

文章编号: 1005-1538(2013)03-0071-11

临水窑与介休窑白底彩绘工艺的对比研究

胡彩虹^{1,2}, 罗武干^{1,2}, 王昌燧^{1,2}, 孟耀虎³

- (1. 中国科学院古脊椎动物演化与人类起源重点实验室, 北京 100044;
2. 中国科学院大学科技史与科技考古系, 北京 100049;
3. 山西省考古研究所, 山西太原 030001)

摘要: 白底黑花装饰风格的瓷器, 始终是陶瓷、科技界和陶瓷爱好者关注的热点。临水窑(磁州窑)与介休窑白底黑花风格的瓷器之间有着密切的联系, 但是对于两窑产品的科技分析甚少, 至于两者的对比研究更是无从谈起。因此, 本工作利用岩相分析、SEM-EDS 等方法分析了临水窑(磁州窑)、介休窑样品的瓷胎、化妆土及瓷釉的化学成分和显微结构。比较分析显示, 两窑样品的瓷胎均为低硅高铝配方, 且介休窑瓷胎中的 Al_2O_3 含量更高; 两窑瓷胎粗糙, Fe_2O_3 、 TiO_2 含量较高, 致使其呈浅黄色。瓷胎表面均施有化妆土, 所不同的是, 介休窑的瓷胎表面施有两层化妆土, 其靠近釉的一层化妆土(h2), Fe_2O_3 、 TiO_2 含量极低, 靠近胎的一层化妆土(h1), Fe_2O_3 、 TiO_2 含量较高; 临水窑样品的瓷胎表面仅施一层化妆土, 其 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量较低, 但高于介休窑近釉层化妆土中的相应含量。介休窑瓷釉为典型的高钙釉, 而临水窑则为典型的碱钙釉和钙碱釉。不难认识到, 介休窑似在临水窑白底黑花及化妆土工艺的基础上, 因地制宜, 勇于创新, 形成了成本低廉、技术先进的两层化妆土工艺, 在当地原料较为粗糙的条件下, 生产出质量较好的白底釉下彩绘瓷器。

关键词: 临水窑; 介休窑; SEM-EDS; 白地黑花; 化妆土; 制作工艺

中图分类号: IC878.5; K879.4 **文献标识码:** A

0 引言

磁州窑是我国古代北方最大的民窑体系, 是民间陶瓷艺术的杰出代表, 其白地釉下黑彩, 被古陶瓷界称之为“白地黑花”, 是磁州窑最典型的装饰工艺。它将中国传统的水墨画、书法艺术与陶瓷工艺有机结合, 形成了崭新的陶瓷艺术, 开创了陶瓷美学的新境界, 其影响遍及大江南北, 在河南、河北、山西和山东等地形成了一个以磁州窑装饰风格为主要特点的庞大的陶瓷生产体系^[1-7], 为后世青花、釉里红、斗彩、五彩等陶瓷精品的出现奠定了坚实的基础。

磁州窑中心窑场有三处: 其一, 在潞阳河流域, 以彭城窑为代表; 其二, 在漳河流域, 以观台窑为典型; 其三, 在滏阳河流域, 即现今的峰峰矿区, 因临水窑而闻名。2002 年, 临水古窑址的发掘和研究, 使人们普遍认识到, 临水窑是古磁州地区最早的瓷器烧造中心, 其上迄隋唐下至元代, 在其影响下, 彭城、

观台两窑逐渐发展而成^[6,8-9]。

山西地处河南、河北与陕西之间, 煤矿、瓷土资源丰富。自唐以来, 在定窑、磁州窑等影响下, 山西地区陶瓷业得以长足的发展, 成为我国古代瓷器烧造的重要地区。宋金时期, 山西的制瓷业达到高峰, 经考古调查与发掘, 在山西全境已发现六十多处大、小窑址, 而有关墓葬与遗址也出土数量不菲的本地瓷器^[10-12]。

介休窑位于山西省介休市境内, 是山西较大的窑场, 于上世纪 50 年代被发现。介休窑创烧于北宋, 盛于宋金。目前介休窑发现有两处窑场, 一处位于洪山镇, 另一处位于介休城内。介休窑(洪山镇)是山西中部地区宋金时期烧造水平和质量较高的瓷窑, 其白底红花与磁州窑、当阳峪窑的白釉釉下黑彩划花装饰极为相似, 唯色彩更加鲜艳美观^[10-14]。

近年来的考古成果显示, 过去所谓磁州窑的产品, 实际上很可能产于河北、河南、山西、山东、陕西等地区的古窑址。在古代, 各个窑场为了竞争市场,

收稿日期: 2011-04-20; 修回日期: 2013-03-21

基金项目: 中国科学院知识创新方向性项目资助(KZCX2-YW-Q1-04), 国家自然科学基金面上项目资助(10979075)

作者简介: 胡彩虹(1977—), 女, 2008 中科院研究生院硕士毕业, 2012 年博士毕业, 工程师, 中国科学院古脊椎动物与古人类研究所。研究方向: 科技考古, E-mail: huch@gucas.ac.cn

不断增加瓷器品种、提高产品质量,既吸收外地窑口的先进经验,更致力于自身的创新,从而为我们留下了一份宝贵的科学技术和文化艺术的遗产^[11]。

多年以来,众多专家学者以观台窑为主要对象,从绘画特点、物理特性、化学成分、显微结构等方面,展开了颇为全面而深入的研究,取得了十分丰硕的成果^[7,14,16~19]。然而,由于临水窑发现较晚,相关的研究甚少,更谈不上科技分析。山西境内的古窑址(浑源窑、平定窑、介休窑等),虽开展过一些研究^[1,6,12~14],但多以绘画特点为主,科技分析也几乎不见,至于临水窑与介休窑的对比研究,更是无从谈起。

鉴于此,认为有必要采用岩相显微镜、SEM-EDS 等方法,分析有关临水窑、介休窑样品的瓷胎、化妆土及瓷釉的化学组成及显微结构等,进而揭示两窑白底黑(褐、红)花瓷器的制作工艺及其异同。

1 样品描述及测试分析

1.1 样品描述

样品有 10 枚临水窑白底黑、褐花瓷片样品,其中宋代 2 枚,金代 3 枚,元代 5 枚;7 枚介休窑白底黑(褐、红)花瓷片样品,均为宋代。样品的具体信息如表 1 所示。

