

文章编号:1005-1538(2008)01-0012-06

耀州窑青瓷白色中间层和化妆土的 EDXRF 光谱分析

凌 雪¹, 姚政权², 魏 女¹, 贾麦明¹

(1. 西北大学文博学院,陕西西安 710069; 2. 安徽省文物考古研究所,安徽合肥 230061)

摘要: 为探讨我国北方著名窑场之一的耀州窑唐、五代时期青瓷胎釉化妆土与北宋时期之间白色中间层的区别,利用具有电子探针微区分析功能的能量色散 X 射线光谱仪测试。结果表明,北宋时期青瓷的中间层和唐、五代的化妆土在化学组成上存在着一些差异。白色中间层中不仅铁的含量比胎釉都低,CaO 和 K₂O 的含量则高于胎,而靠近釉;而化妆土的化学组成了除了 Fe₂O₃ 含量较低外,其它化学组成十分接近胎;中间层和化妆土相比,Fe₂O₃ 的含量更低一些。

关键词: 耀州窑; 化妆土; 中间层; EDXRF

中图分类号: K876.3 **文献标识码:** A

0 引言

耀州窑在我国古瓷窑场中,因烧造历史悠久、生产规模宏大、品种丰富、制作精良、工艺技术先进,而成为我国北方的著名窑场之一,在中国陶瓷发展史上,有着重要的地位和影响。唐代、五代为了改善青瓷的烧造质量,经常在胎体表面施加一层“中间层”——白色化妆土层。宋代的青瓷中在胎釉之间也经常可以发现一个白色的中间层(图 1,见彩版第 1 页图 8),有时也被误看作是一层化妆土,经过研究认为这应该是瓷器胎和釉发生化学物理反应形成的“反应层”^[1]。由于处于胎釉之间的化妆土和中间层,厚度较薄,取样较为困难,常规的分析方法,难以对其进行分析测试,致使从化学组成上辨识化妆土和中间层的工作极少。

20世纪 90 年代末出现的新式的、具有电子探针微区分析功能的能量色散 X 射线荧光光谱仪是目前微区元素分析较好的仪器,并且不破坏样品,是考古样品成分分析比较好的手段之一。本工作利用这一技术对耀州窑唐、五代和北宋青瓷的胎、釉、化妆土和中间层的化学组成进行了测试分析。

1 样品来源

耀州窑青瓷样品 17 片。其中,唐代 3 片(样品

编号分别为 yt1、yt2、yt3)、五代 3 片(样品编号分别为 yw1、yw2、yw3)和北宋早期 2 片(样品编号分别为 ysc1、ysc2)、北宋中期 5 片(样品编号分别为 ysz1、ysz2、ysz3、ysz4、ysz5)、北宋晚期 4 片(样品编号分别为 ysw1、ysw2、ysw3、ysw4)。

2 实验方法和结果

2.1 测试仪器及实验条件

实验仪器为美国 EDAX International Inc. 的 EAGLE-III μ型能量色散 X 射线荧光光谱仪。侧窗铑(Rh)靶,40WX 光管下照射,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 AlKα 和 CuKα 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。X、Y、Z 三方向最小移动为距离为 0.01 mm。光学显微镜放大倍数为 10 倍、100 倍和 200 倍;先在 10 倍条件下,移动 Z 标,粗调焦距,然后在 100 倍条件下,再次移动 Z 标,调节焦距,接近焦平面时,自动聚焦。

实验测试条件为:管电压 40kV,管电流 600 μA,死时间约 30%,真空。

收稿日期:2007-02-02;修回日期:2007-05-22

基金项目:西北大学科学研究基金项目(04NW19)资助。

作者简介:凌 雪(1976—),男,2004 年毕业于中国科学技术大学科技考古专业,现为西北大学文博学院讲师、在读博士研究生,主要从事科技考古和文化遗产保护。联系电话:029-88302025,E-mail:lxue@ustc.edu

2.2 样品测试及结果

将表面经过抛光处理后的样品放入样品室,光学显微镜放大到100倍,聚焦,对青瓷样品的胎、化妆土或白色中间层和釉分别进行测试(图2,见彩版

第1页图9)。

为了减小误差,在测量时,同一层分别测试了3~6个点,最后结果取其平均值,测试结果见表1。

表1 耀州窑青瓷胎、釉、化妆土和中间层的化学元素组成

Table 1 The chemical components of body, glass, mask clay and middle layer (wt%)

