

微束 X 射线荧光分析清代金釉碗彩料的化学成分和元素分布

程琳¹ 李梅田² 王君玲¹ 段泽明¹ 李融武¹ 潘秋丽¹

¹北京师范大学核科学与技术学院射线束技术与材料改性教育部重点实验室,北京市辐射中心,北京 100875

²中国人民大学历史学院,北京 100872

摘要 清代官窑釉上彩瓷器彩料的化学成分和烧制工艺缺乏系统的科学研究。用自行研制的毛细管聚焦的微束 X 射线荧光研究了一只清代金釉碗的不同颜色彩料的化学成分和元素分布。分析结果表明,Cu、Fe、Mn、Au 等是彩料的主要着色元素,Pb 是彩料的主要熔剂;彩料中红釉是高温釉,而金色、浅黄色和绿色彩料是低温釉。微束 X 射线荧光扫描分析表明,金鱼的眼睛是由 Cu、Au、Fe、Pb 等混合彩料绘制,金鱼的整体图案是由 Fe 和 Pb 等混合颜料绘制,而金鱼的鱼鳞用 Au 和 Pb 的彩料绘制而成。此外,不同颜色彩料中的着色元素的纯度较高,能谱中没有其他微量元素杂质的干扰,这些特征可以作为辨别清代官窑彩料真伪的参考。

关键词 光谱学;毛细管 X 光透镜;微束 X 射线荧光;清代釉上彩;元素分布

中图分类号 O657.34; TQ174.43

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.043401

Micro-X-Ray Fluorescence Analysis of Colored pigments Containing Au on the Ancient Bowl of Qing Dynasty

Cheng Lin¹ Li Meitian² Wang Junling¹ Duan Zeming¹ Li Rongwu¹ Pan Qiuli¹

¹Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China

²School of History, Renmin University of China, Beijing 100872, China

Abstract Study of the chemical compositions and fired technologies of ancient colored glaze of Qing dynasty official kiln is very poor. Chemical compositions and elemental mappings of Au glaze bowl of Qing dynasty are studied by micro-X-ray fluorescence analysis. The results show that Cu, Fe, Mn, Au are the mainly colored elements and Pb is a kind of solvent. Moreover, the red glaze of bowl is a kind of high temperature glaze, but the golden, light yellow and green glazes are the kind of low temperature glazes. The elemental mappings show that the eyes of goldfish are painted by colored pigment mixed by Cu, Au, Fe, Pb, the whole body of goldfish is painted by a kind of pigment mixed by Pb and Fe, but the scales of goldfish are painted by colored pigment mixed by Au and Pb. Furthermore, the grades of purity of different colored pigments are very high and no other metallic elements except that the colored elements are detected in our experiment. This can be regarded as the reference to authenticating the genuineness of the color pigments of Qing dynasty.

Key words spectroscopy; polycapillary optics; micro-X-ray fluorescence; colored glaze of Qing dynasty; elemental mappings

OCIS codes 160.2750; 180.7460; 300.6560

1 引言

釉上彩创制于宋代,明代釉上单种彩和多种彩的制作已经很发达,清代釉上彩颇多创新,极为丰富。釉上彩分为民间五彩、珐琅彩、粉彩、斗彩、素三彩等品种^[1]。釉上彩瓷器通常是在已烧成的陶瓷釉面上经粉饰

收稿日期: 2014-11-17; 收到修改稿日期: 2014-11-25; 网络出版日期: 2015-04-04

基金项目: 北京市自然科学基金(1112014, 1102022)、国家自然科学基金(11175022)、中央高校基本科研业务费专项资金(2014JJCB06)、2014年度首都科技条件平台科学仪器开发培育项目

