

文章编号 : 0254 - 5357( 2007 ) 05 - 0381 - 04

# 不同窑口古瓷断面能量色散 X 射线荧光光谱线扫描分析

朱铁权<sup>1</sup>, 王昌燧<sup>2</sup>, 毛振伟<sup>3</sup>, 袁传勋<sup>4</sup>, 徐靖<sup>4</sup>, 姚政权<sup>4</sup>

( 1. 中山大学人类学系, 广东 广州 510275 ; 2. 中国科学院研究生院科技史与科技考古系, 北京 100039 ; 3. 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽 合肥 230026 ;  
4. 安徽省文物考古研究所, 安徽 合肥 230061 )

**摘要 :** 利用能量色散 X 射线扫描分析技术, 同时借助体视显微镜、偏光显微镜等分析手段, 对我国古代邢窑、巩窑和宜阳窑三个窑口具有典型化妆土、中间层、析晶层的 5 块瓷器样品进行了分析测试, 结果表明, 化妆土、中间层、析晶层的显微形貌、化学元素组成及其分布模式, 都具有各自的特征, 此结果可为三者之间的区分及其形成机理的研究提供一定的依据。

**关键词 :** 化妆土 ; 中间层 ; 析晶层 ; 线扫描

中图分类号 : O657.34 ; K876.3 文献标识码 : A

## Linear Scanning Analysis on the Cross-section of Chinese Ancient Porcelains from Different Kiln by Energy-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

ZHU Tie-quan<sup>1</sup>, WANG Chang-sui<sup>2</sup>, MAO Zhen-wei<sup>3</sup>,  
YUAN Chuan-xun<sup>4</sup>, XU Jing<sup>4</sup>, YAO Zheng-quan<sup>4</sup>

( 1. Anthropology Department, Sun Yan-Sen University, Guangzhou 510275, China ;  
2. Department of Scientific History and Archaeology, Graduate College of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China ; 3. Department of Scientific History and Archaeology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China ;  
4. Anhui Provincial Cultural Relics and Archaeological Institute, Hefei 230061, China )

**Abstract :** Using the technique of line-scanning of EDXRF and by means of microanalysis and petrographical analysis, five pieces of Chinese ancient porcelain fragments from Xing, Gong and Yiyang kilns respectively with the typical mask clay, middle layer and crystalline layer were analyzed. The analytical results indicate that all the mask clay, middle layer, and crystalline layer have their own characteristics, either in the micro-morphology or in their chemical composition and the distribution mode of the chemical elements, which could offer an index in the discrimination and the formation mechanism research.

**Key words :** mask clay ; middle layer ; crystalline layer ; line scanning

邢窑和巩窑是我国北方烧制白瓷的两大著名窑系。邢窑窑址位于河北临城县与内丘县接壤的地带, 巩窑则位于河南巩县黄河两岸的小黄冶村、铁匠庐村、白合乡一带。两大窑系均有烧制粗白瓷与

精细白瓷历史, 粗白瓷多施化妆土, 而精细白瓷在胎釉之间大多有析晶层的存在<sup>[1]</sup>。宜阳窑位于我国河南省的宜阳县, 是古代耀州窑系的代表性窑场之一, 烧制的瓷器品种丰富多样, 以烧青釉为主, 兼烧

收稿日期 : 2006-10-13 ; 修订日期 : 2006-11-17

基金项目 : 国家自然科学基金项目资助 ( 19975046 ) ; 中国科学院创新工程项目资助 ( KJ CX - No. 4 ) ; 教育部“ 985 工程 ” 项目资助 ( 985 - 2 - 201 )

作者简介 : 朱铁权 ( 1978 - ) 男, 陕西蒲城人, 博士, 研究方向为陶瓷考古。E-mail : zhutie@mail.ustc.edu.cn.

