2100	0.0227	0.0055
平均值		0.8629	0.2984	0.2472	0.0332	0.0102
标准方差		0.1693	0.0381	0.0689	0.0071	0.0018

表 3 西安附近陶器中各元素与 Al 含量比值的统计分析
Table 3 Statistical analysis of the ratio of chemical element content to Al content in potteries from Xi'an

项目		元素含量比值				
		Ca/Al	K/Al	Mg/Al	P/Al	Mn/Al
数量	有效项	12	12	12	4	6
	缺项	0	0	0	8	6
最小值		0.0000	0.1700	0.1100	0.0000	0.0052
最大值		0.1800	0.2300	0.2400	0.0116	0.0085
极差		0.1800	0.0700	0.1300	0.0116	0.0034
平均值		0.1071	0.1972	0.1518	0.0029	0.0066
标准方差		0.0510	0.0185	0.0433	0.0058	0.0015

2.3 不同遗址不同时代陶器与陶范的比较

陶器,尤其是早期陶器其原料为就地取土或选土,而一般黏土都或多或少含有有机质,此种情况应视为自然带入。显然,不论“人为添加”或是“自然带入”,高温焙烧后,有机质与草木灰对黏土成分的影响均应大致相近。当自然带入的有机质无法满足产品性能的要求时,则应以人为添加方式补充。人为添有草木灰的陶范,其草木灰特征元素的含量整体上高于陶土的相应含量。

为验证这一推论,选取不同遗址不同时代的陶器和陶范,对其成分分析数据进行统计。这次选用的陶器样品共 231 枚,分布于全国 26 个省的不同地区^[4];陶范样品共 19 枚,分别选自 4 个遗址约 5 个时期。

表 4 不同遗址不同时代陶器成分分析结果表明,陶器的 Ca/Al、K/Al、Mg/Al、P/Al、Mn/Al 等 5

对元素比值除 K/Al 外,其他 4 对比值的分布范围十分宽泛,且它们的平均值多明显大于中值,这一结果反映陶器成分数据的分布较为离散。

表 4 不同遗址不同时代陶器中各元素与 Al 含量比值的统计分析

Table 4 Statistical analysis of the ratio of chemical element content to Al content in potteries from sites in China

项目		元素含量比值				
		Ca/Al	K/Al	Mg/Al	P/Al	Mn/Al
数量	有效项	217	217	217	143	171
	缺项	14	14	14	88	60
平均值		0.1362	0.1370	0.1740	0.0873	0.0050
中值		0.0794	0.1366	0.0784	0.0290	0.0034
极差		1.7200	0.2900	6.5100	0.7016	0.0437
最小值		0.0000	0.0100	0.0000	0.0000	0.0000
最大值		1.7200	0.3000	6.5100	0.7016	0.0437
75		0.1372	0.1809	0.1295	0.1405	0.0066
百分位数 85		0.1811	0.1928	0.1605	0.2146	0.0079
95		0.5383	0.2212	0.2323	0.3110	0.0154

表 1 和表 5 不同遗址不同时代陶范分析结果表明,陶范的 Ca/Al、K/Al、Mg/Al、P/Al、Mn/Al 等 5 对比值都较为接近,且它们的平均值与中值相当,反映陶范成分数据的分布较为集中。一般来说,同一遗址同一时期的不同陶范,它们的成分比较接近,因此若选用少数陶范,应能反映其所属时期及遗址陶范的共同特征。

表 5 不同遗址不同时代陶范中各元素与 Al 含量比值的统计分析

Table 5 Statistical analysis of the ratio of chemical element content to Al content in pottery-moulds from sites in China

项目		元素含量比值				
		Ca/Al	K/Al	Mg/Al	P/Al	Mn/Al
数量	有效项	19	19	19	19	19
	缺项	0	0	0	0	0
平均值		0.8079	0.2916	0.1916	0.0399	0.0087
中值		0.8000	0.2700	0.1600	0.0314	0.0087
极差		0.6400	0.2000	0.2100	0.1201	0.0089
最小值		0.5400	0.2200	0.1100	0.0104	0.0041
最大值		1.1800	0.4200	0.3200	0.1305	0.0130
25		0.6800	0.2600	0.1300	0.0254	0.0070
百分位数 50		0.8000	0.2700	0.1600	0.0314	0.0087
75		0.9400	0.3100	0.2700	0.0462	0.0102

一般来说,离散性强的陶器样品,其中值较之平均值更能代表全体数据。比较陶范与陶器的数据时,均以它们的中值为依据。结果显示,陶范各对比值的中值多数高于陶器的相应比值,只有不到7%的陶器样品其Ca/Al比值高于陶范对应的中值;而K/Al比值高于陶范对应的中值的仅有一个样品,为整个参比陶器的0.5%;其余3对比值,高于陶范对应中值的陶器比例依次为:Mg/Al 13.8%,P/Al 3.5%,Mn/Al 10.5%。需要特别指出的是,少数陶器的黏土组分颇为特殊,其Ca、K或Mg等元素的含量较高,致使这些元素与Al元素含量的比值高于陶范的相应比值。尽管如此,在231个陶器样品中,仍未发现Ca/Al、K/Al、Mg/Al比值均高于陶范的样品。显然,陶范原料的有机质组分远高于普通烧制陶器黏土。据此推断,陶范原料中的有机质(或草木灰)为人为添加的结果。而多个遗址不同时期的陶范均具有这一特征,表明在陶范原料中,人为添加草木灰应是普遍现象,即草木灰应是陶范原料的重要组分。

3 结语

(1) 我国地域辽阔,南北土质差别较大,这在很大程度上影响到陶范的原料配方。显然,陶范原料配方的探讨与古代青铜器铸造技术的发展史密不可分。虽然植硅体分析可在一定条件下揭示陶范原料组成的相关信息,但当陶范的焙烧温度高于900℃,尤其是高于1050℃时,由于植硅体形态特征的失却,从而限制了这一方法的有效应用。模拟

制备添加不同比例草木灰的陶范,分析其成分特征,结果表明,草木灰对黏土中Ca、K、Mg、P、Mn等5种元素的含量产生较大的影响;陶范中大多数元素与Al的含量比值,将随着草木灰含量的增加而增加。因此,根据这些比值分析陶范的成分,可望判断其原料是否添加过草木灰。

(2) 将汉代铸钱陶范与其产地相近的陶器相比较,发现陶范的Ca/Al、K/Al、Mg/Al、P/Al、Mn/Al等5对比值,明显高于陶器的相应比值,这一结果表明,汉代铸钱遗址出土陶范的原料曾添加过草木灰或其他有机组分。多个遗址不同时代出土的陶器与陶范进行比较分析,发现同样具有上述规律。由此可见,草木灰是陶范原料的重要组分。

(3) 制作陶范和陶器的黏土基本上都要经历淘洗、精炼和陈腐等工艺,其成分与原生土已经大不相同。因此当判断古代陶范原料是否含有草木灰时,选择产地相近的陶器作为参比依据,比选用原生土更为可靠。

4 参考文献

- [1] 谭德睿. 商周青铜器陶范处理技术的研究[J]. 自然科学史研究, 1986, 5(4): 346-360.
- [2] 王永吉, 吕厚远. 植物硅酸体研究及应用[M]. 北京: 海洋出版社, 1993: 4, 16.
- [3] 施继龙, 董亚巍, 周卫荣, 戴志强, 王昌燧. 萧梁钱范烧成温度的测试分析[J]. 文物保护与考古科学, 2005(3): 7-11.
- [4] 李家治. 中国科学技术史——陶瓷卷[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 20-23, 3-41, 56-59, 100-102.