表 1 临水窑、介休窑的样品信息

Table 1 Details of samples

窑口	编号	年代	出土地点	样品特征		胎的特征	釉面特征
				内侧	外侧		
临水窑	H3	宋		素胎	白底黑彩	黄、粗糙	有光泽,有细裂纹
	H11	宋		素胎	白底黑彩	黄、粗糙	有光泽、有细裂纹
	T3-2	金	河北	白底褐彩	黑釉	黄、粗糙	光滑,有黑点、细裂纹
	T3-3	金	省邯	白底褐彩	灰白釉	黄、粗糙	光滑、有凹凸小点
	T3-7	金	郸市	素胎	白底黑彩	灰黄、粗糙	光滑,有小黑点、杂色
	H4-A	元	峰峰	白底黑彩	素胎	黄、粗糙	有光泽、有裂纹、有小黑点
	H19	元	矿区	白底褐彩	黑釉	黄、粗糙	有光泽、有破损、裂纹
	H16	元	临水镇	白底褐彩	褐釉	黄、粗糙	光滑、有裂纹
	H22	元		白底褐彩	白釉	黄、粗糙	光滑、有小点、裂纹
	H23	元		白底褐彩	黑釉	黄、粗糙	光滑、有裂纹
介休窑	JX1	宋		白底黑花	素胎	灰、粗糙	玻璃光泽、有大的裂痕
	JX2	宋	山西	白底红花	白釉	灰、粗糙	玻璃光泽,有裂纹
	JX3	宋	省介	白釉	白底褐花	黄、粗糙	玻璃光泽,有破损
	JX5	宋	休市	白底红花	白釉	黄、粗糙	玻璃光泽,有细裂纹
	JX8	宋	洪山	白底褐花	黄釉	灰、粗糙	有光泽
	JX11	宋	镇	灰白釉	白底黑花	黄、粗糙	玻璃光泽、有小开片
	JX14	宋		白底红花	灰白釉	黄、粗糙	玻璃光泽

1.2 分析方法

1.2.1 显微分析 从样品横断面切下 3mm 左右的样品,分别制成 0.5mm 和 0.03mm 标准厚度的反光片和超薄光片(透光片)。使用 KEYENCE 公司生产的 VHX-600 显微镜观察样品的显微结构,使用 Olympus 公司生产的 BX51 偏光显微镜观察样品的岩相显微结构。样品的岩相结构参见图 5~12,样品的显微结构参见图 2、4。

1.2.2 扫描电镜能谱分析(SEM-EDS) 扫描电镜

(SEM-EDS) 测试分析在中国科学院古脊椎动物与古人类研究所古脊椎动物进化系统学重点实验室进行,测试仪器为日本日立(Hitachi)公司生产的 S-3700 型扫描电子显微镜。分析采用背散射模式(BSE),其分辨率为 4.0nm,低真空,工作电压为 25kV,放大倍数为 70~130 倍,测量误差介于 10%~15% 之间。该电镜配有美国牛津公司生产的 INCA X-act 型能谱仪,用于分析样品的化学成份。将样品用切割机切下约 2~3mm 的薄片,并且用德

国进口细砂纸打磨薄片两面,经超声波震荡清洗,然后用酒精清洗,晾干后 3 枚样品为一组,用导电胶将其固定在载样台上,并用日产吸耳球处理样品表面的灰尘,然后将载样台推入箱体进行测试。为了避免 SEM-EDS 分析时,小光斑测试带来的偏差,采集数据时将背散射电子像(BSE)与反光片照片对应起来(图1~4),测试时在样品瓷胎、瓷釉、化妆土每个部位均选择 2~3 个较大区域进行分析。其中测

试釉、化妆土时所选区域宽度在 60~120 μm 之间,接近釉及化妆土的厚度;测试胎时所选区域宽度更大,在 700 μm 以上,所有测试区域长度均大于其宽度。最后进行算术平均,得出每个样品胎、釉、化妆土成分的平均数值。

2 研究结果及讨论

分析结果见表 2 和表 3。

表 2 临水窑胎-化妆土-釉 SEM-EDS 分析微区成分

Table 2 SEM-EDS results of samples from Linshui kiln

(wt %)

样品编号	年代	分类	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
H3	宋	Y	0.84	0.94	15.29	72.41	4.19	5.54	0.54	0.26
		H	0.55	0.16	31.47	60.58	3.11	1.30	1.45	1.37
		T	0.26	0.18	24.86	67.55	2.79	0.32	2.32	1.72
H11	宋	Y	1.01	0.71	11.77	75.45	6.93	3.04	0.74	0.36
		H	0.53	0.25	30.56	60.77	3.54	1.43	1.57	1.34
		T	0.40	0.33	24.15	67.62	2.12	0.94	2.86	1.57
T3-2	金	Y	1.54	0.22	13.71	73.97	5.35	3.42	0.83	0.95
		H	0.80	0.18	27.26	63.87	3.53	1.07	1.65	1.63
		T	0.55	0.30	22.53	68.77	2.43	1.06	2.82	1.54
T3-3	金	Y	2.36	0.32	14.81	73.99	4.07	3.75	0.65	0.04
		H	1.01	0.13	30.98	60.81	3.29	0.95	1.61	1.22
		T	0.49	0.17	23.77	68.33	1.71	1.17	2.77	1.59
T3-7	金	Y	1.09	0.41	14.86	72.09	4.85	5.27	0.98	0.45
		H	0.34	0.09	27.46	65.41	3.19	0.92	1.17	1.43
		T	0.36	0.27	23.05	69.62	2.60	0.47	2.09	1.55
H4-a	元	Y	2.15	0.44	15.10	72.99	4.79	3.41	0.69	0.43
		H	0.97	0.32	27.31	63.11	3.49	0.98	1.80	2.01
		T	0.54	0.27	18.87	73.57	1.93	0.87	2.53	1.41
H19	元	Y	1.25	0.68	12.32	77.24	4.45	3.69	0.30	0.08
		H	0.80	0.27	24.45	66.82	3.66	1.46	1.13	1.43
		T	0.44	0.25	19.70	72.43	2.26	0.52	3.30	1.10
H16	元	Y	1.82	0.25	14.00	74.78	4.69	3.39	0.84	0.24
		H	0.99	0.15	31.07	60.71	2.84	1.07	1.65	1.52
		T	0.46	0.23	23.11	69.05	1.62	0.85	2.60	2.07
H22	元	Y	2.59	0.36	15.02	73.59	3.67	3.99	0.60	0.18
		H	0.82	0.09	28.19	64.04	2.36	1.63	1.28	1.59
		T	0.34	0.24	22.54	69.89	1.74	0.85	2.74	1.66
H23	元	Y	1.16	0.65	15.22	72.68	4.45	5.04	0.61	0.19
		H	0.55	0.13	31.53	60.63	3.11	1.55	1.02	1.49
		T	0.37	0.18	22.32	69.43	2.50	1.24	2.52	1.43

注: 英文字母 y、h、t 分别代表釉、化妆土和胎。

表3 介休窑胎-化妆土-釉 SEM-EDS 分析结果

Table 3 SEM-EDS results of samples from Jiexiu kiln

(wt %)

