

柳孜运河遗址出土待修瓷器的检测分析 ——以刻莲瓣白釉盏和青白釉碗为例

胡珺¹, 陈超², 秦颖¹, 龚德才¹

(1. 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 中国科学技术大学文物保护科学基础研究中心, 安徽合肥 230026;
2. 安徽省文物考古研究所, 安徽合肥 230061)

摘要:利用偏光显微镜、X射线荧光光谱、X射线衍射仪及热膨胀仪等对柳孜隋唐运河遗址出土的两件待修复的残破瓷器进行了测试分析和研究。结果显示,样品刻莲瓣白釉盏瓷胎内含有大量棱角状石英颗粒和暗色的含铁矿物,其刻花的填料主要成分是含铁矿物,而青白釉瓷碗胎体中发现了较多的磨碎熟料颗粒,两件瓷器可能各来自于萧窑和景德镇窑,器表污染物分别为土锈和铁锈。

关键词:古瓷器;柳孜运河遗址;景德镇窑;萧窑

中图分类号:K854.3 **文献标识码:**A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2016.10.007

引用格式:胡珺,陈超,秦颖,等.柳孜运河遗址出土待修瓷器的检测分析:以刻莲瓣白釉盏和青白釉碗为例[J].中国科学技术大学学报,2016,46(10):838-844.

HU Jun, CHEN Chao, QIN Ying, et al. Analysis of porcelain unearthed from Liu Zi Canal Ruins: A case study of a white glazed cup with carved lotus petals and a greenish white glazed bowl[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2016,46(10):838-844.

Analysis of porcelain unearthed from Liu Zi Canal Ruins — A case study of a white glazed cup with carved lotus petals and a greenish white glazed bowl

HU Jun¹, CHEN Chao², QIN Ying¹, GONG Decai¹

(1. Department for the History of Science and Scientific Archaeology, and Basic Research Center of Cultural Relic Conservation Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
2. Institute of Cultural Relics and Archaeology of Anhui Province, Hefei 230061, China)

Abstract: Two porcelains which waited for repairing were studied by several instruments, such as polarized light microscopy, X-ray fluorescence spectrometry and dilatometer. The results show that the sample (inside the white glazed cup with carved lotus petals) contains a lot of angular quartz grains and dark iron minerals, and the main filler in the carved pattern is iron minerals. While in another sample (inside the body of the greenish white glazed bowl) more grinded clinker particles are found. It is concluded that the vessels may have been made in Xiao kiln and Jingdezhen kiln. The pollutants on the surface of the

收稿日期:2016-01-18;修回日期:2016-04-14

基金项目:国家文物局考执字(2012)第77号项目资助。

作者简介:胡珺,女,1989年生,硕士生。研究方向:古陶瓷保护修复。E-mail:hj2013@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:龚德才,博士/教授。E-mail:gdclucky@ustc.edu.cn

porcelains are soil rust and iron rust.

Key words: porcelain; Liu Zi canal ruins; Jingdezhen Kiln; Xiao Kiln

0 引言

柳孜运河遗址位于安徽省淮北市濉溪县百善镇柳孜村。柳孜原本是隋唐大运河通济渠上的一个镇，大运河穿镇而过使得这里一时“运漕商旅，往来不绝”，历经隋、唐、宋三代五百多年，最终在南宋时由于河道淤积而遭废弃。1999 年柳孜隋唐运河遗址首次发掘，出土了丰富的遗存，包括 8 艘唐代沉船，1 座宋代石构筑以及唐宋时期来自全国 20 多个窑口的近 40 000 件瓷片，被评为 1999 年全国十大考古新发现^[1]。2012~2013 年，为满足隋唐大运河申请世界文化遗产名录的需要，遂对遗址进行第二次发掘，此次发掘出土的重要遗存包括河道、河堤、桥墩、木船以及大量瓷片等^[2]，其中瓷器残片数以万计，可以修复的器物更是达到 3000 余件，瓷胎多为较粗的泛黄或灰色胎，装饰以印花、刻花、三彩、点彩和堆贴文饰等，而胎体洁白细腻的瓷器多素面。两次发掘出土的瓷片其数量之大、窑口之众，实属罕见，这也为研究唐宋时期南北方瓷器提供了丰富的实物资料。本文即是从第二次发掘出土的可修复的器物中选取了两件典型器物：刻莲瓣白釉盏（出土编号为 2013SL 采集：102）和青白釉碗（出土编号为 2012SL T12⑩：641），进行修复前的测试分析和研究。