样品编号	主量元素							微量元素		
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂
yt1	胎	28.27	64.07	1.42	0.42	1.28	0.06	1.56	0.02	0.04
	化妆土	29.46	62.39	1.85	0.40	1.42	0.03	0.94	0.03	0.05
	釉	17.95	57.43	1.55	16.60	0.44	0.12	2.40	0.03	0.18
yt2	胎	29.12	61.03	1.39	0.72	1.41	0.09	1.53	0.02	0.02
	化妆土	30.61	59.76	1.65	1.14	1.31	0.08	1.28	0.02	0.03
	釉	16.51	58.12	1.42	17.15	0.44	0.10	1.84	0.03	0.13
yt3	胎	30.60	61.47	1.24	0.29	1.26	0.05	1.79	0.02	0.03
	化妆土	28.66	62.11	2.16	0.84	1.43	0.07	1.04	0.03	0.03
	釉	16.42	62.72	2.28	12.89	0.16	0.07	1.85	0.03	0.09
yw1	胎	30.29	60.36	1.38	0.33	1.34	0.05	1.77	0.02	0.03
	化妆土	30.90	59.64	1.52	0.85	1.64	0.20	1.32	0.02	0.03
	釉	15.38	66.10	2.06	11.13	0.13	0.08	1.03	0.02	0.09
yw2	胎	29.09	60.65	1.45	0.80	1.26	0.04	2.00	0.02	0.03
	化妆土	28.81	60.14	1.79	1.80	1.29	0.06	1.41	0.03	0.04
	釉	16.70	61.84	1.80	13.19	0.13	0.07	1.71	0.03	0.09
yw3	胎	32.67	57.74	1.45	0.48	1.39	0.04	1.74	0.02	0.10
	化妆土	33.80	56.47	1.97	0.91	1.53	0.05	1.02	0.03	0.02
	釉	15.28	65.85	2.07	10.06	0.13	0.08	1.56	0.03	0.05
ysc1	胎	35.16	55.34	1.44	0.57	1.28	0.06	1.96	0.02	0.03
	中间层	33.74	57.00	1.66	0.72	1.48	0.07	0.80	0.02	0.07
	釉	16.29	67.79	2.20	7.18	0.15	0.09	1.56	0.03	0.05
ysc2	胎	30.93	59.93	1.53	0.37	1.12	0.02	1.66	0.02	0.02
	中间层	30.50	58.69	2.43	1.98	1.09	0.03	0.81	0.03	0.07
	釉	15.80	66.86	2.25	7.37	0.22	0.07	2.23	0.03	0.06
ysz1	胎	25.62	65.54	2.02	0.24	1.02	0.03	1.29	0.02	0.06
	中间层	23.65	67.11	2.43	1.05	0.92	0.02	0.69	0.02	0.06
	釉	15.66	65.55	2.74	9.02	0.19	0.05	1.75	0.03	0.05
ysz2	胎	29.26	61.74	1.80	0.55	1.00	0.03	1.47	0.02	0.07
	中间层	28.66	61.87	2.35	0.88	0.95	0.02	0.95	0.02	0.05
	釉	15.61	65.17	2.44	9.89	0.21	0.07	1.57	0.02	0.03
ysz3	胎	23.33	68.45	1.95	0.28	0.71	0.02	1.23	0.02	0.05
	中间层	24.56	65.71	2.80	1.42	0.77	0.03	0.73	0.03	0.06
	釉	16.07	67.37	2.84	6.75	0.18	0.05	1.85	0.03	0.05
ysz4	胎	29.57	61.15	1.73	0.34	1.19	0.05	1.63	0.02	0.07
	中间层	29.46	59.92	2.65	1.65	0.99	0.02	1.20	0.03	0.08
	釉	15.04	61.07	1.89	14.32	0.21	0.10	2.01	0.03	0.05