年代	分类	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
jx1	y	0.75	0.30	23.64	62.96	2.72	8.70	0.44	0.49
	h2	0.48	0.24	30.63	63.12	3.32	0.76	0.63	0.81
	h1	0.35	0.47	30.26	62.73	1.88	0.58	1.50	2.23
	t	0.20	0.42	26.18	66.55	1.46	0.71	2.56	1.93
jx2	y	0.57	0.73	17.17	66.67	2.01	11.43	1.01	0.41
	h2	0.42	0.19	29.62	63.38	3.17	1.68	0.83	0.72
	h1	0.22	0.36	31.71	61.50	1.26	0.98	1.65	2.32
	t	0.20	0.33	28.10	63.50	1.17	0.87	3.40	2.42
jx3	y	0.46	0.89	13.06	67.90	2.75	13.95	0.63	0.37
	h2	0.42	0.15	30.60	62.40	3.09	1.07	0.75	1.53
	h1	0.10	0.30	30.83	62.77	1.17	0.50	1.48	2.85
	t	0.19	0.14	28.19	65.77	1.06	0.61	1.98	2.06
jx5	y	0.97	0.70	11.63	69.73	3.60	12.40	0.78	0.21
	h2	0.71	0.20	29.16	63.01	3.84	1.19	0.91	0.99
	h1	0.31	0.55	31.40	61.27	2.13	0.76	1.50	2.10
	t	0.26	0.37	27.82	63.80	1.60	0.79	3.40	1.96
jx8	y	0.60	0.57	14.94	65.42	2.39	14.90	0.85	0.33
	h2	0.22	0.33	28.28	65.98	2.63	0.85	0.91	0.79
	h1	0.20	0.24	31.93	61.39	1.29	0.70	1.96	2.29
	t	0.16	0.47	26.45	65.86	1.73	0.62	2.37	2.35
jx11	y	0.71	0.96	11.86	68.01	2.78	14.85	0.59	0.24
	h2	0.51	0.13	28.70	64.67	3.41	1.13	0.71	0.75
	h1	0.25	0.40	30.80	62.08	1.67	0.67	1.58	2.54
	t	0.26	0.37	28.61	64.27	1.29	0.83	2.45	1.92
jx14	y	0.59	0.92	12.23	67.89	2.98	13.66	0.27	1.45
	h2	0.46	0.18	28.34	63.85	3.76	1.01	1.06	1.33
	h1	0.23	0.42	29.78	63.16	1.94	0.56	1.86	2.04
	t	0.18	0.38	29.67	62.55	1.29	0.82	2.16	2.96

注: 英文字母 t、h1、h2、y 分别代表胎、近胎化妆土层、近釉化妆土层、釉。

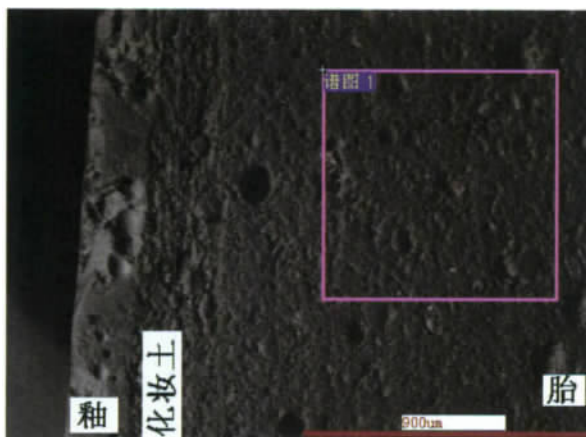


图1 样品 H19 的 SEM 背散射电子像
Fig.1 SEM-BSE electron image of Sample H19

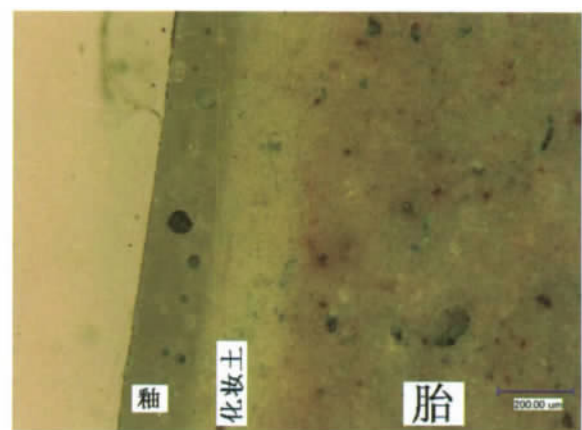


图2 样品 H19 的体视显微镜反射照片
Fig.2 SM reflective photo of H19

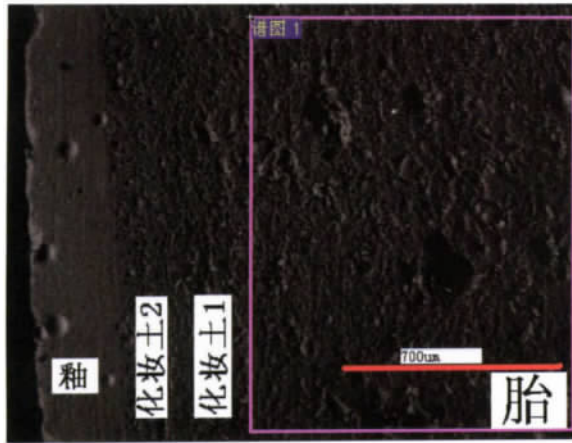


图 3 样品 JX5 的 SEM 背散射电子像

Fig.3 SEM - BSE electron image of Sample JX5

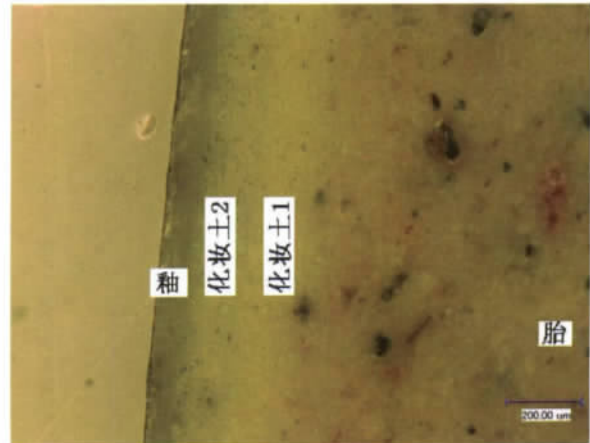


图 4 样品 JX5 的体视显微镜反射照片

Fig.4 SM reflective photo of JX5

2.1 显微分析

显微分析结果表明,临水窑白底黑花样品在釉与胎之间均施有一层化妆土,厚度约在 180 ~ 200 μm 之间,该化妆土颗粒较小,杂质少,未熔融石英颗粒也较少,总体来说比较均匀细腻。化妆土与釉、胎之间分层清晰,在化妆土与釉的结合处存在黑色絮状反应层。样品的釉厚约在 120 ~ 180 μm 之间,釉色半透明、玻璃相,有少量未熔融石英颗粒和少量气泡。样品的胎中有未熔石英颗粒,棱角较为圆润,可见莫来石晶体(图 5、6、12)。

介休窑样品的胎、釉之间,均施有两层化妆土,与以往研究结果吻合^[10,11]。为便于叙述,将靠近胎的化妆土层称为“h1”,而将靠近釉的化妆土层称为“h2”。岩相分析表明,h1 与 h2 的厚度相近,约在 100 ~ 120 μm 之间;h2 与釉结合处存在晶体反应层(图 10) h1 与 h2 结合处存在黑色絮状反应层,而 h1 与胎结合处界线清晰,无反应层。两层化妆土的