1 测试分析

1.1 样品特征

刻莲瓣白釉盏(X1, 见图 1), 器物残片仅存 1/2 左右, 瓷胎呈灰褐色, 胎体结构较为致密, 有未烧透的孔隙和铁质斑点, 瓷釉之间施化妆土。釉色纯白, 内施满釉, 外部釉不到底, 有流釉现象。瓷盏内施以黑色刻花, 底部为矮圈足。器物表面被一层深褐色呈片状的污染物所覆盖, 且外部最为严重, 大为影响器



图 1 刻莲瓣白釉盏(X1)

Fig. 1 Lotus petals carved white glazed cup (X1)

物美观。

青白釉碗(X2, 见图 2), 器物碎裂严重, 残存 10 件瓷片, 瓷胎呈白色, 胎体结构致密, 有闭口小微孔。瓷釉呈青白色, 除底部圈足外, 通体施釉且无纹饰, 从自然断面可看出瓷釉层极薄, 莹润精细, 如翠玉般晶亮透彻。底部圈足窄, 有垫饼烧痕迹。瓷片自然断面有铁锈色污染物嵌入瓷胎。



图 2 青白釉碗(X2)

Fig. 2 Greenish white glazed bowl (X2)

1.2 显微结构分析

样品制备: X1, X2 瓷片的横截面磨制成薄片, 待做显微观察。实验仪器: 偏光显微镜, 型号为 Axio Scope. A1。

在单偏光下进行观察, 样品 X1 釉层、化妆土层与胎体之间有明显的分界线(图 3(a))。釉层厚度为 50 μm 左右, 釉层中含有少量的气泡, 并有大量针状矿物, 为析晶釉, 釉与化妆土的界面处亦有少量针状矿物晶体析出(图 3(c)), 该晶体无色, 正低突起, 结合成分分析, 釉层中含钙量为 9%, 针状矿物晶体可能为钙长石析晶。瓷胎内含有大量棱角状白色颗粒晶体, 糙面不显著, 低正突起, 无解理, 根据光性特征判断为石英, 瓷胎中还含有少许暗色矿物(图 3(a), (b))。胎釉之间为化妆土层, 厚度为 100 μm 左右, 化妆土与胎体相比较细腻, 杂质较少, 内有少量细小的石英颗粒残存, 釉层与化妆土的分界处可能受到污染, 形成一条明显的呈直线状黑色污染带(图 3)。

样品 X2 在单偏光下观察, 釉层为 100 μm 左右, 杂质较少, 釉层中含有较少气泡, 釉层与胎体分界处气泡密集, 有的已穿透釉层, 在釉的最外层有气泡破裂现象, 胎釉间无明显反应层(图 4)。胎体中几乎全是粘土矿物颗粒, 除极其少量的石英和暗色矿物颗粒外, 发现了较多的磨碎的熟料颗粒(图 4(a))。