白瓷、黑瓷及白釉黑花等品种。其中,青瓷的胎釉之间,有一白色的薄层,被称为“中间层”<sup>[2]</sup>。化妆土、中间层、析晶层一般处于胎釉之间,三者无论在外观颜色、还是质感上,都有许多相似之处。这种特征无疑增加了考古工作者在瓷器鉴别与分类中的困难。

近些年来,一些科技工作者利用微区元素分析的方法,如电子探针(EPMA)、能量色散X射线荧光探针(EDXRF)等,对我国北方巩窑、磁州窑、八义窑等瓷器化妆土进行了一系列的分析测试,并且得出这些化妆土均具有高铝低硅、低铁的特征<sup>[3-5]</sup>;同时也有专家利用EDXRF对汝瓷中间层进行了分析,发现中间层具有低铁、高钾的特征<sup>[6]</sup>。然而,不同窑口的化妆土可能采用不同的原料或配方,中间层、析晶层的化学组成亦会因其形成机理的不同而改变。因此邢窑、巩窑、宜阳窑典型样品的分析研究,特别是成分测试,可为它们的区分及其机理研究提供一定的依据。

本文对我国邢窑、巩窑、宜阳窑具有典型化妆土、中间层、析晶层的样品断面进行了EDXRF线扫描分析,同时借助显微分析,对三者微观形貌特征、化学元素含量及其分布模式作了较为深入的讨论。

## 1 实验部分

### 1.1 样品来源及显微特征

本次试验的样品分别由河南省考古所、河北省邢台市文物管理研究所提供,利用体视显微镜与偏光显微镜对样品的显微形貌进行观察,样品的显微特征及考古信息列于表1。

表1 样品的考古背景及显微特征

Table 1 The archaeological information of the samples and their micro-characteristics

编号	窑口	时代	显微特征
GY-1 (粗白瓷)	河南 巩窑	唐代 早期	体视显微镜下,化妆土洁白细腻,厚度在0.3~0.4 mm,偏光显微镜下,化妆土中的深色以及未熔晶体颗粒较少
GY-13 (细白瓷)	河南 巩窑	唐代 早期	体视显微镜下,析晶层较为致密、透明,厚度在50~60 μm,偏光显微镜下,析晶层中晶体细密,多以板柱状,靠近釉处呈毛发状
YYQ-1 (青瓷)	河南 宜阳窑	宋代	体视显微镜下,中间层颜色较淡,厚度在0.1~0.2 mm,偏光显微镜下,看不到胎釉的界限
HTX-4 (粗白瓷)	河北 邢窑	隋代	体视显微镜下,化妆土洁白细腻,厚度在0.3~0.4 mm,偏光显微镜下,化妆土中的深色以及未熔晶体颗粒较少
X-1 (细白瓷)	河北 邢窑	隋代	体视显微镜下,析晶层较为致密、透明,厚度在50~80 μm,偏光显微镜下,析晶层中晶体粗大,多以板柱状,靠近釉处呈毛发状

### 1.2 仪器及测试条件

实验在安徽省考古所完成,仪器为美国EDAX International Inc.的EAGLE-II μ型能量色散型X射线探针。侧窗铑靶40 W X光管下照射式、掠射角65°,毛细管光学系统聚焦,照射在样品上的光斑直径( $d$ )为40 μm,样品受激产生的X射线荧光以60°出射角射出,经狭缝被Si(Li)探测器记录下来。采用Al-Cu合金的Al K $\alpha$ 和Cu K $\alpha$ 峰来标定能量刻度。样品室内样品架最大移动距离:左右方向X为105.00 mm,前后方向Y为94.00 mm,上下方向Z为95.00 mm。最小移动距离为0.01 mm。光学显微镜放大倍数为10倍、100倍和500倍,即先在10倍条件下,移动Z标,粗调焦距,然后在500倍条件下,移动Z标再次调节焦距,调到差不多时,改用自动聚焦。

实验测试条件为:X光管管压40 kV,管流600 μA,死时间约30%。每个样品的扫描长度在0.31~0.94 mm,共32点,点与点之间部分重叠,进行连续扫描,每点测量时间为5 s,真空光路,VISION 32收谱和谱分析软件。

### 1.3 样品制备及测试

用水将样品上附着的脏物洗掉,晾干后用切磨机将一侧断面磨平,然后在酒精中用超声波清洗干净。用一个自制的样品夹将样品固定,并将磨平的被测剖面水平放置于样品架上,抽真空,调焦距,加X光管电压、电流,进行定性检测,确定检测元素,然后用Linescan程序,按上述测试条件从釉到胎进行线扫描分析。分析结束后,仪器自动采用无标样程序计算出每一个测试点被检测元素的含量,然后显示出所有被测元素含量的变化图。用Screen capture程序复制到计算机中保存,再将每一点分析元素分析线的强度和浓度复制到Excel中。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品内部的显微结构特征