颗粒细腻,杂质及未熔的石英颗粒较少,而 h2 的残存石英颗粒更少,也更为细腻。偏光显微镜下,h2 比 h1 具有更强的消光性。SEM-EDS 分析表明,两者的成分存在差异(详见下文)。样品的釉色透明,呈玻璃态,有少量未熔石英颗粒,釉厚约在 70 ~ 150 μm 之间;样品胎中石英颗粒较多,蚀蚀较为明显,可见莫来石晶体,表明其烧成温度较高(图 7 ~ 11)。

2.2 SEM-EDS 分析

2.2.1 临水窑胎-化妆土-釉配方特征 临水窑 SEM-EDS 的分析数据显示(表 2):样品瓷胎的 SiO₂ 含量在 67.55% ~ 73.57% 之间,Al₂O₃ 含量在 18.87% ~ 24.86% 之间,为典型的低硅高铝配方。胎内 Fe₂O₃、TiO₂ 含量相对较高,Fe₂O₃ 含量在 2.09% ~ 3.3% 之间,TiO₂ 含量在 1.1% ~ 2.07% 之间。显然,过高的 Fe₂O₃、TiO₂ 含量,不利于白釉的呈色。因此,其瓷胎表面均施有一层化妆土(详见岩相分析部分)。临水窑化妆土内 Al₂O₃ 的含量高

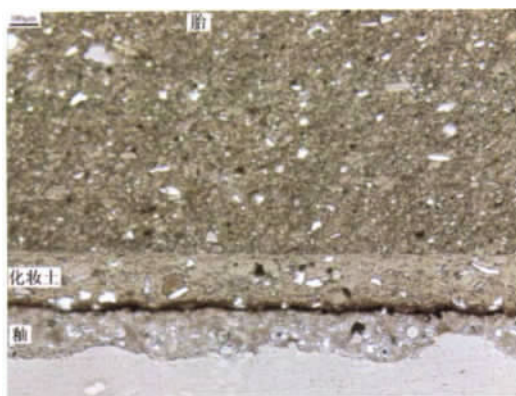


图 5 样品 T3-2 的岩相照片

Fig.5 Petrographical photo of sample T3-2

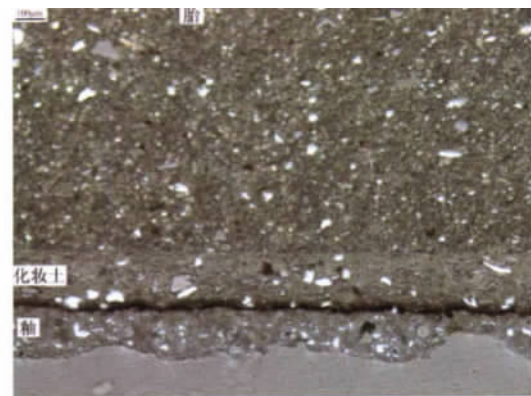


图 6 样品 T3-2 的偏光照片

Fig.6 Polarized light photo of sample T3-2

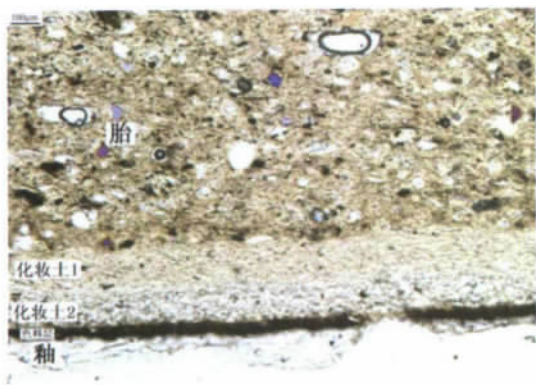


图7 样品 JX5 的岩相照片

Fig.7 Petrographical photo of sample JX5

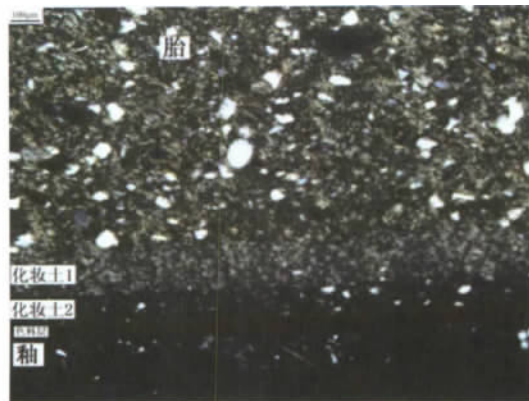


图8 样品 JX5 的偏光照片

Fig.8 Polarized light photo of sample JX5

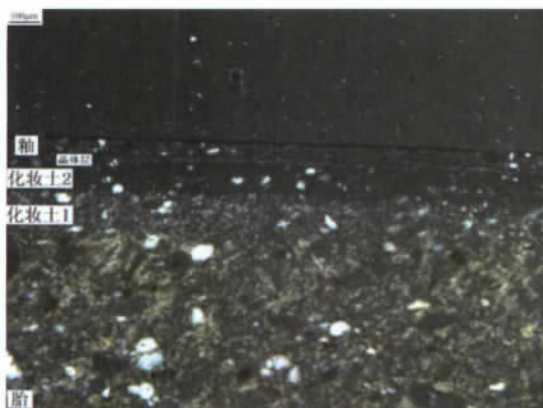


图9 样品 JX3 的岩相照片

Fig.9 Petrographical photo of sample JX3

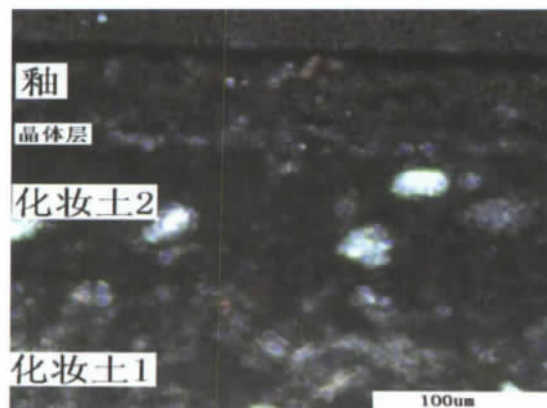


图10 样品 JX3 的偏光照片

Fig.10 Polarized light photo of sample JX3

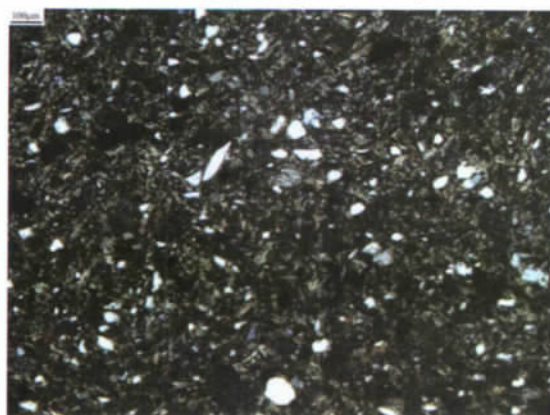


图11 样品 JX5 胎的偏光照片

Fig.11 Polarized light photo of JX5(body)