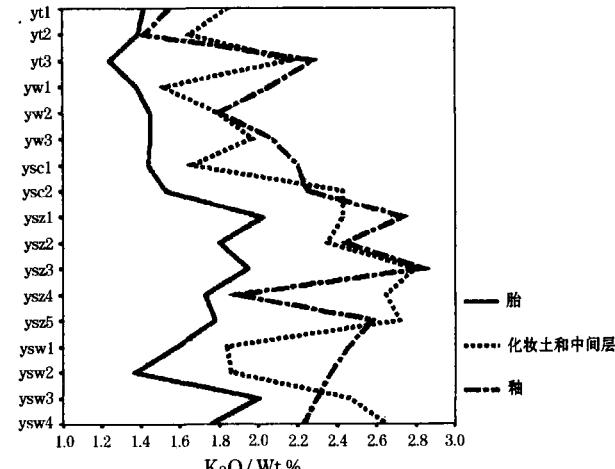
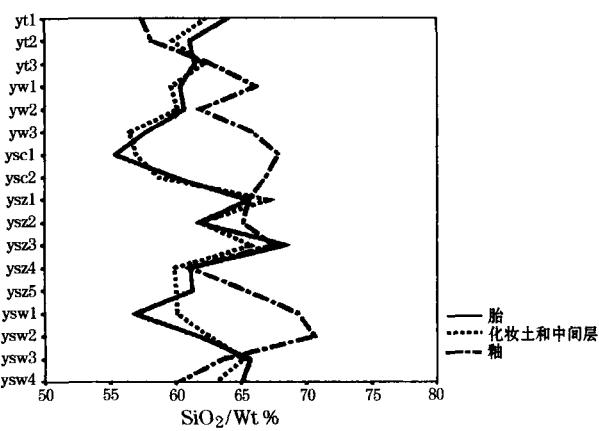
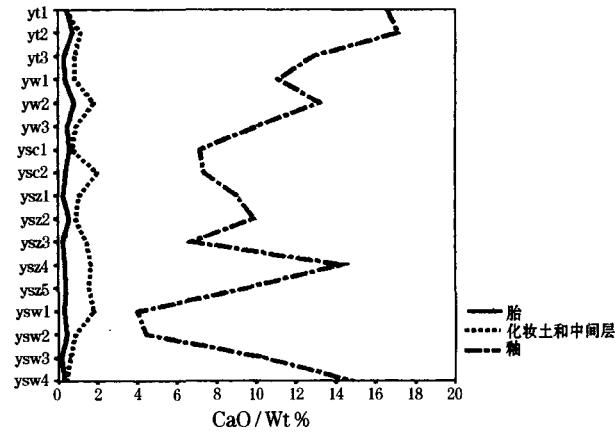
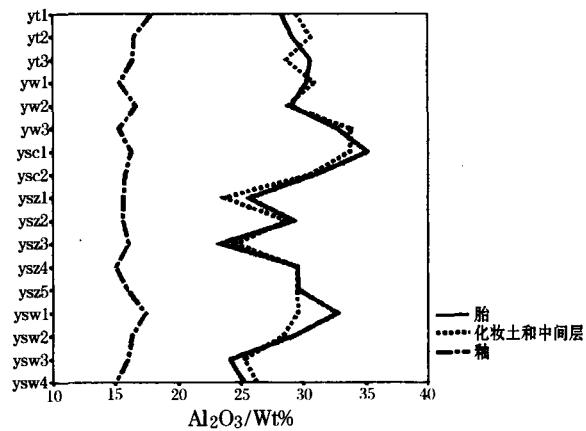
(续表1)

样品编号	主量元素							微量元素		
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂
ysz5	胎	29.60	61.31	1.78	0.37	1.13	0.03	1.47	0.02	0.02
	中间层	29.52	60.06	2.72	1.56	1.04	0.02	0.84	0.02	0.03
	釉	15.98	65.41	2.58	9.48	0.19	0.08	1.47	0.03	0.06
yswl	胎	32.76	56.90	1.58	0.32	1.61	0.03	2.46	0.02	0.02
	中间层	29.53	60.12	1.84	1.77	0.98	0.03	1.12	0.02	0.03
	釉	17.43	69.37	2.46	3.99	0.23	0.04	1.87	0.03	0.05
ysw2	胎	29.23	61.79	1.37	0.41	1.46	0.03	2.20	0.03	0.01
	中间层	28.36	62.58	1.86	0.86	0.99	0.04	0.84	0.03	0.02
	釉	16.32	70.59	2.37	4.45	0.19	0.04	1.71	0.03	0.05
ysw3	胎	24.10	65.72	2.00	0.18	1.16	0.03	1.42	0.02	0.02
	中间层	25.30	65.16	2.46	0.61	1.16	0.02	0.72	0.02	0.02
	釉	16.00	63.32	2.30	10.34	0.18	0.06	1.72	0.02	0.09
ysw4	胎	25.23	65.09	1.76	0.36	0.86	0.02	1.30	0.02	0.02
	中间层	26.26	63.08	2.65	0.40	0.95	0.02	0.98	0.03	0.02
	釉	15.06	60.25	2.23	14.81	0.24	0.08	1.68	0.02	0.08

