

安徽骆冲窑青白瓷化学组成的 EDXRF 分析研究

崔名芳^{1,2}, 朱建华¹

(1. 安徽工业大学马克思主义学院 & 冶金与资源综合利用重点实验室, 安徽马鞍山 243000;

2. 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽合肥 230026)

摘要: 骆冲窑始烧于五代时期, 是繁昌窑早期阶段的代表性窑口. 运用能量色散 X 射线荧光光谱法 (EDXRF) 对骆冲窑青白瓷胎、釉样品的化学组成进行分析, 并比较了其与唐五代时期的定窑白瓷、五代时期的景德镇窑白瓷和青山窑白瓷的异同; 同时对其白度值、显微结构、吸水率和烧成温度等方面进行了考察分析. 结果显示, 骆冲窑青白瓷与定窑白瓷有很高的相似度, 白度值可以媲美白瓷; 样品胎体结构致密, 已达到较高的烧造温度.

关键词: 骆冲窑; 青白瓷; 化学组成; 显微结构; 能量色散 X 射线荧光光谱法 (EDXRF)

中图分类号: TQ17, K876.3 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2015.02.007

引用格式: Cui Mingfang, Zhu Jianhua. EDXRF study on chemical composition recipe of Luochong bluish white porcelain[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2015, 45(2):132-137.

崔名芳, 朱建华. 安徽骆冲窑青白瓷化学组成的 EDXRF 分析研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2015, 45(2):132-137.

EDXRF study on chemical composition recipe of Luochong bluish white porcelain

CUI Mingfang^{1,2}, ZHU Jianhua¹

(1. Marx's College of Anhui University of Technology & Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Metallurgy and Resources, Maanshan 243000, China;

2. Department of Scientific History and Archaeology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The bluish white porcelain of Luochong kiln was first made in Five Dynasties and it was the representative of the bluish white porcelain during the early stage of Fanchang kiln. X-ray fluorescence spectrometer (EDXRF) was used to analyze the body and glaze of Luochong porcelain. And contrastive research was also made systematically with the white porcelain of Ding kiln, Jingdezhen kiln and Qingshan kiln in the Late Tang Dynasty and the Five Dynasties. Investigation and analysis conducted on the basis of polarized light microscope observations, whiteness value, water absorptivity and firing temperature indicate a strong similarity between Luochong kiln and Ding kiln. Also, the whiteness value of porcelain from Luochong kiln porcelain can be as high as that of white porcelain. And the body of the sample has a dense structure, indicating that it had reached a high fire temperature at that time.

Key words: Luochong kiln; bluish white porcelain; chemical composition; microstructure; energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF)

收稿日期:2014-09-25; 修回日期:2014-12-26

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(21101004), 安徽工业大学校青年基金项目(QS201323)资助.

作者简介:崔名芳,女,1980年生,博士生/讲师. 研究方向:陶瓷考古,功能陶瓷. E-mail: cuimf@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:朱建华,副教授. E-mail: thesea@ustc.edu.cn

0 引言

骆冲窑位于繁昌县城西郊,距离柯家冲窑直线 3 km,窑址遗存分布面积约 3 000 m²,文化层堆积厚度 30~60 cm,是繁昌窑中具有代表性的窑口之一。骆冲窑是继柯家冲窑大规模考古发掘之后的又一重要窑址。窑址规模虽然较小,烧造时间也较短,但产品质量和工艺水平明显高于柯冲窑,是繁昌窑早期阶段的代表。最近,考古人员在骆冲窑遗址不仅出土了大量造型规整、品质优越的青白瓷制品和“高档”窑具,还在窑址周围发现了规格较高的古建筑遗迹。有证据表明,骆冲窑不仅仅是我国南方最早烧制青白瓷的窑场之一,还很可能是专门烧制贡瓷的瓷器工场,即可能为我国古代官窑的源头之一。骆冲窑青白瓷的烧制体现了南北方及区域间的经济、文化和技术交流,对进一步探索和研究繁昌窑创烧及青白瓷产生的背景、工艺技术来源等具有重要意义。本文对骆冲窑首次发掘时所取的部分青白瓷片开展研究,初步分析了其白度、显微结构、吸水率、化学组成等,以期对骆冲窑青白瓷后期的深入研究提供有益借鉴。