图12 样品 T3-2 胎的偏光照片

Fig.12 Polarized light photo of T3-2(body)

于胎内相应含量(图13)。表2与图14皆显示,其化妆土中 Fe_2O_3 含量明显低于瓷胎的相应含量,而 TiO_2 含量也相对偏低。样品化妆土的 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 等含量明显高于瓷胎的相应数值,而 CaO 、 MgO 等含量则与瓷胎的相应含量相近。由此可见,临水窑化妆土的原料质量明显优于瓷胎的原料。

临水窑样品的瓷釉中, Fe_2O_3 、 TiO_2 等致色组分

含量均低于瓷胎与化妆土的相应数值,而 K_2O 、 CaO 、 Na_2O 、 MgO 等溶剂元素含量则显著高于瓷胎与化妆土的相应含量,但其 Al_2O_3 含量远低于瓷胎与化妆土的相应含量。需要特别指出的是,临水窑样品瓷釉的钙含量普遍低于其钾含量。根据李家治先生等建议的釉系类型划分标准可知:钙釉: $b \geq 0.76$;钙-碱釉: $0.76 > b \geq 0.50$;碱-钙釉: $0.50 > b$ ^[15]。经

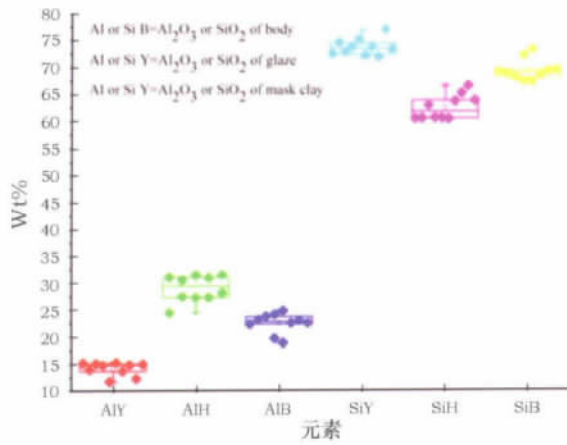


图 13 临水窑胎-化妆土-釉 Al, Si 箱式图
 Fig. 13 Box - chart of Al and Si in bodies, glazes and decoration of samples from Linshui kiln

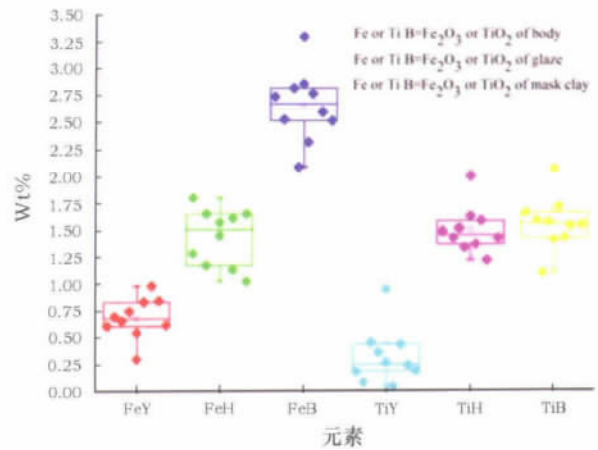


图 14 临水窑胎-化妆土-釉 Fe, Ti 箱式图
 Fig. 14 Box - chart of Fe and Ti in bodies, glazes and decoration of samples from Linshui kiln

计算可知,大部分临水窑样品的瓷釉属于碱钙釉(8个样品 $0.50 > b$),少量为钙碱釉(两个样品 $0.76 > b \geq 0.50$,其中一个为 0.56,另一为 0.50)。

2.2.2 介休窑胎-化妆土-釉配方特征 介休窑样品的 SEM-EDS 分析数据显示(表 3):样品瓷胎的 SiO_2 含量介于 62.55% ~ 66.55% 之间, Al_2O_3 含量介于 26.18% ~ 29.67% 之间,同样为典型的低硅高铝原料配方。h2 与 h1 中 Al_2O_3 相差不大,均高于胎中 Al_2O_3 的含量(图 15)。胎内呈色组分 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量都较高, Fe_2O_3 含量与临水窑相近,但 TiO_2 含量高得多。为改善釉层的颜色,介休窑样品瓷胎表面均施有两层化妆土(详见岩相分析部分)。表 3 与图 16 皆表明,h1 中的 Fe_2O_3 含量低于胎内 Fe_2O_3 的含量,但其 TiO_2 含量与瓷胎的含量相近。相比之下,化妆土 h2 中的 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量远低于胎体及 h1 中的相应含量。

不难认识到,介休窑样品的两层化妆土(h1 和 h2)选用的原料明显不同。岩相分析表明,介休窑 h2 比 h1 残存石英颗粒更少,颗粒度更细小。这似乎暗示,h2 的原料曾经精选,同时还进行了精心处理,致使其颗粒更为细腻,这对白釉的呈色极为有利。

介休窑样品瓷釉的 Fe_2O_3 、 TiO_2 等致色组分含量远低于胎体及 h1 的相应含量,也略低于化妆土 h2 的相应含量,然而,其 CaO、 Na_2O 、MgO 等三种溶剂成分含量皆远高于瓷胎和化妆土的相应含量,仅 K_2O 含量略低于化妆土 h2,但仍然显著高于瓷胎及 h1 的相应含量。由此可见,其瓷釉属典型的钙釉,而非临水窑那种碱钙釉或钙碱釉。

2.2.3 临水窑胎与介休窑比较分析 将临水窑与介休窑的瓷胎、化妆土和瓷釉进行对比分析,它们之间存在以下共同之处。

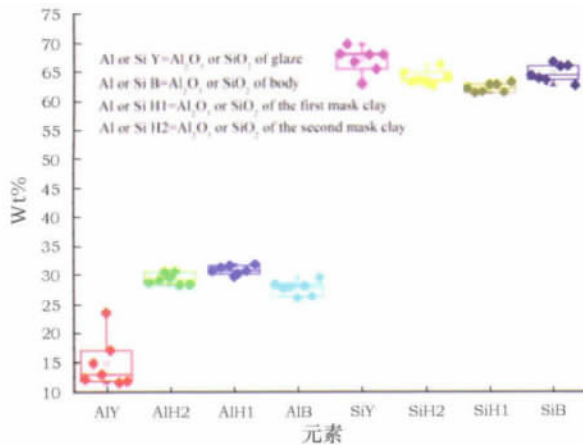


图 15 介休窑胎-化妆土-釉 Al, Si 箱式图
 Fig. 15 Box - chart of Al and Si in bodies, glazes and decoration of samples from Jiexiu kiln

