

红绿彩瓷化妆土的线扫描分析

杨益民¹ 汪丽华¹ 朱 剑¹ 王昌燧¹ 阎 焰²
陈栋梁³ 何 伟³ 黄宇营³ 华 巍³ 徐 伟³

1(中国科学院研究生院科技史与科技考古系 北京 100049)

2(中国文物保护基金会耶迦文物研究中心 北京 100007)

3(中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要 采用同步辐射 X 射线荧光分析方法(SRXRF),对宋金时期红绿彩瓷的断面进行线扫描分析,发现在釉和化妆土以及化妆土和胎的交界处,均存在明显的过渡层。不同元素在两个过渡层的变化规律不完全一致,与釉、化妆土及胎的原料密切相关,据此可判断瓷器是否施加过化妆土。化妆土中 Fe、Ti 含量明显低于胎,有利于提高瓷釉的白度和质量。结合岩相分析发现化妆土中富含云母类矿物,这将加强白色反射效果。该类化妆土在已往的白瓷化妆土中均未见报道,值得进一步研究。

关键词 SRXRF, 红绿彩瓷, 化妆土, 线扫描分析

中图分类号 K876.3

红绿彩瓷是一种低温釉上彩绘瓷器,系在白地瓷、白地黑花瓷或黑釉瓷、柿釉瓷上,以红、绿、黄釉彩等勾画或填涂出纹饰,再次入窑低温烧成。这一工艺上承汉代以降历代低温绿釉和黄釉制作技术,于宋金时期创烧于中国北方。它的发明,直接影响到后世五彩、斗彩、粉彩乃至珐琅彩的创制。红绿彩瓷在中国彩瓷发展史上有承上启下作用,历来受到古陶瓷专家的关注,早在上世纪初,就有不少学者对其进行探讨。近些年来,随着红绿彩瓷器的大量发现,系统研究红绿彩瓷的专著和论文相继发表^[1-6],为红绿彩瓷器的科技研究提供了良好的条件。

已有研究指出,为提高瓷器的外观白度,突出红绿彩瓷的彩色效果,胎、釉间往往施有化妆土。然而,体视显微镜下观察,有些样品可直接看到化妆土层,有些则仅能在岩相薄片上,采用偏光观察方可识别化妆土层。这一现象与巩窑的早期白瓷类似。采用能量色散 X 射线荧光(EDXRF)的线扫描方法,曾有效地揭示了巩窑早期白瓷化妆土层的信息^[7],而同步辐射光源具有强度高、准直性好、能谱广且连续等优点,同步辐射 X 射线荧光方法(SRXRF)的灵敏度和空间分辨率优于常规 X 射线荧光法。因此,本文尝试用 SRXRF 的线扫描法研究

红绿彩瓷化妆土与胎釉之间的关系,并结合岩相分析探讨样品瓷釉呈色的影响因素。

1 材料与方法

1.1 样品外观描述

样品 1(hnxx)是在河南新乡采集的瓷碗残片。根据胎釉彩特征及出土时的伴出物,判断其烧造年代为 12 世纪中期。样品釉表面呈白色,断面观察釉部分呈无色透明,上有红、绿彩图案。胎色土黄,胎质不甚细腻,肉眼可见小气孔。胎釉之间施化妆土,局部化妆土表面无釉。体视显微镜下观察,化妆土层十分醒目(图 1a)。偏光显微镜下,胎中有石英、云母等矿物颗粒,化妆土中含有大量云母矿物(图 1b)。分析测试部位选于碗底器壁与碗足的交界处。

样品 2(hnay)是在河南安阳采集的瓷碗残片,同上确定其烧造年代为 12 世纪晚期。样品釉表面呈白色,断面观察釉部分呈无色透明,上有红、绿、黄彩。胎质较粗,外壁施釉但未达底部。体视显微镜下,很难分清化妆土层和釉层,但在偏光显微镜下,绿彩、釉、化妆土和胎的层次十分清晰(图 1c),胎中有石英、云母等矿物,化妆土中含大量云母矿物(图 1d),釉和化妆土的交界处有一析晶层。分析测试部位选在该瓷片的无绿彩处。