1 实验

1.1 样品

样品系 1996 年为配合“应用磁法勘探地下文物”的研究项目,首次发掘的具有代表性的繁昌骆冲窑青白瓷片,共 7 件。从外观来看,样品胎质细腻洁白,制作规整,釉色纯正,个别釉色偏黄。素面,浅圈足,施满釉,部分釉面有开裂纹。该窑的釉色及质量与柯家冲窑第一期相似,是五代时期的典型产品,属繁昌窑青白瓷中的中上品,样品如图 1 所示。



图 1 骆冲窑青白瓷样品图片

Fig. 1 Bluish white porcelains samples obtained from Luochong Kiln

1.2 分析方法

为准确观察瓷片的胎质、胎色及胎内包含物的宏观特征,我们对样品进行了清洗处理,用去离子水和乙醇超声洗净、烘干,详细描述并记录样品特征。白度测试使用 WD-2 型白度仪,仪器 WSB-2,实验标准为:黑色为 0,标准板白度为 80.8,密光测试;偏光显微分析使用德国徕卡偏光显微镜(LEICA, DM5000);成分分析借助美国 EDAX 公司生产的 Eagle-III μ 能量色散 X 射线荧光分析仪,实验条件为:管电压 40 kV,管电流 600 μ A,管压 40 kV,管流 70 mA,束斑直径 3 mm. 真空光路,死时间 25% 左右。定量分析采用校正曲线法,参考样为中国科学院上海硅酸盐研究所研制的一套古陶瓷无损测试的 13 个专用系列标准参考物质。吸水率测试使用陶瓷吸水率测试仪(KY-XSL-cp400),实验条件为:真空度 -100 kPa,保持 1 h,浸水 0.5 h。陶瓷烧成温度的测试采用热膨胀法,实验仪器为德国耐驰(Netzsch)公司 DIL 402 PC 热膨胀仪,实验条件为:温度范围室温~1 600 $^{\circ}$ C,升温速度为 40 $^{\circ}$ C/min, ΔL 分辨率 8 nm。

2 结果与讨论

2.1 白度测试数据分析

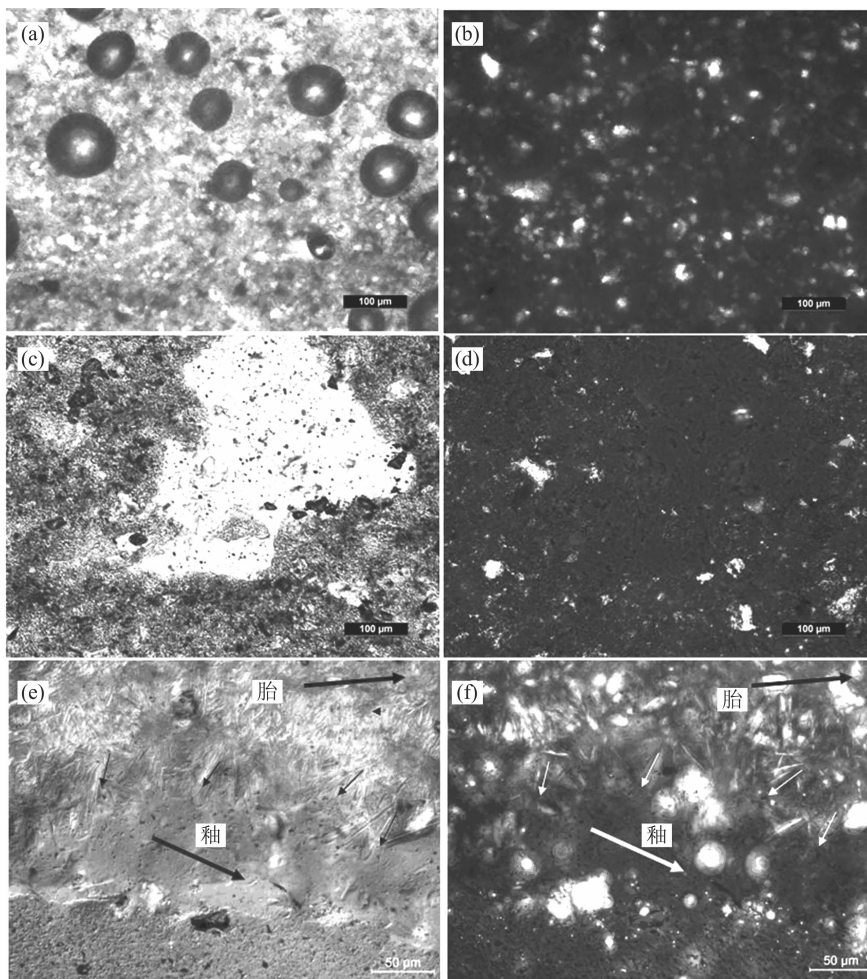
经过测试,陶瓷白度测量结果最高为 74.5 度,达到现代细白瓷的标准^[1],接近当时普通定窑白瓷的白度^[2]。