如图1所示,在显微镜结构上,化妆土最厚(0.3~0.4 mm),中间层次之(0.1~0.2 mm),析晶层最薄(50~80 μm),偏光显微镜下,化妆土与析晶层有着明显的形貌特征,而中间层为玻璃态物质,与胎釉区分不是很明显。

化妆土是一种颗粒细小、杂质含量较少的黏土,是窑工有意识施加于瓷胎之上,以填补胎面的凹凸不平,同时掩盖深色瓷胎对釉色的影响<sup>[7]</sup>。偏光显微镜下,化妆土颗粒细小、杂质及未熔的碎屑较少,

暗示其原料经历了精细的粉碎、去杂、陈腐、炼泥等处理。胎釉中间层是瓷器在高温烧制过程中,胎和釉结合时发生物化反应的结果。具体地讲,高温下熔融状态下的釉逐步深入胎中,并以玻璃态的形式存在胎的表面,形成致密一层,但因中间层多为玻璃态的物质<sup>[6]</sup>,所以偏光显微镜下没有特殊的形貌。显微镜下析晶层中晶体多以板状为主,靠近釉处呈毛发状,同时邢窑白瓷的析晶层发育较为粗大,而巩窑的样品发育较为细小。这种差异主要与胎釉的化学组成、烧制温度、升降温时间等因素有关。

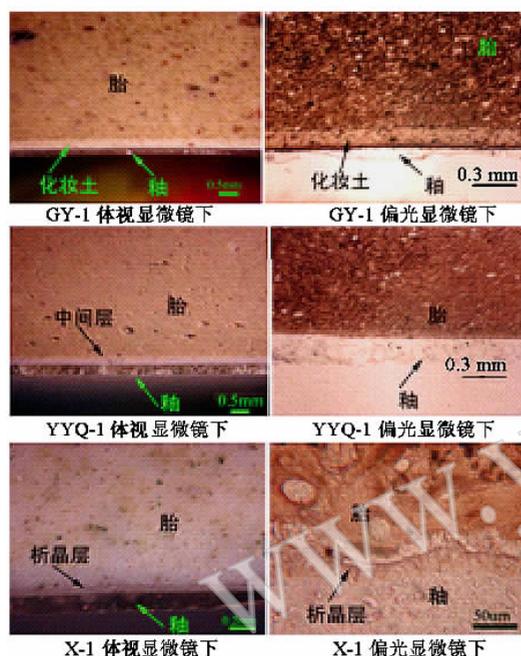


图1 样品的显微照片

Fig. 1 Micro-pictures of the samples

## 2.2 元素的分布特征

通过 EDXRF 线扫描分析,能检测出的元素有 Al、Si、S、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Rb、Sr、Y 和 Zr 等 13 个元素,有些元素如 S、Cr、Mn、Rb、Sr、Y 和 Zr 等测定的结果只能进位到 0.1%,由于含量较低,反映不出它们变化的规律,而 Na、Mg 激发效率低,其  $K\alpha$  线峰被 Al、Si 的  $K\alpha$  峰掩盖,虽然无标样法也可算出它们的含量,但由于峰的强度不确定因素太多,故未进行线扫描分析,仅作了 Al、Si、K、Ca 和 Fe 等 5 个元素的线扫描分析图(图 2)。表 2 为 5 种氧化物在样品断面的平均含量。图 2 的分析结果显示,各化学元素在样品断面中的含量有如下特征:

(1) 样品 GY-1 和 HXT-4 中的元素 Al 在釉中含量较低,然后逐渐升高,进入化妆土中,变化较为平缓,之后开始下降,待到瓷胎当中,又开始趋于

平缓,而元素 Si 的变化特征刚好与之相反,元素 Ca 在釉中含量较高,然后逐渐降低,待到化妆土中,开始趋于平缓直到胎中变化不大;元素 Fe 在釉中含量较低,然后呈总体上升的趋势,在化妆土中变化起伏较大,之后开始升高,至胎中趋于平缓;元素 K 在 GY-1 的变化模式是由低到高,再到低,而在 HXT-4 中是由高到低,再到高。