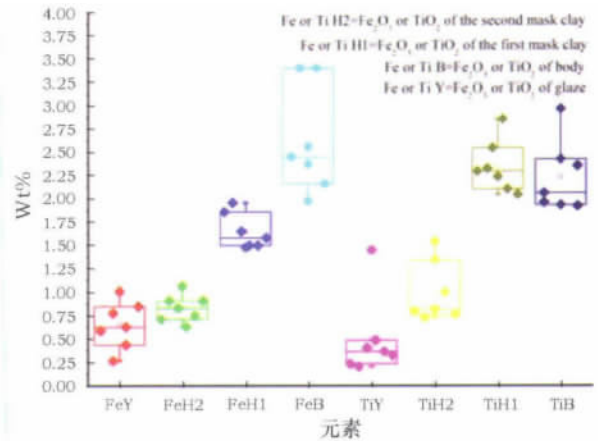


图 16 介休窑胎-化妆土-釉 Fe, Ti 箱式图
 Fig. 16 Box - chart of Fe and Ti in bodies, glazes and decoration of samples from Jiexiu kiln

1) 两窑样品瓷胎的 Al_2O_3 含量都较高, SiO_2 含量相比较低, 均为典型的低硅高铝配方; 与此同时, 它们瓷胎的 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量也较高, 致使胎色偏黄, 为改善瓷釉的呈色效果, 两窑烧制的瓷器均在瓷胎表面施有化妆土。

2) 两窑样品化妆土的 Fe_2O_3 、 TiO_2 等致色组分含量皆明显低于瓷胎的相应含量, 但高于瓷釉的相应含量; 与此同时, 化妆土中 Al_2O_3 的含量远高于胎内 Al_2O_3 的含量, 这表明两窑的化妆土皆有意识地选用了含铝量较高而铁、钛含量较低的原料, 例如质量较优的高岭土等。

3) 两窑样品瓷釉的 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量均较低, 而它们的 K_2O 、 CaO 、 Na_2O 、 MgO 等溶剂成分皆明显高于瓷胎的相应含量。这些数据表示, 两窑样品的瓷釉原料有可能配以富含 K 、 Na 的硅酸盐原料, 例如长石等。有论文指出, 两窑样品的釉料可能加有“柴灰”。据说解放前, 太原孟家井等地的窑场在“土釉”中曾加有 10% 的柴灰。当然, 柴灰成分通常富含钾、钠, 根据

本研究的测试结果, 这种观点有一定道理^[11]。

临水窑与介休窑样品的烧造工艺存在如下不同:

1) 介休窑样品瓷胎的 TiO_2 含量普遍高于临水窑(图 17), 而两窑瓷胎的 Fe_2O_3 含量相近, 都偏高。由此可知, 介休窑瓷胎的白度较临水窑更低, 其采用两层化妆土是有道理的。

2) 临水窑样品化妆土的 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量普遍低于介休窑样品 h1 层, 而高于其 h2 层内的相应含量(图 18)。这一结果说明, 介休窑 h2 层的原料优于临水窑化妆土的原料。介休窑两层化妆土的制备工艺, 反映了该窑制备工艺的进步, 也可能反映了该地区优质化妆土原料的匮乏。两层化妆土的施加, 至少可节省一半的优质原料^[20, 21]。介休窑样品两层化妆土的整体成分与临水窑接近, 胎、釉的结合程度优于临水窑, 其白底黑(红)瓷器的质量甚佳。由此可见, 介休窑两层化妆土的工艺, 既降低了生产成本, 节省了优质原料, 又烧制成质量颇佳的瓷器, 这从一个侧面, 反映了古代陶瓷工匠的聪明才智。

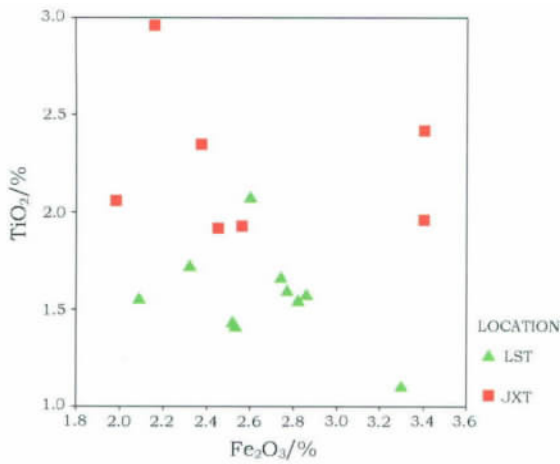


图 17 临水窑-介休窑胎中 Fe, Ti 散点图
Fig. 17 Scatter diagram of Fe/Ti in bodies of samples from Linshui and Jiexiu kilns

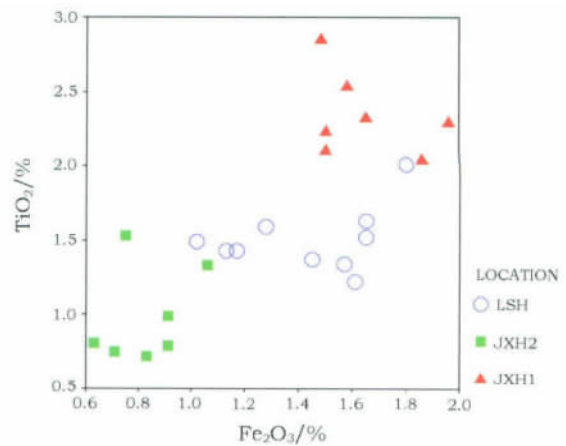


图 18 临水窑-介休窑化妆土中 Fe, Ti 散点图
Fig. 18 Scatter diagram of Fe/Ti in decoration of samples from Linshui and Jiexiu kilns

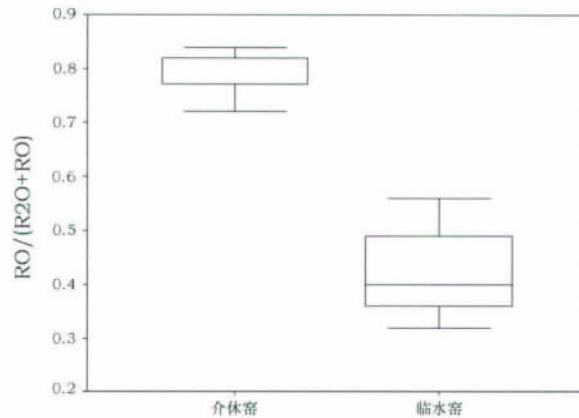


图 19 临水窑-介休窑釉式箱式图
Fig. 19 Box - chart of $RO/(R_2O + RO)$ in glazes of samples from Linshui and Jiexiu kilns

3) 介休窑釉中的钙含量皆高于其钾含量,为典型的高钙釉, CaO 含量高,可促进胚釉中间层的形成。偏光显微镜下,介休窑瓷釉与化妆土之间的晶体反应层,即为高温烧成时,化妆土中的 Al_2O_3 与釉中的 CaO 加上化妆土与釉内的 Si 充分反应而成,其析晶通常为钙长石。显然,晶体反应层的形成,有助于胚釉的结合性能,同时增加了釉的弹性^[22];临水窑釉中的 K_2O 、 Na_2O 含量均要明显高于介休窑,且临水窑样品釉中的钙含量普遍低于钾含量。计算表明,大部分临水窑样品属于碱钙釉,少量为钙碱釉(图19)。