2.2 显微结构

显微观察结果显示,骆冲窑青白瓷样品胎体由石英、莫来石和方石英矿相组成,其中石英颗粒被长石熔体部分熔解,增大了玻璃相的高温粘度,且熔蚀边析出小的犬齿状方石英。大多数样品胎体结构致密,个别胎体结构中含有气泡(图 2(a), 2(b)),胎体的晶化程度较高(图 2(c), 2(d));胎釉中间区域有细针状莫来石晶体(图 2(e), 2(f)),且主要由玻璃相中析出,交织成网状,类似鸟巢。该现象说明当时骆冲窑青白瓷烧造温度至少要在 1 200 $^{\circ}$ C 以上,因为在该条件下液相的形成可促使扩散过程加剧,促进莫来石针状晶体线性发育。样品釉层分析表明为薄釉,厚度约 0.2 mm,呈透明玻璃态,表面光泽度较好。

2.3 瓷胎化学组成分析

在瓷器烧制过程中,原料的化学组成和烧造工艺对产品的外观特征具有决定性的影响。为此,我们



a, c 胎(光学显微镜下) Bar=100 μm , e(光学显微镜下)Bar=50 μm ;

b, d 胎(正交偏光下)Bar=100 μm , f(正交偏光下)Bar=50 μm

图 2 骆冲窑青白瓷样品胎、釉的光学和偏光显微结构图片

Fig. 2 Optical and Polarizing microscope images of sample body and glaze in Luochong Kiln

表 1 样品胎的化学组成(单位: %)

Tab. 1 Chemical composition of the sample bodies (unit: %)

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
1-T	66.60	23.24	0.41	0.20	0.69	1.45	1.87	2.53	0.02	0.03
2-T	65.67	24.12	0.52	0.26	0.58	1.46	1.87	2.52	0.01	0.01
3-T	67.67	21.96	0.46	0.18	1.03	1.53	1.83	2.34	0.02	/
4-T	66.46	21.76	0.68	0.26	0.74	1.97	1.61	3.52	0.03	0.01
5-T	70.30	21.65	0.35	0.35	0.49	0.96	1.25	1.67	0.02	0.01
6-T	71.83	20.03	0.39	0.33	0.59	0.68	1.29	1.85	0.01	/
7-T	67.72	21.62	0.34	0.16	0.68	1.68	1.72	3.08	0.01	0.01

对该批样品进行了成分分析(表 1). EDXRF 结果显示,骆冲窑青白瓷胎体中 Al₂O₃ 的含量在 20%~25%之间, SiO₂ 的含量在 65%~72%之间,属于中国南方瓷系中“高硅低铝”的绢云母质瓷. Al₂O₃ 的含量高于同时期以景德镇窑为代表的南方白瓷和青