(2) 样品 YYQ-1 中的元素 Al 在釉中较低,在中间层中呈逐渐上升的趋势,待到胎中趋于平缓,而元素 Si 刚好相反;元素 K、Ca 在釉中含量较高,在中间层中呈下降趋势,待到胎中趋于平缓;元素 Fe 在釉中含量较高,在中间层中,先降低,然后又开始上升,直到胎中又开始趋于平缓。

(3) 样品 GY-13 和 X-1 中的元素 Al 在釉中的含量较少,然后逐渐升高,在析晶层中亦有逐渐升高的趋势,直到胎中趋于平缓,而元素 Si 刚好相反;元素 Ca 在釉中稍低,然后逐渐升高,在析晶层中达到最高点,之后降低,直至胎中开始趋于平缓;元素 Fe 在釉中稍高,然后逐渐降低,在析晶层中亦是呈降低趋势,直至胎中开始平缓;元素 K 在 GY-13 中,是由高到低,再到高的变化模式,而在 X-1 中, K 在釉与析晶层中的分布模式较为相同,然后逐渐降低至胎中,趋于平缓。

由表 2 结果可见,两个窑口瓷器化妆土均具有高铝低硅、低铁的特征,与前人的分析结果大致相同<sup>[3-5]</sup>,可能与当时窑工们选择北方优质的高岭土作为化妆土的原料有关,但是不同地方的高岭土经历不同的地质成因以及风化过程,其化学组成本身有一定的差异,这便造成两个窑口的化妆土在 K、Ca 等元素含量上的不同。胎釉中间层除了元素 Fe 之外,其他元素的化学组成介于胎釉之间,这一现象表明宜阳窑中间层形成机理与汝瓷的中间层的形成机理大致相近<sup>[6]</sup>,即高温熔融状态下的釉逐步深入胎中,并以玻璃态的形式存在胎的表面,形成致密一层。中间层中 Fe 的含量较低,Fe 通常被认为是一种致色元素,因此中间层的颜色相对胎釉比较浅淡。研究表明,白瓷的析晶层一般形成于瓷器烧制的后期,是胎内的  $Al_2O_3$  与釉中的 CaO 以及胎釉中  $SiO_2$  等充分作用形成的一种钙长石反应层<sup>[8-9]</sup>。两个窑口析晶层中,元素 Ca 的含量相对较高,而 Si、Al 处于胎釉中间,这种化学组成的特征,可能与晶体中钙长石的存在有关。此外,元素 K 在巩窑样品 GY-13 析晶层中含量相比邢窑较高,推测是由于巩窑精细白瓷胎釉原料中 K 含量普遍偏高引起。