注:由于抛光时带入了Cr,所以在计算时没有计入Cr的含量。

3 结果讨论

为了较为清楚地看出胎、釉、化妆土和中间层的化学组成情况,将主量元素分布做了线图(图3),而微量元素Rb₂O、SrO、ZrO₂的含量较低,未见发生大的变化或差异,因此没有进行作图。



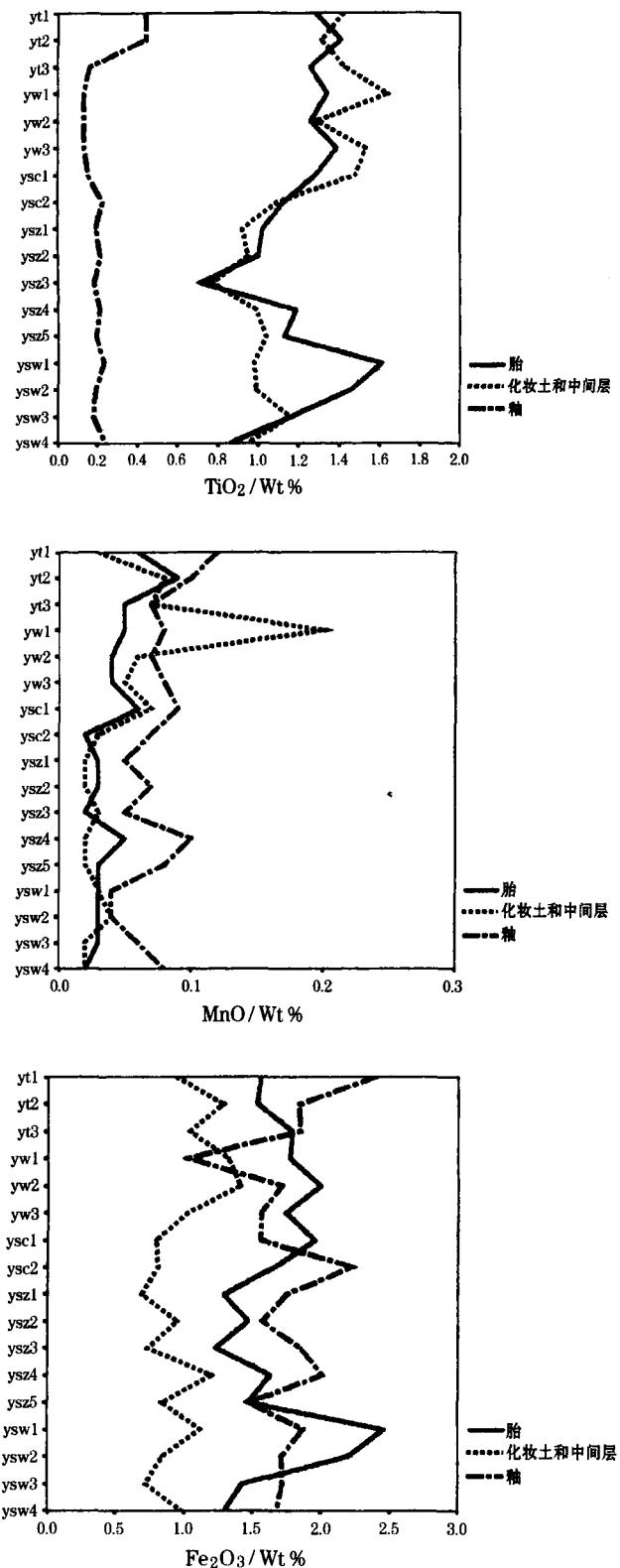


图3 样品胎、釉、化妆土和中间层的主要元素分布图

Fig. 3 The change of major element in body, glass, mask clay and middle clayer

从图3、表1可以看出,唐代、五代到北宋的青瓷胎釉中的 Al_2O_3 含量较高,说明耀州窑使用的原料属于北方的高岭土类原料。胎釉中 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 MnO 的含量相差不大,但是胎内的 Al_2O_3 和 TiO_2 的含量高于釉,而釉中 CaO 和 K_2O 的含量明显高于胎,说明为了增加釉的性能在青瓷釉料中添加了助