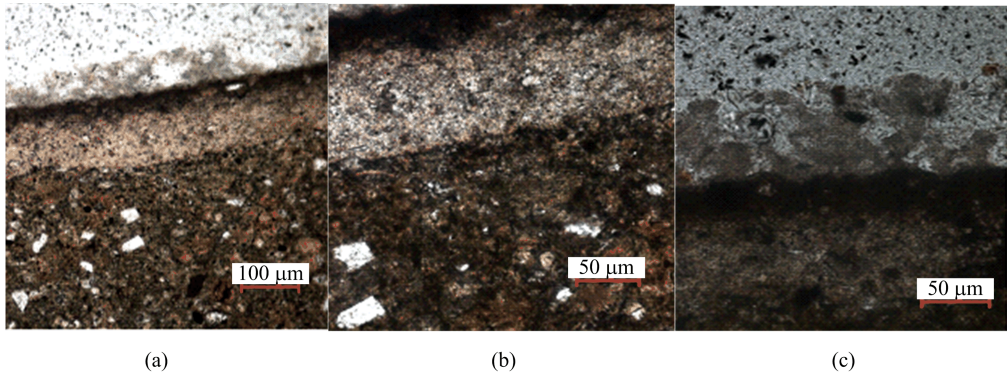


图 3 X1 显微照片

Fig. 3 Micrograph of X1

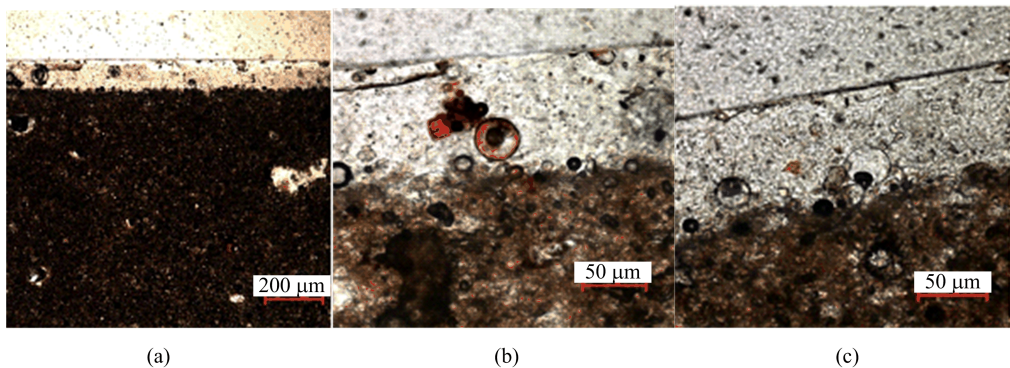


图 4 X2 显微照片

Fig. 4 Micrograph of X2

1.3 胎、釉主成分分析

样品制备:将小块瓷片样品放在去离子水中浸泡,然后置于无水酒精中采用超声波清洗,以去除样品表面的污染物,清洗干净后进行真空干燥。然后用手术刀将瓷片刮下釉层,胎、釉样品再清洗后研磨成粉末,待作 X 射线荧光光谱分析。实验方法:主成分采用 X 射线荧光光谱(XRF)压片法检测。

实验仪器: XRF-1800 型波长色散仪。测试条件:4 kW 端窗铑(Rh)靶 X 光管,管口铍窗厚度为 75 μm,电压、电流分别为 40 kV 和 95 mA。结果见表 1。

从表 1 中可以看出,样品 X1 胎中 SiO_2 的质量分数为 66.36%, Al_2O_3 为 22.51%,同宋元时期南方白瓷相比^[3],具有高铝低硅的北方瓷胎特点。 Fe_2O_3 的质量分数为 4.8%, TiO_2 为 1.56%,原料中铁、钛等具有着色性的杂质高,这可能是胎色较深的原因;X1 的釉中 CaO 质量分数为 9.26%, K_2O , Na_2O 的质量分数分别为 4.59% 和 2.49%。一般认为 CaO 的质量分数小于 10%,同时碱金属氧化物(包扩 K_2O , Na_2O 等)的质量分数大于 3% 时,该釉属于石灰碱釉,由此可判断样品 X1 为石灰碱釉^[4]; X1 化妆土中 SiO_2 的含量低于瓷胎中含量, Al_2O_3

表 1 样品胎、釉及化妆土的化学组成(质量分数,单位:%)

Tab. 1 The chemical component of the body, glazy and mask clay (mass fraction, unit: %)

样品名	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	MgO	P_2O_5	TiO_2
X1 胎	66.36	22.51	1.54	2.73	0.33	4.80	0.74	0.11	1.56
X1 釉	67.10	11.06	9.26	4.59	2.49	1.07	0.97	3.14	—
X1 化妆土	53.02	27.19	4.15	4.85	2.01	2.43	1.79	1.43	1.21
X2 胎	75.83	17.27	0.89	2.98	0.81	0.81	0.38	0.09	0.11
X2 釉	66.25	14.56	13.89	2.69	0.81	0.81	0.94	0.59	—