中国科学院研究生院人才基金、中国科学院研究生院院长基金项目(O65001L)、国家文物局文物保护科学和技术研究课题(20070116)和中国科学院知识创新方向性项目(KJCX3.SYW.N12)资助

第一作者:杨益民,男,1977 年出生,2005 年于中国科学技术大学科技史与科技考古系获博士学位,研究方向为古陶瓷和残留物分析,副教授
通讯作者:王昌燧

收稿日期:2007-09-10,修回日期:2008-05-12

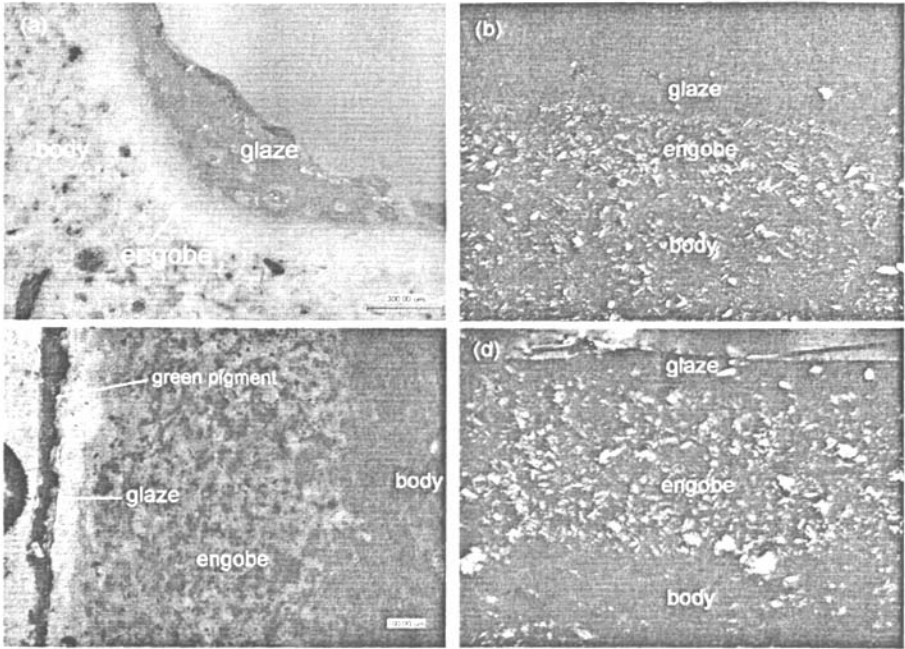


图1 红绿彩瓷样品的显微镜照片(a) 样品 hnxx, 体视显微镜, (b) hnxx 样品剖面, 岩相显微镜($\times 200$), (c) hnay 样品, 偏光显微镜, (d) hnay 样品剖面, 岩相显微镜($\times 200$)

Fig.1 Microscopic images of the porcelain samples, (a) Sample hnxx under normal light, (b) Sample hnxx under cross-polarized light ($\times 200$), (c) Sample hnay under polarized light, and (d) Sample hnay under cross-polarized light ($\times 200$)

1.2 实验装置

实验在北京同步辐射装置(BSRF)的微束 X 射线荧光实验站完成。电子束能量为 2.5 GeV, 流强最高达 120mA。该实验站详细介绍见文献[8], 主要由束流强度监测用电离室系统、狭缝及激光对准光路系统、四维精密样品移动台以及步进马达驱动系统、体视显微镜及电视观测系统、Si(Li)谱仪系统等组成。测试时, 探测器探测方向与样品检测面成 45° 角, 与入射光束成 90° 角, 探测器铍窗到样品的距离为 80 mm, 收谱和谱分析软件为 AXIL, 收谱时间为 100 s。