人们知道,从钙釉发展到钙碱釉、碱钙釉,是制釉技术的一大进步,它使瓷釉的烧成性能有所改进,瓷釉粘度的提高,使之具有玉质感。碱钙釉最早在我国北方的邢窑隋代白瓷中曾偶然出现一次,随后在唐代并没得到继承^[23]。临水窑高质量碱钙釉的使用,似乎反映其制釉技术的高超,不过,临水窑瓷器的釉层极薄(120~180 μm 之间),并未充分利用碱钙釉或钙碱釉高粘度的优点,个中的道理,尚需进一步探讨。

4 结论

综上所述,可得结论如下:

1) 临水窑与介休窑的瓷胎原料皆为典型的低硅高铝配方,且介休窑瓷胎的铝含量相对更高;同时,两窑瓷胎的 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量皆相对偏高,且介休窑胎的 TiO_2 含量更高一些,暗示两窑在胎料来源或制作工艺等方面存在差异。总的说来,两窑瓷胎的原料粒度粗糙,胎体显示为浅黄色,质量较差。

2) 两窑样品皆施有化妆土,其中,介休窑施有两层化妆土,而临水窑施加了一层化妆土。两窑化妆土的 Fe_2O_3 、 TiO_2 等致色组分含量皆低于瓷胎,而高于瓷釉内的相应含量。临水窑化妆土的 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量低于介休窑 h1、而高于 h2 内的相应含量,而两窑化妆土的 Al_2O_3 含量皆远高于它们的瓷胎,暗示介休窑靠近釉层的化妆土(h2)的原料为一种优质高岭土。

3) 介休窑瓷釉为典型的高钙釉,临水窑则为典型的碱钙釉和钙碱釉。临水窑虽使用了高质量的碱钙釉和钙碱釉,但其釉层极薄,并未充分利用碱钙釉或钙碱釉高粘度的优点,今后拟进一步探讨个中的缘由。

致谢:本文分析测试工作得到中国科学院古脊椎动物与古人类研究所张文定老师的大力帮助,取样过程中得到了山西省考古研究所南普恒老师的大力支持,在此一并深表感谢。

参考文献:

- [1] 卢嘉锡,李家治. 中国科学技术史. 陶瓷卷[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 399-411.
LU Jia-xi, LI Jia-zhi. History of science and technology of China, Ceramic roll [M]. Beijing: Science Press, 1998: 399-411.
- [2] 秦大树. 磁州窑的研究史[J]. 文物春秋, 1990: 26-29
XIN Da-shu. Research history of Cizhou kiln [J]. Wenwu Chun-qiu, 1990: 26-29.
- [3] 冯先铭, 安志敏, 安金槐, 等. 中国陶瓷史[M]. 北京: 文物出版社, 2004: 232-263.
FEN Xian-ming, AN Zhi-ming, AN Jin-huai, et al. The history of Chinese pottery and porcelain [M]. Beijing: Cultural Relics Publishing House, 2004: 232-263.
- [4] 任平, 伯阳, 刘志国. 磁州窑研究概述[J]. 郑州大学学报, 哲学社会科学版, 1991 (6): 32-33.
REN Ping, BO Yang, LIU Zhi-guo. Research study of Cizhou kiln [J]. J Zhengzhou Univ (Philo Soc Sci ed), 1991 (6): 32-33.
- [5] 刘志国. 磁州窑研究综述[J]. 河北陶瓷, 1984 (2): 16-17.
LIU Zhi-guo. Research study of Cizhou Kiln [J]. Hebei Cer, 1984 (2): 16-17.
- [6] 中国古陶瓷学会. 中国古陶瓷研究. 第十六辑[C]. 北京: 紫禁城出版社, 2010: 17-42.
Ancient Chinese Ceramic Society. Ancient Chinese ceramics research [C]. Beijing: Forbidden City Press. 2010 (16): 17-42.
- [7] 窦衍英. 宋金时期磁州窑白底黑花装饰的艺术特征[D]. 景德镇陶瓷学院, 硕士学位论文, 2008: 2-5.
DOU Yan-ying. Cizhou black painting on white chinaware decorative arts features on Song and Jin periods [D]. Jingdezhen Ceramic Institute. Master degree thesis. 2008: 2-5.
- [8] 庞洪奇. 关于磁州窑研究中几个问题的思考[N]. 人民日报. 海外版, 2003-01-03.
PANG Hong-qi. The reflection of a few problems of Cizhou kiln [N]. People's Daily, Overseas Edition. 2003-01-03.
- [9] 临水三工区、彭城盐店——瓷窑遗址发掘简报[R]. 邯郸市文物保护研究所, 2011: 2-24.
The excavation of kiln sites in Sangong and Yandian [R]. Cultural Relics and Conservation Institute in Handan City, 2011: 2-24.
- [10] 水既生. 山西古代陶瓷装饰技法及其应用[J]. 陶瓷研究与职业教育, 1980 (4): 37-39.
SHUI Ji-sheng. The decorative techniques and its application of ancient ceramic in ShanXi Province [J]. Cer Res Vocat Ed, 1980 (4): 37-39.
- [11] 水既生. 就山西古窑址遗物略谈唐代北方的制瓷工艺[J]. 陶瓷研究与职业教育, 1981 (4): 30-32.
SHUI Ji-sheng. The northren porcelain craft of Tang Dynasty about ancient Kilns in Shanxi province [J]. Cer Res Vocat Ed, 1981 (4): 30-32.
- [12] 水既生. 山西古代窑具及装烧方法[J]. 陶瓷研究与职业教育, 1984 (4): 42-46.
SHUI Ji-sheng. The kiln furniture and the method of installed burning of ancient porcelain in Shanxi province [J]. Cer Res Vocat Ed, 1984 (4): 42-46.