的含量则高于瓷胎中的含量,化妆土中的硅铝比值为 1.95,而瓷胎的硅铝比值为 2.9,这说明化妆土的原料选择与胎料不同,用了一种含铝量更高的粘土. 样品 X2 胎、釉 X 射线荧光光谱分析显示,X2 胎中 SiO_2 的质量分数为 75.83%, Al_2O_3 为 17.27%,其硅、铝含量具有明显的南方瓷胎的特点;胎中铁、钛含量较低,尤其 TiO_2 仅占 0.11%,因而着色效果不明显,瓷胎呈白色,这说明当时的瓷胎原料经过了淘洗精选方才使用,同时 CaO 的引入在一定程度上也减弱了铁、钛的不良着色影响;一般的,釉中的 Fe_2O_3 和 TiO_2 的含量对釉色的影响很大,釉料中不含 TiO_2 ,这可能是釉色偏白的原因.

1.4 瓷胎物相分析

样品制备:将洗净瓷片釉层用砂纸打磨掉,然后用去离子水进行清洗后研磨成粉末状,待作 X 射线衍射分析.

实验仪器:MXPAHF 型 18 kW 转靶 X 射线衍射仪. **测试条件:**波长 1.541 84 Å,Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线,管压 40 kV,管流 200 mA,衍射范围 $5^\circ\sim 70^\circ$.

图 5 为 X1 胎样 XRD 检测结果,根据图谱可以看出,X1 胎样中的主要矿物成分是莫来石和一些碎屑矿物石英以及矽线石. 图 6 为 X2 胎样 XRD 检测结果,图谱特征显示 X2 胎样主要矿物成分是石英和莫来石.

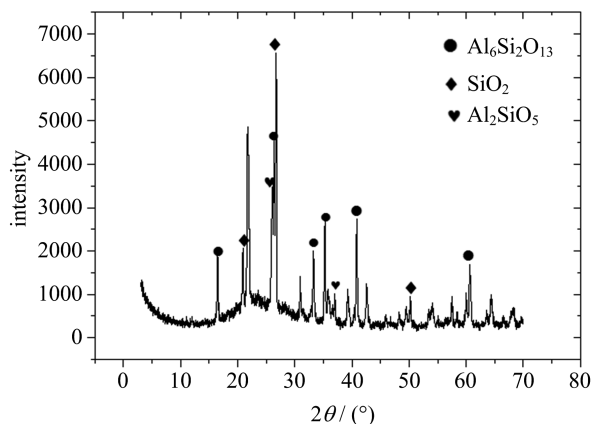


图 5 X1 胎样 XRD 检测结果

Fig. 5 Test results of X1 sample from body inside

1.5 表面污染物成分及物相分析

两件样品由于常年埋藏于地下,受埋藏环境影响遭到不同程度、不同类别的污染,不仅在一定程度上影响了器物的美观,并且可能会有碍于胎釉的健康状况. 肉眼观察可以看出(图 7(a)),刻莲瓣白釉盏(X1)外部受到大片污染,污染物为深褐色,呈块