1.3 样品制备

根据残片形状选择测试断面, 用研磨机磨平, 在抛光机上用 Cr_2O_3 抛光粉抛光, 在酒精溶液中超声清洗, 即可用于测试。

1.4 实验测试

先测试 13 个陶瓷标样, 用 AXIL 软件解谱, 计算出各元素分析线谱峰面积, 即分析线强(I)。根据已知浓度(C), 通过最小二乘法, 得到 C-I 校正曲线。制备样品测试的步进距离(从釉开始)控制为

0.02 mm/步, 到进入瓷胎为止。光斑直径 0.02 mm, 可视为连续扫描。每个样品扫描两条线, 扫描长度为 0.4~0.6 mm。对测得的数据用 AXIL 谱分析软件得到分析线的强度, 再由上述 C-I 校正曲线获得各点的元素含量。主要分析元素校正曲线的相关系数见表 1。

表 1 主要分析元素校正曲线的相关系数 R

Table 1 Correlation coefficient of correctional curves					
元素	Fe_2O_3	K_2O	CaO	TiO_2	Mn
R	0.9076	0.9789	0.9372	0.9595	0.9903

2 结果及讨论

1) 样品在空气中测试, 原子序数在 15 以下的元素的特征 X 射线被空气和 Si(Li)探测器铍窗大量吸收, 通常无法检测。样品被检测到的元素主要有: K、Ca、Ti、Cr、Ni、Mn、Fe、Cu、Zn、Rb、Sr、Y、Zr、Pb、As 等 15 种元素。分析发现, 从釉经化妆土至胎, Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Y、Zr 等元素的含量变化无明显规律, 而元素 As 的 $\text{K}\alpha$ 线和元素 Pb 的 $\text{L}\alpha$ 线重叠, 元素 Cr 又难免受到 Cr_2O_3 抛光粉的影响, 因此, 对这些元素不作讨论。这样, 可讨论的元素仅为 Fe、K、Mn、Ca、Ti 等 5 种。图 2

和图 3 分别为样品 hnxx 和 hnay 从釉(左)经化妆土至胎(右)的线扫描分析图。

2) 不难看出，在线扫描分析图上，样品 hnxx 和 hnay 中，Fe 的分布趋势类似——釉中元素 Fe 的含量均略高于化妆土，且在化妆土中保持相对稳定，之后大幅度上升，而进入瓷胎后又略有降低或基本保持稳定。釉和化妆土中 Ti 含量较低，胎中 Ti 含量明显增多。Ca 和 Mn 在釉中含量较高，在化妆土

和胎中含量无明显变化。元素 K 在 hnay 样品中变化情况是釉中含量高，化妆土和胎中较低，而在 hnxx 样品中是由低到高再逐渐降低。

由各元素的线扫描图还可发现，元素不同，扩散距离也不同，且同一元素在不同交界处扩散能力亦有所差异，这与釉层厚度以及交界处元素浓度差有关。首先，釉层厚度与扩散距离成正比，即釉厚则扩散距离远。在 hnxx 和 hnay 样品 Ca、Ti 元素的