熔剂。另外, CaO 的含量低的釉中 K_2O 的含量有些增高,表明这时期可能在配釉中使用了含钾高的草木灰^[2]。

唐代、五代是耀州窑初创时期,这时的青瓷在原料淘洗程度和胎泥制备技术,以及烧成控制方面水平尚差^[2],所以瓷胎非常粗糙,为了掩盖深色胎对釉色的影响、提高瓷器的光洁度等,常在瓷胎表面施加一层白色的化妆土。研究表明,化妆土是一种颗粒细小、杂质含量较少的粘土,是窑工有意识施加于瓷胎之上,以替补胎面的凹凸不平,同时掩盖深色瓷胎对釉色的影响^[3]。从图3和表1可以看出,耀州窑唐代和五代青瓷胎釉中间化妆土的化学组成与胎体基本相似,只是 Fe_2O_3 的含量低一些,因为一般化妆土就是将胎料经过进一步的提炼、筛选,然后施加在胎体的表面。

宋代是我国青瓷发展史上最为鼎盛的时期,作为北方青瓷代表性窑口之一的耀州窑,烧造的青瓷无论是在选料、胎釉制备方面,还是在烧造技术上也都达到了很高水平,此时在青瓷的胎釉之间出现了白色中间层,这种现象在河南的汝窑青瓷中也存在^[4]。中间层,也称过渡层,反应层,是窑工们利用胎釉特殊的化学组成,同时配以适当的烧制温度、保温时间、升温过程,在烧制的过程中自然生成,不仅提高瓷器的质量,而且无意中形成某种视觉效果^[5]。瓷器在烧制过程中,由于釉中助熔剂的含量高于胎,在相同的烧制温度下,釉较先熔融,而釉中低价态的 Ca 和 K 比其它元素(如 Fe)的流动性好,使得熔融态的釉向仍是固态的胎内渗透,在胎釉结合处发生一定的物理化学反应,形成了主要以玻璃态形式存在的中间层,使胎和釉牢固的结合在一起。中间层主要是釉向胎渗透发生反应形成的,所以中间层主要位于瓷胎内。从图3和表1可以发现,中间层除了铁的含量比胎釉都低以及 CaO 和 K_2O 的含量较为靠近釉外,其它化学组成与胎组成也十分相近。中间层在所有瓷器的胎釉结合处都应存在,但是其厚度不一,元素分布也不均一,这可能与釉的流动性和瓷胎表面的孔隙度,与瓷器釉和胎之间元素的浓度差以及胎釉组成中的某些元素的渗透能力大小以及烧成气氛的控制、升温和冷却速度的快慢、保温时间的长短均有一定的关系。发育良好的中间层可以填塞坯体表面的裂隙,使釉层与坯体结合紧密,缓和坯釉之间的应力,从而提高了瓷器的质量。

胎釉之间的化妆土和中间层颜色都呈白色,能够被肉眼观察到主要是呈色剂 Fe_2O_3 的含量较低,皆低于胎釉,与深色的胎釉之间形成颜色反差的缘

故。中间层 Fe_2O_3 的含量平均值为 0.88%，而化妆土在 1.17% 左右，可见中间层的 Fe_2O_3 的含量更低一些（图 4）。但是两者 Fe_2O_3 的含量变低的原因不同，化妆土是经过人工去杂质处理后使得 Fe_2O_3 的含量较低，而中间层可能是由于釉中熔融态助熔剂等非着色元素的渗入，“稀释”和“排挤”作用使得着色元素 Fe_2O_3 的含量相对降低。