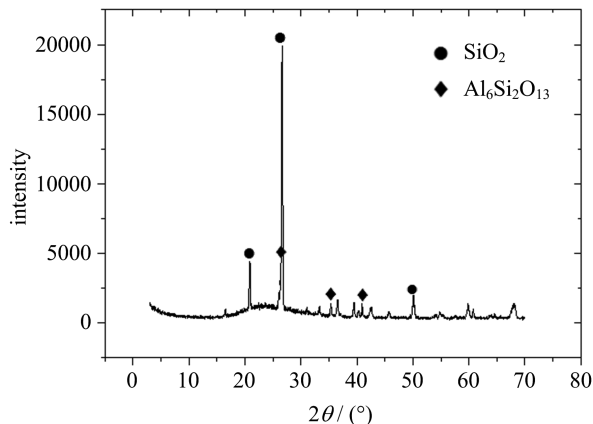


图 6 X2 胎样 XRD 检测结果

Fig. 6 Test results of X2 sample from body inside



(a) X1 污染物照片

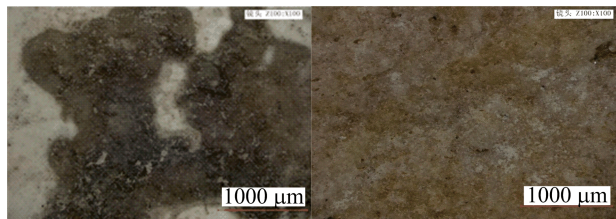
(b) X2 污染物照片

图 7 样品污染物照片

Fig. 7 Photos of the sample pollutant

状集中于白色化妆土上和瓷盏底部,严重影响了器物外观,而施釉部分污染物较少且呈零星分布. 青白釉碗(X2)的污染物主要集中于瓷片的自然断面和裂隙(图 7(b)),呈铁锈色,污染物已沁入瓷胎,增加了清洗难度.

从 X1 表面附着污染物 100 倍下视频显微照片(图 8(a))可看出,X1 表面污染物呈褐色结壳状. 对其进行 XRD 检测分析,从 XRD 图谱(图 9)可看出,污染物主要是 SiO_2 和 CaCO_3 ,均为土壤中的常见物质,由此判断 X1 上的污染物可能为土锈. 这种土锈是在地下水含量较大的泥土中形成的,与瓷器表面接触的泥土经过长期的化学作用,在土锈和器物



(a) X1 显微照片

(b) X2 显微照片

图 8 样品污染物 100 倍下视频显微照片

Fig. 8 Sample pollutant under 100× video micrograph

结合部位通常会析出一层白色的无机盐类物质(图 8(a)),粘连在器物表面形成牢固的硬质结壳,不易去除。

X2 横截面附着污染物的 100 倍视频显微照片显示,黄色颗粒状污染物深深嵌入白色瓷胎的微小缝隙(图 8 b). 将其与未受污染部分的 XRF 检测结果进行对比分析,结果显示受污染部分 Fe 的含量大大高于未受污染部分(高出 32.83%),由此判断, X2 上的黄色污染可能为铁锈。

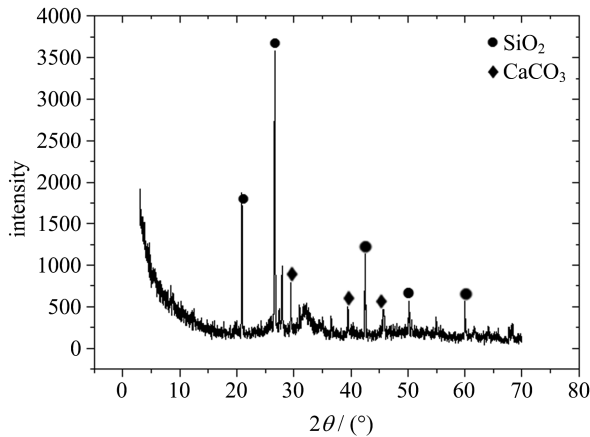


图 9 X1 污染物 XRD 谱图

Fig. 9 XRD pattern of the pollutant on X1

1.6 色料分析

对刻莲瓣白釉盏(X1)黑色刻花部分(见图 1)进行成分分析. 在洗净瓷片釉面未刻花处、釉面黑色刻花处以及断面刻花处各选 3 点进行 XRF 检测, 然后取 3 点平均值进行对比分析. 结果显示, 釉面上选取

的未刻花处 Fe 的质量分数为 1.07%, 带有黑色刻花处 Fe 的质量分数为 6.69%, 而断面上的刻花处检测 Fe 的质量分数为 50.36%, 由此可判断刻花部分色料为含铁矿物, 并为釉下彩. 观察瓷片断面, 可以看出色料与化妆土位于同一层面, 处于胎釉之间, 分析其工艺可能是于灰褐色瓷胎上施一层白色化妆土, 然后用尖状物在化妆土上刻划出花纹并将划花部分的化妆土剔除, 最后填色料. 此工艺与磁州窑系的白釉刻划花装饰技法的特点很相似, 磁州窑的刻花一般以莲花、卷草和牡丹等为素材, 填料多为赭石, 而赭石的成分主要是 Fe_2O_3 [5].