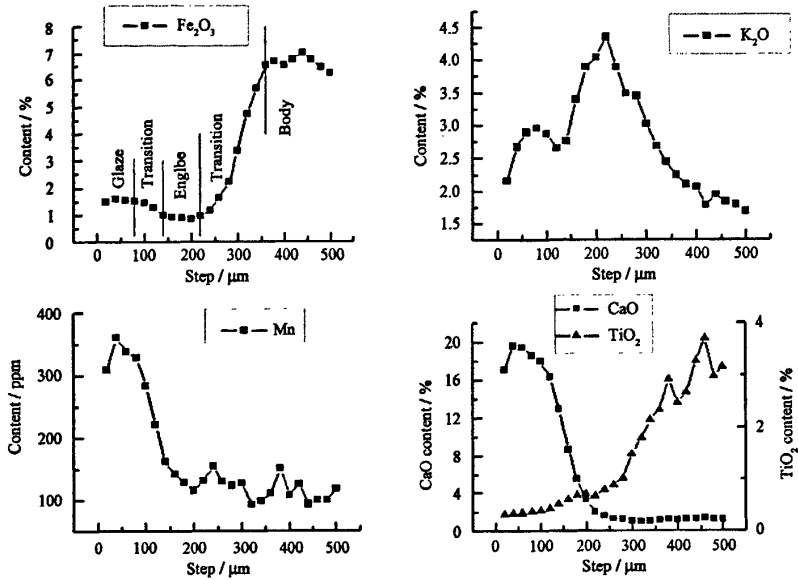


图 2 hnxx 样品线扫描分析图
Fig.2 Line scanning analysis of elements in Sample hnxx

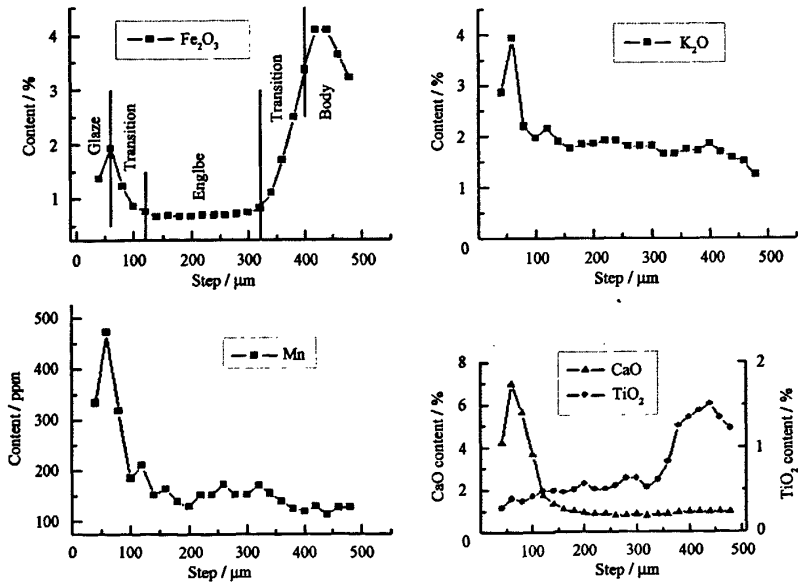


图 3 hnay 各元素线扫描分析图
Fig.3 Line scanning analysis of elements in Sample hnay

线扫描图上,前者釉层较厚,扩散距离远。其次,元素在浓度差异大时扩散距离较远。在 Fe 元素线扫描图上,在胎和化妆土过渡区域的扩散距离远大于釉与化妆土交界处。因此,元素不同,含量发生变化的起始点和终止点亦不完全一致。

3) 由于釉、化妆土和胎的原料配方存在差异,在陶瓷烧制过程中,元素会从浓度高处向浓度低处扩散。根据元素的线扫描结果,可将这些元素划分为四类。第一类:化妆土中含量较低,釉中较高,而胎中含量极高,如 Fe,其含量在釉到化妆土、化妆土到胎的过渡区域中有明显变化。第二类:釉中含量较高,化妆土和胎内的含量较低,即元素含量只在釉与化妆土的过渡区域内有明显变化,如 Ca、Mn 以及 hnay 样品的 K。釉中 Mn 的含量远高于胎和化妆土,或许与釉料中添加草木灰有关。第三类:胎内含量较高,而釉和化妆土中的含量较低,即元素含量仅在化妆土与胎的过渡区域中发生明显变化,如 Ti。这种情况可与第二类元素的线扫描图结合起来,用来判断化妆土层。第四类:化妆土中含量高,而釉和胎内含量低,如 hnxx 样品中的 K,该现象与 hnay 样品和巩窑唐代早期白瓷的 K 元素线扫描分析图差异较大^[7],反映了化妆土的配方有所不同。