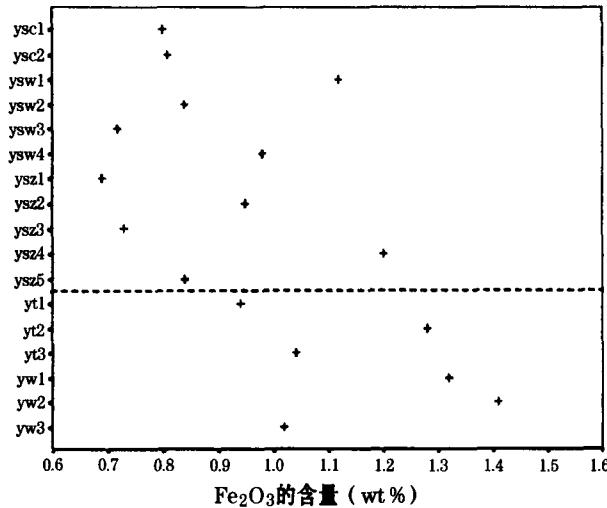


图 4 化妆土和中间层的 Fe_2O_3 含量比较

Fig. 4 The comparison of content of Fe_2O_3 in mask clay and middle clayer

4 结 论

化妆土的使用、中间层的出现都是我国古代耀州窑青瓷烧造工艺的体现，但是二者之间还存在着一定的差异。通过以上测试分析，可以得到下列结论：

1) 化妆土是人们有意识地施加在胎体表面，而中间层是釉向胎渗透发生自然反应形成的，主要形成于瓷胎内。

2) 化妆土的化学组成除了 Fe_2O_3 含量较低外，其它化学组成十分接近胎釉；而中间层的化学组成中不仅铁的含量比胎釉都低， CaO 和 K_2O 的含量则高于胎，靠近釉。

3) 化妆土和中间层颜色呈白色主要由于呈色剂 Fe_2O_3 的含量较低，与颜色较深的胎釉形成了颜色反差。中间层和化妆土相比， Fe_2O_3 的含量更低一些。

参考文献：

- [1] 张福康. 中国古陶瓷的科学 [M]. 上海: 上海人民美术出版社, 2000.
ZHANG Fu - kang. The science of ancient ceramics in China [M]. Shanghai: The People's Art Press of Shanghai. 2000.
- [2] 李家治. 中国科学技术史(陶瓷卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
LI Jia - zhi. History of science and technology of China Volume Porcelain [M]. Beijing: Science Press. 1998.
- [3] 钱伟军, 郭演仪, 高建华, 等. 宋代扒村黑彩白瓷电子探针研究 [A]. 见: 古陶瓷科学技术国际会议论文集 [C]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989; 69-74.
QIAN Wei - jun, GUO Yan - yi, GAO Jian - hua, et al. Electron probe research on some white porcelain with black colour from Bacun [A]. In: Proceedings of Science and Technology of Ancient Ceramics [C]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers. 1989; 69-74.
- [4] 朱 剑, 孙新民. 汝瓷成分的线扫描分析 [J]. 核技术, 2002, 25 (10): 853-858.
ZHU Jian, SUN Xin - min. Line scan analysis of the component of Ru porcelain by SRXRF method [J]. Nucl Tech, 2002, 25 (10): 853-858.
- [5] 梁宝鑑, 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), 2003, 33 (4): 340-346.
LIANG Bao - liu, MAO Zhen - wei, LI De - hui, et al. Line scanning analysis of the component of Ru Porcelain by micro energy dispersive X - ray fluorescence probe [J]. Sci China (Series B), 2003, 33 (4): 340-346.

Analysis of white middle layer and masking layer of porcelains from Yaozhou kiln using EDXRF

LING Xue¹, YAO Zheng - quan², WEI Nu¹, JIA Mai - ming¹

(1. College of Culture and Museology, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. Anhui Institute of Cultural Relics and Archaeology, Hefei 230061, China)

Abstract: The aim of this paper was to discuss the difference between masking layer in porcelains produced during Tang Dynasty, the Five Dynasties era and the white middle layer (between the body and glass) during the Northern Song Dynasty in the Yaozhou kiln, one of the most famous kilns in northern China. EDXRF was used because of its microanalytical capability. The results indicated that the chemical components of middle layer of Northern Song porcelains were different from those of the Tang and Five Dynasties periods. The content of Fe_2O_3 in the white

middle layer of the Song pieces was lower than those of body and glass. Furthermore the contents of CaO and K₂O in the white middle layer were both higher than those of the masking clay but close to those of white masking clay. As for the middle layer, the content of Fe₂O₃ was little lower than in the clay body, but other components were close to those of body; The content of Fe₂O₃ in the middle layer was lower than that of the masking clay.