- [13] 孟耀虎. 介休市南街古瓷窑[J]. 文物世界, 2004, (6): 58-59.
MEN Yao-hu. An ancient porcelain kiln in South Street Jiexiu City [J]. World Antiqu, 2004 (6): 58-59.
- [14] 王存婧. 山西地区宋金时期瓷器研究[D]. 吉林大学, 硕士学位论文, 2009: 55-60.
WANG Cun-qian. A research on the porcelain of Song and Jin Dynasty in Shanxi Province [D]. Jilin University, Master degree thesis, 2009: 55-60.
- [15] 罗宏杰, 李家治, 高力明. 中国古瓷中钙系釉类型划分标准及其在瓷釉研究中的应用[J]. 硅酸盐通报, 1995 (2): 50-52.
LUO Hong-jie, LI Jia-zhi, GAO Li-ming. The standard of glaze by Ca type and The application of glaze in Ancient Ceramics of China [J]. Bull Chin Cer Soc, 1995 (2): 50-52.
- [16] 马忠理. 磁州窑独特装饰艺术研究(上) [J]. 邯郸师专学报, 2000 (10): 10-13.
MA Zhong-li. Research on the decorative art of Cizhou kiln (1) [J]. J Handan Teach Coll, 2000 (10): 10-13.
- [17] 陈尧成, 郭演仪, 刘立忠. 磁州窑黑褐彩瓷用原料研究[J]. 陶瓷学报, 1988 (1): 30-34.
CHEN Yao-cheng, GUO Yan-yi, LIU Li-zhong. Research on the raw materials of dark-brown ceramic in Cizhou kiln [J]. J Cer, 1988 (1): 30-34.
- [18] 刘志国. 关于磁州窑原料的研究[J]. 陶瓷学报, 1990 (5): 16-19.
LUO Zhi-guo. Research on the raw materials of Cizhou kiln [J]. J Cer, 1990 (5): 16-19.
- [19] 陈尧成, 郭演仪, 刘立忠. 历代磁州窑黑褐彩瓷的研究[J]. 硅酸盐通报, 1988 (3): 4-9.
CHEN Yao-cheng, GUO Yan-yi, LUO Li-zhong. The study of dark-brown color porcelain of in Cizhou kiln over the years [J]. Bull Chin Cer Soc, 1988 (3): 4-9.
- [20] 杨静荣. 陶瓷装饰工艺材料-化妆土[J]. 陶瓷研究与职业教育, 1984 (1): 52-54.
YANG Jin-rong. A decorative materials on ceramics-mask clay [J]. Cer Res Vocat Ed, 1984 (1): 52-54.
- [21] 朱代英. 试论化妆土在古陶瓷中的应用[J]. 四川文物, 1993, (3): 17-21.
ZHU Dai-ying. Application of makeup of soil in the ancient ceramics [J]. Sichuan Cult Relics, 1993 (3): 17-21.
- [22] 刘属兴, 刘维良, 夏光华. 陶瓷矿物原料与胚釉配方研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 53-230.
LUO Shu-xing, LIU Wei-liang, XIA Guang-hua. The study of Ceramic mineral raw materials and the formula of bodies and glazes [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 53-230.
- [23] 卢嘉锡, 李家治. 中国科学技术史. 陶瓷卷[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 163-164.
LU Jia-xi, LI Jia-zhi. History of science and technology of China, Ceramic roll [M]. Beijing: Science Press, 1998: 163-164.

Comparative study of black painted, white Based porcelain from Linshui and Jiexiu Kilns

HU Cai-hong^{1,2}, LUO Wu-gan^{1,2}, WANG Chang-sui^{1,2}, MENG Yao-hu³

(1. Key Laboratory of Vertebrate Evolution and Human Origin, Institute of Vertebrate Paleontology and Paleoanthropology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044, China;

2. Department of Scientific History and Archaeometry, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. The archaeological institute of Shanxi Province, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Chinese black painted, white based porcelain, because of its decoration style, has been a focus of porcelain historians, scientists and enthusiasts. The Linshui kiln (also known as the Cizhou kiln) and Jiexiu kiln both produced black painted, white based porcelains. These two kilns are closely related. Few scientific analyses of porcelains from these two kilns have been done. Therefore, comparative studies of them are lacking. Petrographic analysis, SEM-EDS, etc. were used to analyze the body, masking clay and glaze of porcelain from these two kilns. The results show that, the bodies of both are high in Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , but low in SiO_2 , which made the porcelain look gray-yellow, but the porcelain from the Jiexiu kiln contains more Al_2O_3 . They both have masking clay. The results further show that there are two layers of masking clay in samples from Jiexiu kiln but only one layer in samples from Linshui kiln. In the case of the Jiexiu kiln, the masking clay near the body (h1) contained more Fe_2O_3 and TiO_2 than the masking clay near the glaze (h2); in the case of the Linshui kiln, Fe_2O_3 and TiO_2 levels of the masking clay fall in between h1 and h2. The results also indicate a high calcium glaze with porcelain of Jiexiu kiln, but an alkali-calcium glaze and calcium-alkali glaze with porcelain of Linshui kiln. It is not difficult to realize that, based on the single layer of masking clay technology in Linshui kiln, that the Jiexiu kiln, with two layers of masking clay, had advanced the technology and produced better black painted, white based porcelain, even using coarse raw materials.

Key words: Linshui kiln; Jiexiu kiln; SEM-EDS; White base with black paints porcelain; Mask clay; Production process

(责任编辑 潘小伦)

· 科技信息 ·

室内铜像腐蚀情况调查

加拿大国家美术馆的文物保护研究人员在美术馆的铜像上发现了新生成的腐蚀物,因此在1998年对室内铜像展开了一场全面的腐蚀情况调查。调查涉及加拿大国家美术馆展厅与库房内的136件近现代铜质雕像(1836年~1964年)。研究人员对铜像的腐蚀程度进行评估并利用孟塞尔颜色系统与原始档案记录进行对比,将铜像的腐蚀情况分成0级至4级的5个等级(0级:无变化;1级:轻微腐蚀;2级:局部腐蚀;3级:全面腐蚀;4级:严重腐蚀)。调查结果显示,65%的铜像腐蚀程度在2级或2级以上,35%的达到3级或4级。2005年,研究人员选取了腐蚀情况较为严重的40件铜像,开展了更为深入的跟踪调查,发现其中55%的腐蚀程度在2级或2级以上,38%的达到3级或4级。两次调查的结果较为一致,说明从总体上来说,两次调查间美术馆内的铜像并未发生进一步的腐蚀。

为探明铜像的腐蚀成因,研究人员对铜像的保存环境、制造工艺等进行了综合评估,并对典型的腐蚀产物进行了取样与结构分析。研究发现,加拿大国家美术馆室内的温湿度较为平稳,温度常年控制在 $(21 \pm 2)^\circ\text{C}$,展厅内相对湿度夏季控制在 $(50 \pm 3)\%$,冬季控制在 $(44 \pm 3)\%$,铜器库房内的相对湿度则常年控制在 $(35 \pm 3)\%$ 。对美术馆的空气质量进行检测后发现,室内的二氧化硫、氮氧化物、甲醛等污染气体均未超标,且未检出氯离子,只有颗粒物略微偏高。2008年,对美术馆的室内污染物又进行了一次跟踪检测,结果与1998年的基本一致,且空气质量略有改善。因此,铜像的现有保存环境较为理想,不是造成铜像腐蚀的主要原因。

对铜像的制造工艺进行研究后发现,这批铜像由失蜡法或砂模铸造法浇铸而成;表面作色时采用直接上色法或高温上色法,为达到理想的效果,有些铜像在上色时加入了氯盐、硝酸盐、硫酸盐等化学物质;最后在铜像表面施蜡或清漆以达到保护的目的。对铜像的表面及腐蚀产物进行结构分析后发现,铜像表面物质以氯铜矿($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$)和赤铜矿(Cu_2O)为主,腐蚀产物以氯铜矿和单斜铜硝石($\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$)为主。表面作色时残留的化学物质及铸造时的残留物是造成铜像腐蚀的主要原因。

调查发现,有5件铜像的腐蚀状态较不稳定,腐蚀产物可能对文物本体形成潜在的威胁,需要用3% (W/V)的BTA乙醇溶液进行缓蚀处理。另外,由于铜像在展示时基本露置在加拿大国家美术馆的展厅内,需由专人对铜像进行定期清洁,并进行日常巡视,以预防铜像的进一步腐蚀。

黄河 参考文献《Studies in Conservation》2012 57:142-163