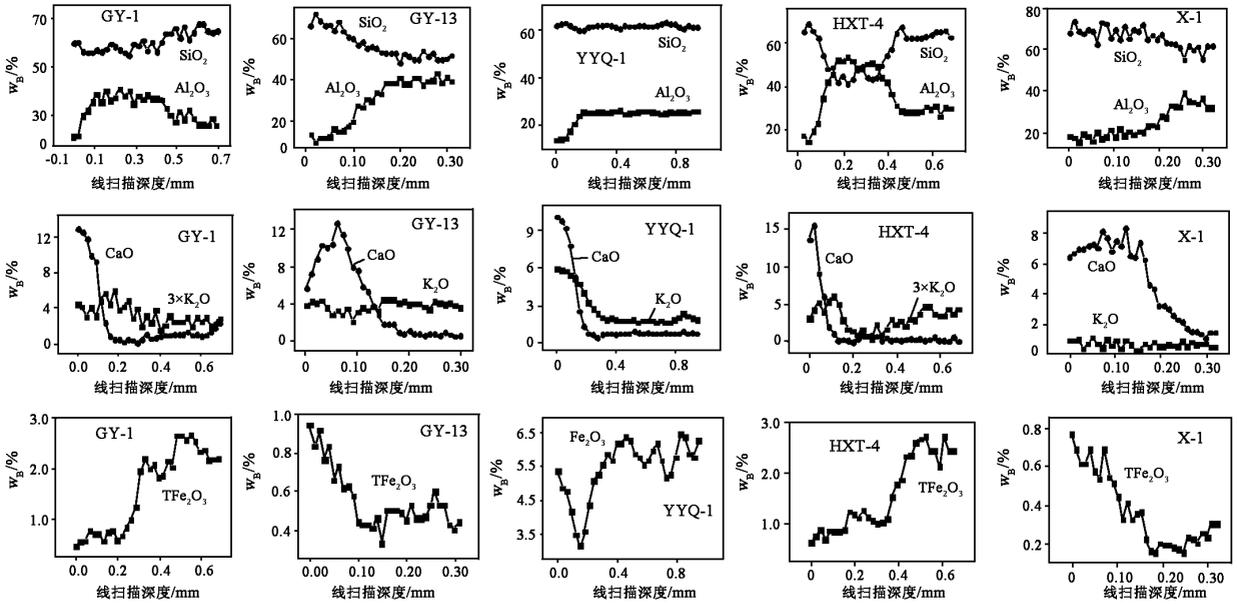


图2 不同样品断面线扫描分析结果

Fig.2 The line scanning analysis of the sample's cross-section by EDXRF

表2 样品5种氧化物的平均含量

Table 2 The average content of the five oxides in samples for different areas

样品编号	w <sub>B</sub> / %				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	T Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
GY-1(釉)	16.15	66.95	1.50	12.84	0.68
GY-1(化妆土)	39.81	53.14	1.65	3.73	1.29
GY-1(胎)	27.55	63.11	0.98	1.32	2.26
G-13(釉)	12.55	69.29	4.37	5.99	0.90
G-13(析晶层)	16.64	64.58	3.07	11.48	0.66
G-13(胎)	40.00	52.14	3.93	0.75	0.42
YYQ(釉)	14.53	62.73	5.90	9.80	5.03
YYQ(中间层)	23.70	60.43	4.70	3.13	3.43
YYQ(胎)	25.83	61.93	1.83	0.85	5.85
HXT-(釉)	16.15	66.95	1.27	14.58	0.68
HXT-(化妆土)	38.95	58.02	0.62	0.33	1.09
HXT-(胎)	29.95	64.06	1.49	0.53	2.52
X-1(釉)	18.29	71.06	0.91	6.63	0.72
X-1(析晶层)	18.67	69.36	0.69	7.72	0.58
X-1(胎)	35.31	59.06	0.66	1.33	0.23

### 3 结语

通过对邢窑、巩窑、宜阳窑三个窑口有代表性样品断面的能量散射X荧光光谱线扫描分析,发现化妆土、中间层、析晶层在化学组成上及其分布模式上有着各自的特征,其中化妆土有着高铝、低硅、低铁的特点,中间层中元素铁的含量较低,其他元素的含量介于胎釉之间,并且从釉逐步向胎变化;

析晶层中元素钙的含量较高,元素铝略高于瓷釉。这一结果,可为古代瓷器化妆土、中间层、析晶层的区分及其机理研究提供一定的依据。

### 4 参考文献

- [1] 李家治. 中国科学技术史:陶瓷卷[M]. 北京:科学出版社,1998:147-148.
- [2] 河南省文物研究所. 河南宜阳窑调查简报[R]//中国古代窑址调查发掘报告集. 北京:文物出版社,1988:318.
- [3] 郭演义,陈士平,钱伟军,等. 若干磁州窑系白瓷的研究[C]//古陶瓷科学技术国际会议论文集. 上海:上海科学技术出版社,1989:72-85.
- [4] 张志刚,李家治,孟耀虎,等. 山西省八义窑金代彩瓷研究[C]//古陶瓷科学技术国际会议论文集. 上海:上海科学技术出版社,1989:152-158.
- [5] 凌雪,毛振伟,冯敏,等. 巩窑唐代早期白瓷的EDXRF线扫描分析[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(7):1145-1150.
- [6] 梁宝鏊,毛振伟,李德卉,等. 能量色散X射线探针技术对汝瓷成分的线扫描分析[J]. 中国科学:B辑,2004,33(4):340-346.
- [7] 李家治. 中国科学技术史(陶瓷卷)[M]. 北京:科学出版社,1998:173.
- [8] 凌雪,冯敏,胡耀武,等. 邢窑、定窑和巩窑白瓷显微结构的对比分析[J]. 电子显微学报,2004,23(2):188-192.
- [9] 张福康. 中国古陶瓷的科学[M]. 上海:上海人民美术出版社,2000:55.