Key words: Yaozhou kiln; Mask clay; Middle layer; EDXRF

(责任编辑 谢 燕)

· 通 讯 ·

“2006 年中国期刊引证报告”中《文物考古类期刊》2005 年的统计数据

表 1 2005 年中国期刊来源指标(文物考古类期刊)

期刊名称	来源文献量	文献选出率	平均引文数	平均作者数	地区分布数	机构分布数	海外论文比	基金论文比	引用半衰期
华夏考古	53	0.96	0.96	1.32	11	33	0.02	0.17	>10
江汉考古	51	0.80	0.80	1.39	12	30	0.00	0.08	>10
考古	108	0.68	0.68	1.74	14	34	0.05	0.06	>10
考古学报	17	0.85	0.85	1.29	5	7	0.06	0.06	>10
考古与文物	93	0.89	0.89	1.28	15	39	0.00	0.05	>10
民俗研究	81	0.90	0.90	1.16	17	47	0.01	0.07	>10
内蒙古文物考古	26	0.76	0.76	1.42	4	14	0.00	0.04	>10
南方文物	113	0.83	0.83	1.17	13	71	0.01	0.00	>10
农业考古	372	0.64	0.64	1.49	21	164	0.00	0.12	>10
四川文物	101	0.94	0.94	1.18	16	55	0.02	0.02	>10
文物	113	0.93	0.93	1.21	19	53	0.01	0.01	>10
文物保护与考古科学	49	0.68	0.68	3.00	12	30	0.06	0.37	>10
文物春秋	82	0.78	0.78	1.26	9	54	0.01	0.02	>10
文物世界	133	0.90	0.91	1.20	13	75	0.00	0.00	>10
中国边疆史地研究	60	0.81	0.81	1.18	15	33	0.00	0.03	0.00
中国历史文物	63	0.79	28.16	1.13	-	-	0.00	0.00	>10
中国钱币	93	0.75	0.75	1.29	1	1	0.00	0.00	>10
中原文物	89	0.95	0.95	1.52	15	54	0.00	0.11	>10

表 2 2005 年中国期刊被引指标(文物考古类期刊)按影响因子排序

期刊名称	总被引频次	影响因子	即年指标	他引率	引用刊数	扩散因子	学科影响指标	学科扩散指标	被引半衰期
文物	3021	0.570	0.097	0.93	338	11.19	1.00	18.78	>10
考古学报	988	0.447	0.118	0.96	189	19.13	0.94	10.5	>10
考古	2563	0.421	0.111	0.92	247	9.64	1.00	13.72	>10
考古与文物	514	0.228	0.011	0.86	111	21.60	0.89	6.17	>10
文物保护与考古科学	80	0.209	0.000	0.49	27	33.75	0.28	1.50	6.13
中原文物	355	0.184	0.056	0.82	88	24.79	0.89	4.89	>10
中国历史文物	71	0.168	0.032	0.93	45	63.38	0.61	2.50	3.95
中国边疆史地研究	86	0.165	0.067	0.94	54	62.79	0.11	3.00	5.00
民俗研究	117	0.156	0.000	0.86	76	64.96	0.11	4.22	5.68
农业考古	421	0.135	0.019	0.65	92	21.85	0.39	5.11	>10
四川文物	215	0.133	0.010	0.73	56	26.05	0.50	3.11	9.69
华夏考古	184	0.123	0.038	0.85	45	24.46	0.72	2.50	>10
江汉考古	236	0.071	0.020	0.79	65	27.54	0.61	3.61	>10
文物春秋	103	0.065	0.024	0.73	36	34.95	0.56	2.00	>10
南方文物	95	0.057	0.000	0.88	36	37.89	0.44	2.00	9.17
内蒙古文物考古	80	0.056	0.000	0.71	24	30.00	0.44	1.33	>10
中国钱币	115	0.048	0.011	0.68	37	32.17	0.44	2.06	>10
文物世界	60	0.032	0.008	0.77	26	43.33	0.56	1.44	8.4