综合各元素的变化情况,不难判断,样品 hnxx 的第 1~4、4~7、7~11、11~18、18~25 点之间依次对应釉、釉-化妆土过渡区域、化妆土、化妆土-胎过渡区域和胎(如图 2 的 Fe 线扫描)。样品 hnay 的第 1~2、2~5、5~15、15~19、19~23 点之间依次对应釉、釉-化妆土过渡区域、化妆土、化妆土-胎过渡区域以及胎(如图 3 的 Fe 线扫描)。

4) 综观各元素的线扫描变化图,若瓷胎表面未施加化妆土,瓷釉在形成玻璃态的同时向瓷胎中渗透,仅形成一个过渡区域^[9-11];若施加化妆土,其从釉至胎的线扫描图上,将出现两个过渡区域,即在釉和化妆土以及化妆土和胎之间存在两个过渡层,在铁元素的变化图上该现象尤其明显。根据这一特征,可明确判断古代瓷器是否施有化妆土。

5) 一般认为,铁和钛的含量是影响瓷器白度的主要因素。在线扫描变化图上,hnxx 样品胎中铁和钛的含量分别为 6.5%和 3%左右,而化妆土中这两种元素的含量为 1%;hnay 样品胎中,铁和钛的含量分别平均为 3.5%和 1.5%,化妆土中含量分别为 0.75%和 0.5%。由于化妆土中致色元素含量的显著降低,从而有效地改善了瓷器外观颜色。

同时,岩相分析表明两个样品的化妆土中均含有大量云母类矿物,即钾、铝、镁、铁、锂等层状

结构铝硅酸盐,常见的有白云母、黑云母、金云母以及锂云母。其中白云母在古代曾被单独用做壁画的白色颜料^[12],窑工们可能从中得到启发,有意选择富含云母类矿物粘土,提高入射光的反射效果,从而在降低铁钛含量的基础上进一步提高瓷釉的白度。这种富含云母的化妆土在相关研究中未见报道^[7,13,14],值得今后进一步研究。

3 结论

1) 从釉经化妆土至胎的路径上,Fe 元素在两个交界处均发生变化,Ca、Mn 元素仅在釉和化妆土的过渡区域有明显变化,而 Ti 元素只在化妆土和胎的过渡区域产生明显变化。根据从釉至胎线扫描图出现过渡区域的情况,可明确判断瓷器是否施加过化妆土。

2) 釉中 Mn 元素的含量甚高,似与釉料中添加草木灰相关。

3) 化妆土中铁和钛的含量明显低于胎,表明化妆土可以有效掩盖瓷胎的颜色,起到“增白”作用。结合岩相分析,首次在白瓷中发现富含云母类矿物的化妆土,这有利于提高瓷釉白度,值得今后进一步探讨其工艺。

参考文献

- 1 秦大树,马忠理. 文物, 1997, (10): 48-63
QIN Dashu, MA Zhongli. Cultural Relics, 1997, (10): 48-63
- 2 望野. 天边的彩虹——中国 10-13 世纪釉上多色彩绘陶瓷研究. 大象出版社, 上海书店出版社, 2005
WANG Ye. Rainbow on the Horizon - Research on Chinese Ancient Painted Porcelains with Multi-overglaze Colors from 10-13th Century. Daxiang Press, Shanghai Bookstore Publishing House, 2005
- 3 望野. 文物, 2006, (2): 54-91
WANG Ye. Cultural Relics, 2006, (02): 54-91
- 4 江建新. 南方文物, 2003, (4): 83-90
JIANG Jianxin. Relics From South, 2003, (4): 83-90
- 5 张志刚, 李家治, 孟耀虎, 等. 古陶瓷科学技术 3, 1999 年国际讨论会论文集 (ISAC'99). 郭景坤主编. 上海科学技术文献出版社, 1999.152-158
ZHANG Zhigang, LI Jiazhi, MENG Yaohu, et al. International Symposium on Ancient Ceramics -3(ISAC'99). Chief Editor, Guo Jingkun. Shanghai Science & Technology Literature Press, 1999.152-158
- 6 张福康. 古陶瓷科学技术 3, 1999 年国际讨论会论文集 (ISAC'99), 郭景坤主编. 上海科学技术文献出版社,