1.7 烧成温度分析

样品制备: 用砂纸将瓷片样品刻莲瓣白釉盏(X1)和青白釉碗(X2)表面的釉以及化妆土打磨干净, 然后将其制成 $10\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的长方体, 置于热膨胀仪中进行检测. 实验仪器: 德国耐驰(Netzsch)公司生产的热膨胀仪 DIL 402 C (1 600 °C model). 测试条件: 升温速率为 5 K/min.

利用热膨胀法对陶瓷的最初烧成温度进行测定, 是根据陶瓷在重烧过程中出现净收缩时的温度来推断的. 图 10 为 X1, X2 测温曲线图. 从测温曲线可以看出, 样品 X1 在 1 050 °C 左右时有一个明显的拐点, 开始出现净收缩现象, 因此推断其初始烧成温度在 1 050 °C 左右(图 10(a)). 而青白釉碗(X2)到 1 200 °C 时仍然未出现明显的净收缩现象, 据此推断其初始烧成温度大于 1 200 °C (图 10(b)).

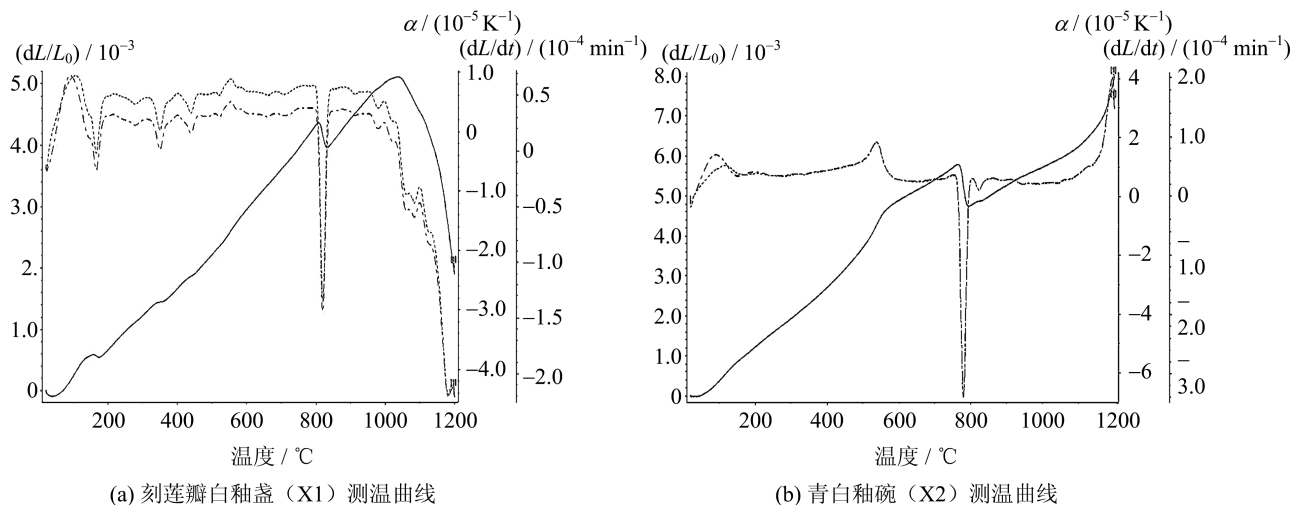


图 10 样品 X1, X2 测温曲线图

Fig. 10 Temperature curve of sample X1 & X2

2 讨论

(I) 样品刻莲瓣白釉盏(X1)