《文物保护与考古科学》编辑部

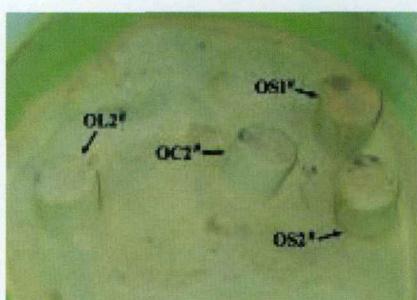


图1 经草酸钙加固的样品浸泡180d后的情形

Fig1 Specimens consolidated by calcium oxalate; soaking time: 180d

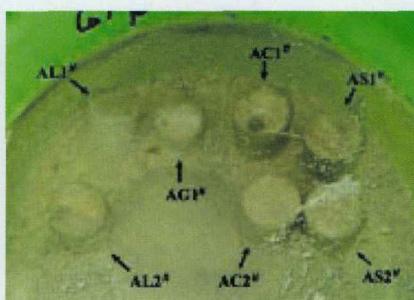


图2 经磷灰石加固的样品浸泡180d后的情形

Fig2 Specimens consolidated by apatite; soaking time: 180d

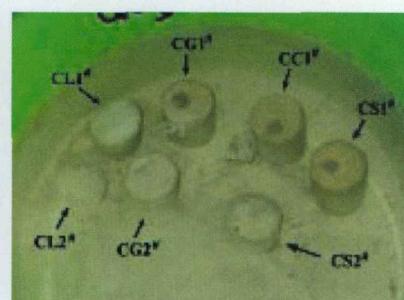


图3 经碳酸钙加固的样品浸泡180d后的情形

Fig3 Specimens consolidated by calcium carbonate; soaking time: 180d



图4 48h 纳他霉素防毛霉、青霉、黑曲霉处理样与阳性对照样照片

Fig4 Photograph of disposal and positive comparison samples of natamycin anti-Mucor, Penicillium or Aspergillus niger in 48h

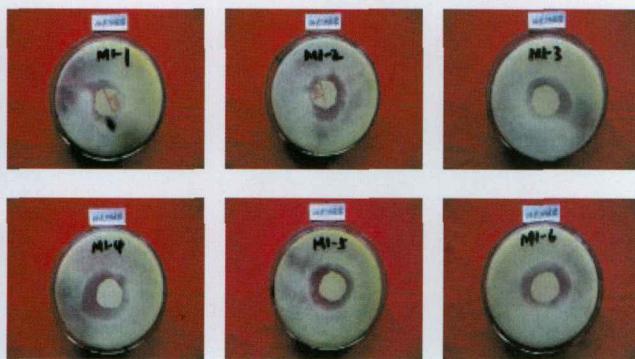


图5 14d 纳他霉素防毛霉处理组照片(背面)

毛霉各皿上盖多被菌丝遮盖，故未有正面照片

Fig5 Photograph of 14d-disposal group of natamycin anti-Mucor (reverso)



图6 42d 纳他霉素防青霉处理组照片
Fig6 Photograph of 42d-disposal group of natamycin anti-Penicillium

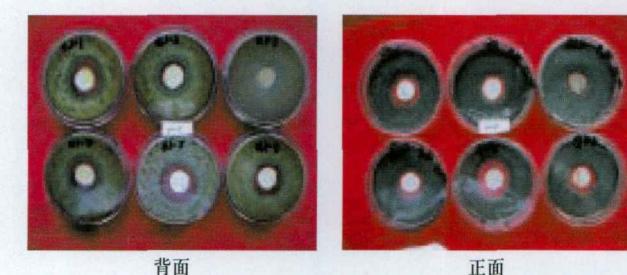


图7 42d 纳他霉素防黑曲霉处理组照片
Fig7 Photograph of 42d-disposal group of natamycin anti-Aspergillus niger



图8 青瓷化妆土和中间层的显微照片(x40)

Fig8 The picture of white mask clay and middle clayer of porcelain (x40)



图10 样品84LSM01:404纤维细度

26·75x2000

Fig10 Photo of sample 84LSM01:

404

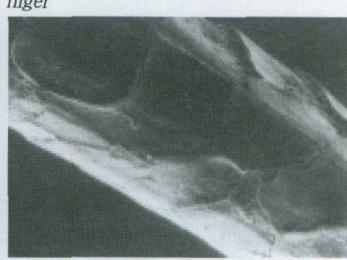


图11 现代罗布泊羊羊毛

Fig11 Wool of contemporary Luobubo sheep

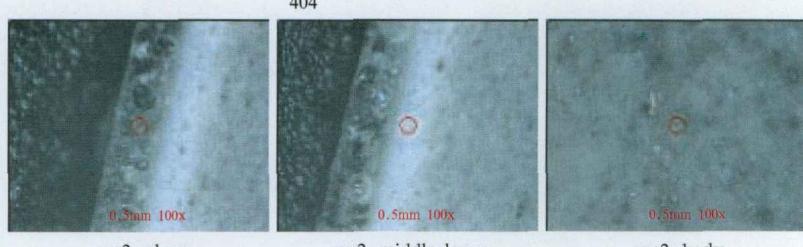


图9 样品测试点

Fig9 The testing point of samples