- 1999.190-193
ZHANG Fukang. International Symposium on Ancient Ceramics -3(ISAC'99). Chief Editor, Guo Jingkun. Shanghai Science and Technology Literature Press, 1999.190-193
- 7 凌雪, 毛振伟, 冯敏, 等. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(7): 1145-11150
LING Xue, MAO Zhenwei, FENG Min, *et al.* Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(7): 1145-1150
- 8 吴应荣, 巢志瑜, 潘巨祥, 等. 高能物理与核物理, 1997, 21(5): 475-480
WU Yingrong, CHAO Zhiyu, PAN Juxiang, *et al.* High Energy Physics and Nuclear Physics, 1997, 21(5): 475-480
- 9 朱剑, 毛振伟, 杨益民, 等. 核技术, 2002, 25(10): 853-858
ZHU Jian, MAO Zhenwei, YANG Yimin, *et al.* Nucl Tech, 2002, 25(10): 853-858
- 10 梁宝鑫, 毛振伟, 李德卉, 等. 中国科学(B 辑), 2003, 33(4): 340-346
LIANG Baoli, MAO Zhenwei, LI Dehui, *et al.* Science in China (Series B), 2003, 33(4): 340-346
- 11 朱守梅, 毛振伟, 冯敏, 等. 核技术, 2004, 27(12): 953-957
ZHU Shoumei, MAO Zhenwei, FENG Min, *et al.* Nucl Tech, 2004, 27(12): 953-957
- 12 胡之德, 马清林, 李最雄, 等. 中国文物分析鉴别与科学保护. 科学出版社, 2002. 217
HU Zhide, MA Qinglin, LI Zuixiong, *et al.* Analysis, Identification and Scientific Protection of Heritage in China. Science Press. 2002. 217
- 13 郭演仪, 陈士萍, 钱伟君, 等. 古陶瓷科学技术 3, 1999 年国际讨论会论文集(ISAC'99). 郭景坤主编. 上海科学技术文献出版社, 1999.75-82
GUO Yanyi, CHEN Shiping, QIAN Weijun, *et al.* International Symposium on Ancient Ceramics -3(ISAC'99). Chief Editor, Guo Jingkun. Shanghai Science and Technology Literature Press, 1999.75-82
- 14 朱铁权, 王昌燧, 毛振伟, 等. 中国陶瓷, 2006, 42(3): 44-46
ZHU Tiequan, WANG Changsui, MAO Zhenwei, *et al.* Chinese Ceramics, 2006, 42(3): 44-46

Line scan micro XRF analysis of engobe of whiteware painted with red, green and yellow patterns

YANG Yimin¹ WANG Lihua¹ ZHU Jian¹ WANG Changsui¹ YAN Yan² CHEN Dongliang³
HE Wei³ HUANG Yuying³ HUA Wei³ XU Wei³

1 (Department of Scientific History and Archaeometry, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

2 (Naga Center of Cultural Relics Research, China Culture Relics Protection Foundation, Beijing 100007)

3 (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Whiteware painted with red, green and yellow patterns play an important role in China's development in glaze decoration. In this paper, cross-sections of the porcelain samples were scanned from glaze to body by synchrotron radiation and element contents of the samples were analyzed by SRXRF. The results revealed a transition between the glaze and engobe, and the engobe and body. In the transition area, elemental content changes were related to the raw material to form the glaze, engobe and body, and diffusing ability of the elements depended on thickness of the glaze and the elemental contents of each layer. The engobe had lower Fe and Ti concentrations than the body, hence improving the whiteness and quality of the porcelain. According to petrography, engobe was rich in mica minerals, leading to enhanced reflection effect of the white porcelain. This has not been reported before and further studies are underway.

Key words SRXRF, Whiteware painted with red, green and yellow patterns, Engobe, Line scan analysis

CLC K876.3