瓷胎内含有大量棱角状石英颗粒、暗色矿物,加之烧成温度不高(1 050 °C 左右),因而胎色较深且胎体不够致密,有未烧透的孔隙和铁质斑点,胎体主要矿物成分是莫来石、一些碎屑矿物石英和矽线石。瓷釉为钙碱釉,釉层中有针状晶体析出,而釉层钙的质量分数为 9%,针状晶体可能为钙长石析晶。化妆土层与胎体相比较细腻,化妆土与瓷胎的硅铝比值显示化妆土的原料选择与胎料不同,用了一种含铝量更高的粘土。黑色刻花的填料主要成分是含铁矿物。

(II) 样品青白釉瓷碗(X2)

胎体中几乎全是粘土矿物颗粒,除少量石英和暗色矿物颗粒外,发现了较多的磨碎的熟料颗粒,铁、钛含量较低,尤其 TiO_2 仅占 0.11%,因而瓷胎呈白色,这说明当时的瓷胎原料经过了淘洗精选方才使用,烧成温度较高($>1\ 200\ ^\circ\text{C}$)使得胎体结构致密,胎体中主要矿物成分是莫来石和石英。釉层薄,杂质较少,釉层中含有大大小小的穿透或即将穿透釉层的气泡。

(III) 产地分析

从 X1 胎、釉及化妆土的 X 射线荧光光谱分析(表 1)可看出,样品 X1 胎中 SiO_2 的质量分数为 66.36%, Al_2O_3 为 22.51%,同宋元时期南方白瓷相比^[3],具有高铝低硅的北方瓷胎特点。与唐宋时期北方巩窑、宜阳窑、萧窑的白瓷^[6]进行对比发现,样品 X1 瓷胎中的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 更接近于萧窑,而与巩窑和宜阳窑差距较明显(图 11)。从样品 X1 的装饰技法来看,为白地黑花,与磁州窑系的装饰技法相似。磁州窑系泛指以磁州窑为中心的宋元时期生产化妆白瓷、彩绘瓷和化妆土剔刻花装饰瓷器的民间窑场。而萧窑的白釉瓷器,其装饰手法主要是印花、刻花、白地绘黑花以及剔花^[7],具有典型的磁州窑风格,为宋元时期磁州窑系窑场。因此,无论从瓷胎成分还是从装饰技法来看,样品 X1 都与萧窑的白釉瓷十分相似。

青白瓷是宋代时期烧制的一种独特风格的瓷器,其釉色青中透白、白里泛青,介于青白之间故得名,以景德镇窑为典型代表。将青白瓷碗(X2)、景德镇宋元时期青白瓷^[8]以及宋代繁昌窑的青白瓷^[9]进行对比发现,X2 与景德镇窑青白瓷胎硅铝比十分相

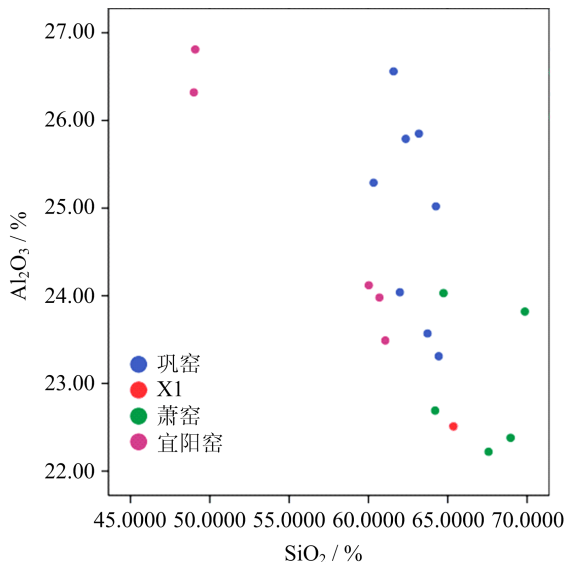


图 11 X1 瓷胎中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的散点图

Fig. 11 Scatterplot of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the porcelain body of X1

近,从图 12 中也可以明显看出,样品 X2 瓷胎成分与景德镇窑青白瓷集中在一起。加之样品 X2 胎质细腻且呈白色,釉色透明度高、光泽性强,釉色清白,与景德镇窑青白瓷的风格相似,从外观形貌结合成分分析,判断 X2 可能为景德镇窑青白瓷,且由于其通体无纹饰,进一步判断年代可能为北宋早期。