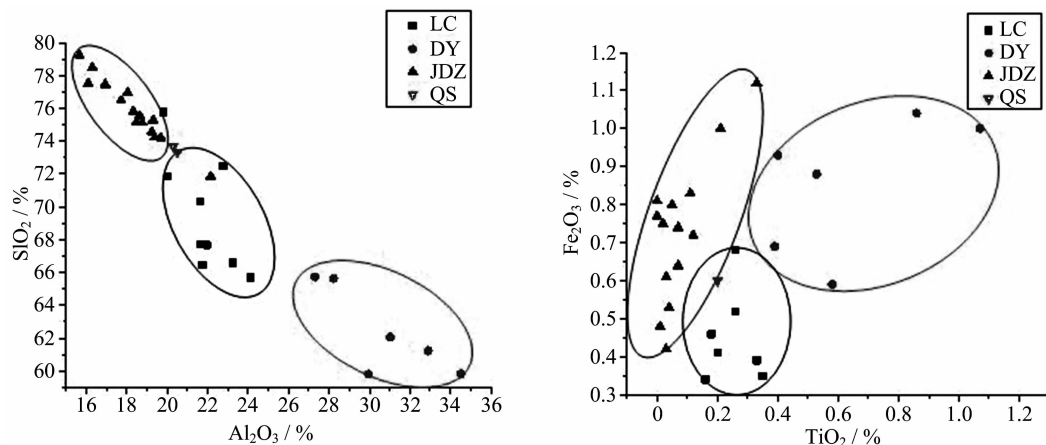
白瓷^[3-5]. 我们对繁昌窑遗址附近的瓷石取样分析显示 Al₂O₃ 含量为 11%~15% (未淘洗, 淘洗后 Al₂O₃ 含量有所上升,但在 16%以下),单独使用难以烧制出理想的白瓷器,推测其瓷器配方中应掺入富铝的粘土类原料如高岭土,这样才能大幅度提高

铝的含量^[6]. 胎体中主要着色元素铁的含量在 0.3%~0.7%之间,依据瓷窑选址的就近取材原则,说明该地区应有较为优质的低铁瓷土,适宜烧制白瓷. 胎体中 K_2O , Na_2O 的含量与定窑白瓷接近^[7],但低于同时期的南方白瓷;碱土金属氧化物 CaO 和 MgO 总量平均值稍高于南方白瓷^[3-5].

我们将该批青白瓷样品胎体中的部分常量元素 (Al_2O_3 和 SiO_2 , TiO_2 和 Fe_2O_3) 与唐五代时期定窑白瓷、五代时期景德镇窑白瓷和青山窑白瓷胎体中元素的化学组成作散点图进行比较. 结果显示(图 3), 骆冲窑胎体中 Al_2O_3 的含量高于五代时期景德镇白瓷和青山窑白瓷胎体中 Al_2O_3 的含量. 胎中 Al_2O_3 的含量的提高,可以促使瓷器在高温烧成时形成较多莫来石晶体,从而增加瓷器的强度和改善瓷器的质量. TiO_2 的含量介于五代时期景德镇白瓷、青山窑白瓷和定窑白瓷之间, Fe_2O_3 的含量低于唐五代定窑白瓷和五代景德镇白瓷胎体中铁元素的含量. 以上情况说明,骆冲窑胎体元素的化学组成已达到了烧制南方白瓷的标准^[3-5,8].

2.4 瓷釉化学组成分析

我们同时对样品瓷釉元素进行了成分分析(表 2). 结果显示,样品中 CaO 的含量在 7%~13%之间,含量较低,与晚唐时期定窑白瓷釉中 CaO 含量接近^[2]. 瓷釉熔融温度与 CaO 的含量有关,含量愈高熔融温度愈低,较低含量的 CaO 表明骆冲窑瓷釉的熔融温度较高. 骆冲窑青白瓷釉中 Fe_2O_3 的含量在 1%左右,这可能就是骆冲窑烧制的部分“白瓷”偏青,部分釉色与定窑白瓷无异的原因(定窑白瓷釉中 Fe_2O_3 的含量大都在 1%以下),当然也可能与窑炉型制及烧成气氛有关. 我们知道,制瓷原料中都或多或少含有一些氧化铁,这会导致在还原气氛下烧成的器物呈现出深浅不一的青色来. 但如果釉料中的铁元素含量低于 0.75%,烧制出来的瓷器就会呈现白色. 而且,古代白瓷的制作并不是在釉料中加进白色呈色剂,而是选择含铁量较少的瓷土和釉料加工精制,使含铁量降低到最少的程度. 这样在洁白的瓷胎上施以纯净的透明釉,就能烧制白度很高的白瓷.



LC—骆冲青白瓷;DY—定窑白瓷;JDZ—景德镇窑五代白瓷;QS—青山窑五代白瓷^[3-5,7]

图 3 不同窑口样品胎体中铝与硅、钛与铁的元素组成散布图

Fig. 3 Scatter diagram of Al_2O_3 and SiO_2 , TiO_2 and Fe_2O_3 content of the sample bodies in different Kilns

表 2 样品釉的化学组成(单位: %)

Tab. 2 Chemical composition of the sample glaze (unit: %)

编号	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	P_2O_5
1-Y	71.65	11.76	0.64	0.17	9.20	0.50	1.67	1.41	0.21	0.60
2-Y	69.18	14.84	1.02	0.18	7.48	0.91	2.12	1.27	0.29	0.72
3-Y	64.71	14.58	0.54	0.16	12.57	1.85	1.26	1.32	0.24	0.81
4-Y	64.53	15.31	1.01	0.27	10.71	1.56	1.43	2.19	0.32	0.79
5-Y	66.70	15.12	0.39	0.19	10.18	1.69	1.30	1.44	0.35	0.70
6-Y	67.45	15.04	0.67	0.19	8.91	1.70	1.49	1.56	0.30	0.69
7-Y	69.15	12.40	0.78	0.19	9.12	1.58	1.73	2.05	0.27	0.65

我们将釉中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比(4.21~6.09)与胎相比,发现瓷胎中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比(2.72~3.59)明显低于釉,说明胎釉并未采取同种配方配制. 釉中 P_2O_5 的含量较高(0.7%左右),应是加入草木灰所致,草木灰中主要含有 CaO , CaO 与陶瓷坯体表层的石英、长石等成分发生作用,把石英、长石等主要玻璃质原料溶解或熔化形成玻璃体,增加了陶瓷胎体的紧实度和釉面光泽. 因此,样品瓷釉应是“釉石”中添加草木灰等成分配制而成.

我们将该批青白瓷样品釉的部分常量元素(TiO_2 和 Fe_2O_3 , K_2O 和 CaO)与唐五代时期定窑白瓷、五代时期景德镇窑白瓷和青山窑白瓷釉中元素的化学组成作散点图进行比较. 结果显示(图 4), 骆冲窑瓷釉中 CaO 的含量更接近五代时期景德镇白瓷和青山窑白瓷釉中的含量,高于定窑白瓷釉中的含量; K_2O 的含量普遍低于五代时期南方白瓷,但与定窑白瓷釉中的含量接近. 釉中主要呈色元素 TiO_2 和 Fe_2O_3 的总值高于五代景德镇窑和青山窑白瓷釉中的含量,这应是导致瓷器颜色偏青的主要原因. 因为在陶瓷釉中钙含量相近时,铁含量愈高,钙釉高温下的粘度愈小,低价铁在釉中易于扩散着色,釉的颜色也愈深^[9]. TiO_2 的含量高于景德镇白瓷釉中的含量,钛在瓷釉中主要用作呈色剂,还作为一种乳浊剂、晶核剂,所以骆冲窑青白瓷釉面易呈现乳浊现象.