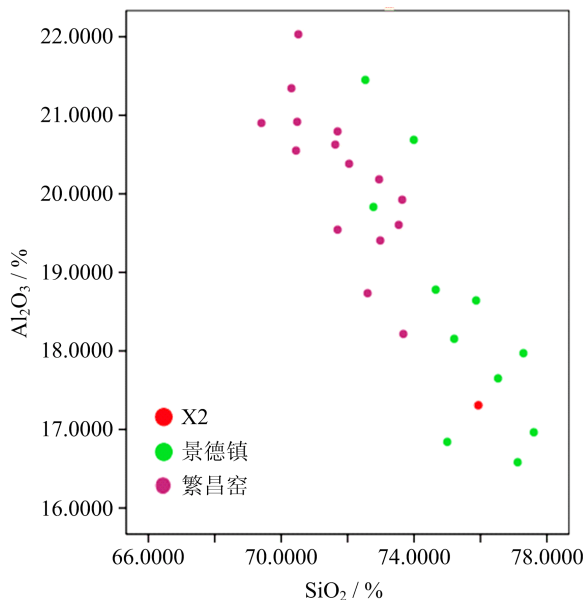


图 12 X2 瓷胎中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的散点图

Fig. 12 Scatterplot of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the porcelain body of X2

3 结论

本文对安徽淮北柳孜运河遗址出土待修复的两件瓷器的成分、物相、烧成温度、污染物等进行了检测分析。利用这些分析结果,对这两件瓷器的产地进行了对比分析。结果表明,刻莲瓣白地黑花白釉盏(X1)可能来自安徽萧窑;青白釉瓷碗(X2)可能来自景德镇窑,且该窑口胎体配料中以加熟料为特色。样品 X1 表面污染物主要为土锈,而样品 X2 自然断面的污染物主要为铁锈。污染物的检测分析不仅为后期选用何种正确的清洗方式提供了有效依据,更是为保护修复研究工作提供了重要的基础资料。

参考文献(References)

- [1] 杨建华. 淮北柳孜隋唐运河遗址出土的古陶瓷研究概述[J]. 文物鉴定与鉴赏, 2014(9):14-19.
- [2] 陈超. 淮北柳孜隋唐运河遗址出土的钧瓷器[J]. 文物鉴定与鉴赏, 2014(9):28-31.
- [3] 吴隽, 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, 32(7): 1989-1993.
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, 32(7):1 989-1 993.
- [4] 刘康时. 陶瓷工艺原理. [M]. 广州:华南理工大学出版社, 1990:185
- [5] 刘天鹰. 浅谈磁州窑的装饰主要技法与特点[J]. 文物春秋, 1995(3):50-52, 88.
- [6] 朱铁权, 王昌燧, 毛振伟, 等. 我国北方唐宋时期白瓷化妆土 EDXRF 成分分析[J]. 中国陶瓷, 2006, 42(3):44-46, 38.
ZHU Tiequan, WANG Changsui, MAO Zhenwei, et al. Microanalysis of the mask clay of white porcelain from Gong and Yi Yang klin Chinese Tang& Song dynasty using EDXRF[J]. China Ceramic, 2006, 42(3):44-46, 38.
- [7] 崔建林. 中国陶瓷艺术鉴赏[M]. 北京:中国戏剧出版社, 2007:236
- [8] 熊春华, 饶宗旺, 曹春娥, 等. 景德镇青白瓷起源与发展的探讨[J]. 中国陶瓷, 2007, 43(11):80-82, 79.
XIONG Chunhua, RAO Zongwang, CAO Chun'e, et al. Discuss on the origin and development of greenish white porcelain in JingDeZhen [J]. China Ceramic, 2007, 43(11):80-82, 79.
- [9] 杨玉璋, 张居中, 咎义. 繁昌窑青白瓷化学组成分析及其衰落原因考察[J]. 考古与文物, 2010(2):105-108.