一些釉色偏黄的骆冲窑产品在外观上很容易与定窑白瓷器相混淆,粗看几乎很难分辨出来. 这类器物胎色呈现纯白色,但比定窑细白瓷稍粗,釉的质感

与定窑白瓷器相仿,但是白中泛青,有些积釉处近乎水绿色. 造成这种差别的原因,不仅与原料的化学组成,特别是 Fe_2O_3 , TiO_2 的含量有关,也与窑炉烧成气氛的性质有关. 北方定窑白瓷在烧成时采用氧化气氛,因而瓷器易呈现白中泛黄的色调;骆冲窑青白瓷烧成时采用还原气氛,故瓷器易呈现白里泛青的色调.

2.5 吸水率和烧成温度

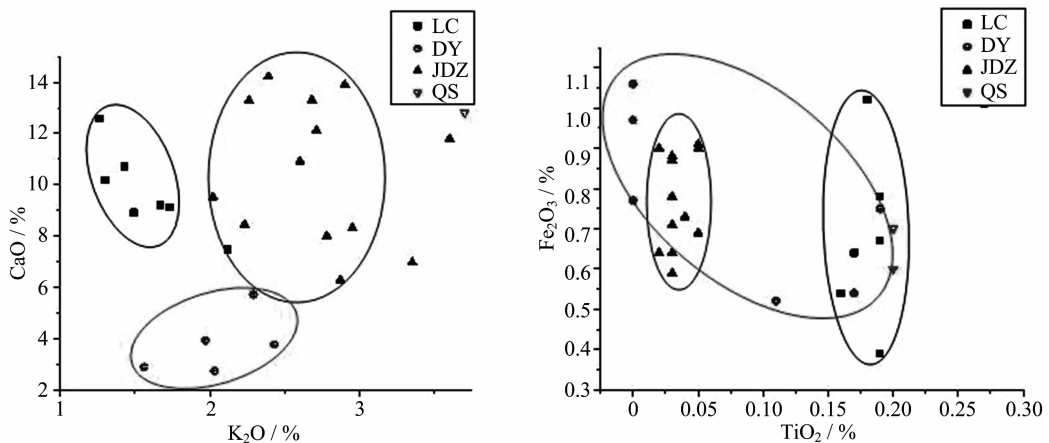
吸水率指材料试样放在蒸馏水中,在规定的温度和时间吸水质量和试样原质量之比,是对制品质量进行检定的最常用的方法之一. 吸水率测试结果显示(表 3), 骆冲窑青白瓷样品吸水率较低,接近白瓷的吸水率^[10],这反映出胎体结构具有很高的致密度,与显微分析结果一致.

表 3 不同样品吸水率统计表

Tab. 3 Statistic table of water absorptivity of samples

样品编号	吸水率/%
1	0.13
2	0.42
3	0.17
5	5.48

同时,我们对烧成温度进行了初步测试,利用仪器自带的 Netzsch Proteus-Thermal analysis 测量与分析软件对热膨胀曲线进行分析. 物体在温度升高 ΔT 后,长度增量为 ΔL , $\Delta L/L$ 为热膨胀率,用 dL/L_0 表示. 为更直观地说明问题,我们利用 Origin 软件做线性热膨胀系数-温度曲线图. 图 5 显示, 骆冲窑青白瓷在当时已达到较高的烧成温度



LC—骆冲青白瓷;DY—定窑白瓷;JDZ—景德镇窑五代白瓷;QS—青山窑五代白瓷^[3-5,7]

图 4 不同窑口样品釉中钾与钙、钛与铁的元素组成散点图

Fig. 4 Scatter diagram of K_2O and CaO , TiO_2 and Fe_2O_3 content of the sample glaze in different Kilns

(>1 200 °C), 具有较高的烧造水平.

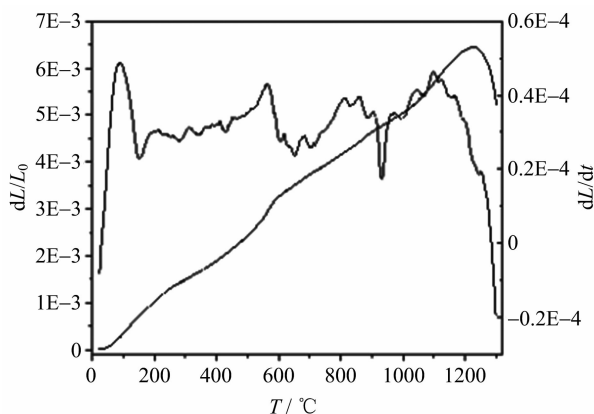


图5 骆冲窑样品的热膨胀分析图

Fig. 5 Thermal chart of Luochong Kiln sample

3 结论

骆冲窑青白瓷在我国陶瓷烧制史上占有重要的地位, 深入研究其胎釉化学组成和配方工艺, 揭示其烧造水平, 对探究我国青白瓷的起源和提高繁昌窑在中国陶瓷史上的地位具有重要意义. 通过本文研究, 我们初步得出以下结论:

(I) 骆冲窑作为一座烧制青白瓷的窑口, 陶瓷胎体中 Al_2O_3 的含量较高, 且远高于当地瓷石中的含量, 应为瓷石添加高岭土的“二元配方”烧制; 胎体烧成温度较高, 结构致密; 青白釉应是“釉石”中添加草木灰等成分配制而成; 胎釉结合紧密, 釉面光亮莹润, 大部分产品釉色白中略显青, 部分产品釉色接近白瓷.

(II) 骆冲窑青白瓷的烧制工艺已经达到较高的水平, 体现了南北间制瓷工艺的交流. 作为繁昌窑的重要窑口, 骆冲窑可能有着非同寻常的地位, 需要配合今后的考古发掘工作进行深入研究.

参考文献(References)

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 23774-2009, 无机化产

品白度测定的通用方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.

[2] 张素俭. 湖南古代白陶与河北定窑白瓷的科学研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2011.

[3] 李家治. 中国科学技术史: 陶瓷卷[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 327-336;

[4] Zhang Maolin, Zhou Jian, Li Qijiang, et al. EDXRF study on the chemical composition and raw material recipe of Jindezhen porcelains in the Five Dynasties[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012(5): 1 413-1 417.

张茂林, 周剑, 李其江, 等. 景德镇五代瓷器组成配方的 EDXRF 分析[J], 光谱学与光谱分析, 2012(5): 1 413-1 417.

[5] Chen Yaocheng, Chen Hong, Tian Haifeng, et al. A Study on Ancient White Porcelain of Qingshan Kiln in Wuchang[J]. China Ceramics, 1993(3): 54-60.

陈尧成, 陈虹, 田海峰, 等. 武昌青山窑古代白瓷研究[J]. 中国陶瓷, 1993(3): 54-60.

[6] 杨玉璋, 张居中. 从繁昌窑青白瓷制作看“二元配方”工艺的产生[J]. 考古与文物, 2006(2): 89-92.

[7] Li Guozhen, Guo Yanyi. An investigation on Ding white porcelain of successive dynasties[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 1983, 11(3): 306-313.

李国桢, 郭演仪. 历代定窑白瓷的研究[J]. 硅酸盐学报, 1983, 11(3): 306-313.

[8] Wu Juan, Ye Zhenglong, Wu Junming, et al. Research on the composition characteristics of chinese ancient southern white porcelain[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012(7): 1 989-1 993.

吴隼, 叶正隆, 吴军明, 等. 中国古代南方白瓷的组成特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012(7): 1 989-1 993.

[9] Guo Yanyi, Li Guozhen. A study of Dehua white porcelain in successive dynasties[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 1985(2): 198-207.

郭演仪, 李国桢. 历代德化窑白瓷的研究[J]. 硅酸盐学报, 1985(2): 198-207.

[10] 程国安. 日用陶瓷器吸水率测定方法的研究[J]. 中国陶瓷, 1996(1): 36-38.