作者简介: 程琳(1969—),男,博士,副教授,主要从事核技术及其应用方面的研究。E-mail: chenglin@bnu.edu.cn

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

后再彩烧的瓷器。彩饰用的彩料往往是低温彩料,包括我国历史上著名的宋加彩、五彩、粉彩和珐琅彩等,都属低温釉上彩。明清官窑釉上彩瓷器通过绚丽多彩的画面广泛地表达艺术内容和艺术效果,将中国古代的制瓷技术和中国古代的文化结合在一起,为世界人民所喜爱和收藏。但釉上彩瓷器的彩料大多数属含铅(Pb)的彩,是受唐三彩铅釉以及琉璃铅釉或铅钾釉的影响而发展起来^[1]。近几年来,清代粉彩瓷器在国际拍卖行上屡屡创下千万元的天价,引起了人们对明清釉上彩瓷器的关注和研究。由于古代文献中没有明清官窑釉上彩瓷器彩料的配方和烧制工艺的记载,目前关于明清官窑釉上彩瓷器彩料的了解主要来自两部分:一部分是法国传教士殷弘绪1712年和1722年给教会的两封信;另一部分是19世纪中叶法国陶瓷博物馆和采矿学院采用湿化学法分析了少量中国釉上彩瓷器彩料的化学成分以及20世纪80年代张福康等^[2]采用光谱技术定性研究了景德镇釉上彩瓷器彩料的元素种类并结合景德镇现代的陶瓷工艺做了一些科学的总结。1982年的《中国陶瓷史》和1998年《中国科学技术史》(陶瓷卷)也仅局限于以上文献和科学分析结果的总结和归纳,其内容不完整,有待于对明清官窑釉上彩瓷器的全面分析和研究。1999年Vandiver等^[3]采用粒子诱发X射线荧光分析(PIXE)技术研究了6件中国官窑和民窑早期釉上彩瓷器;Mills等^[4]采用X射线荧光技术研究了胭脂红和粉红彩料等。何文权等^[5]采用能量色散X射线荧光定性分析了100多件清代颜色釉和粉彩瓷器彩料的化学组成;Miao等^[6]采用拉曼光谱的技术定性分析了35件清代珐琅瓷彩料的颜色与着色元素存在的物相结构之间的关系。尽管《中国科学技术史》(陶瓷卷)将明清颜色釉瓷和彩绘瓷认为是中国古代陶瓷史上的辉煌,但国内外科学工作者在这方面的研究还远远不够。从目前发表的文献来看,除湿化学分析外,基本上都是定性或半定量给出少量着色元素或物相与颜色的关系等,很少能给出主微量元素定量分析的结果,以至于无法了解其中的一些科学问题,如明清官窑瓷器各色彩料的配方、产地、工艺等。一方面,官窑瓷器样品量少而珍贵,不容许进行破坏性化学法分析;另一方面,同步辐射X射线荧光、质子激发X射线荧光和X射线管激发的能量色散X射线荧光都采用能量色散的X射线探测器,高含量Pb激发出来的谱线对其他元素特征谱线的干扰、铅峰的堆积等造成谱峰的变形和探测器采谱的时间超过容许范围,造成谱峰拟合和定量分析的困难或分析数据不可靠,同时高铅基体中轻元素分析的灵敏度低;波长色散X射线荧光分析可以利用探测器前的晶体解决元素特征谱线之间干扰,但也存在高铅基体中轻元素分析灵敏度低的问题^[7];唐三彩、金元时期红绿彩瓷器以及明清建筑琉璃等高铅釉的的无损分析也存在同样尚未解决的难题,早在2004年利用同步辐射X射线荧光方法研究陕西古琉璃釉时,同样也由于高含量Pb的影响而无法准确地定量分析^[8]。基于以上论述,提出利用毛细管X光透镜对能量大于12 keV的X射线有低传输效率的特点,减少对样品中Pb的L谱线的激发,从而实现高铅釉样品的X射线无损和定量的分析^[9]。本文在前期工作的基础上,进一步利用毛细管聚焦的微束X射线分析清代含金釉的官窑五彩瓷器的彩料,以了解清代官窑五彩瓷器中彩料的化学成分和烧制工艺。

2 实验

2.1 实验装置

本实验室自行组装的微束X射线荧光分析谱仪(见图1)由空气冷却的微焦斑钨靶X射线管(50 μm \times 50 μm)、电致冷硅光电二极管(Si-PIN)探测器(Mn-K α 处能量分辨率为197 eV)、微会聚毛细管X光透镜、三维样品台组成。其中微会聚透镜的参数如图1所示,其入端距离 $F_1=62.6$ mm,后焦距 $F_2=113$ mm,微会聚透镜长度 $L=96.5$ mm,在Mo-K α (17.4 keV)处的焦斑直径为244 μm 。X射线探测器在135°的角度测量样品被激发出来的元素特征X射线。为了解决在大气中测量轻元素Al和Si,采用吹氦气(质量分数为95%)的方法在探测器和样品之间形成氦气路径以减少空气对低能X射线的吸收。

2.2 金釉样品的无损分析和定量分析

实验分析了一块清代金釉釉上彩瓷器的样品,样品被测试点和被扫描区域如图2所示。实验中用微束X射线测试了绿、浅黄、红、金色等不同颜色彩料的化学成分,不同颜色彩料的微束X射线能谱图如图3所示,扫描部分的元素分布图如图4所示。采用无标样的基本参数法对测试点的元素含量进行了定量分析,不同颜色彩料的化学成分如表1所示,彩料定量分析的过程和NIST 610玻璃标样定量分析的结果见文献[9]。

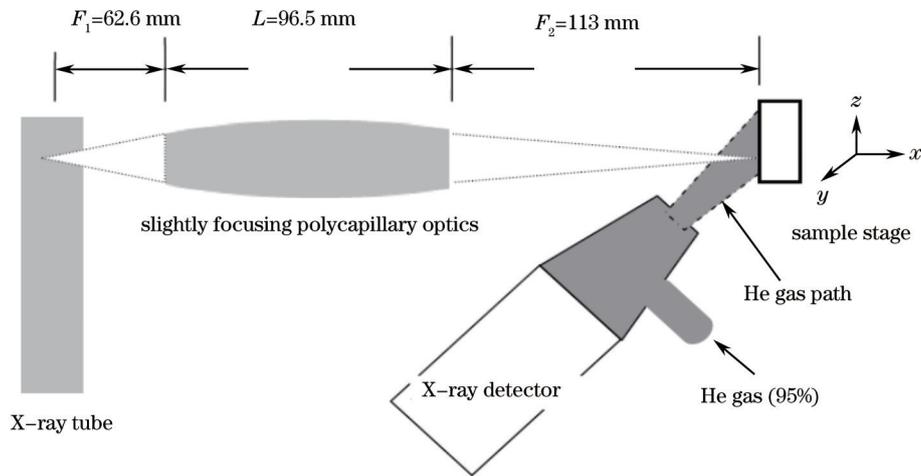


图1 微束X射线荧光谱仪示意图

Fig.1 Setup of micro-X-ray fluorescence spectrometry

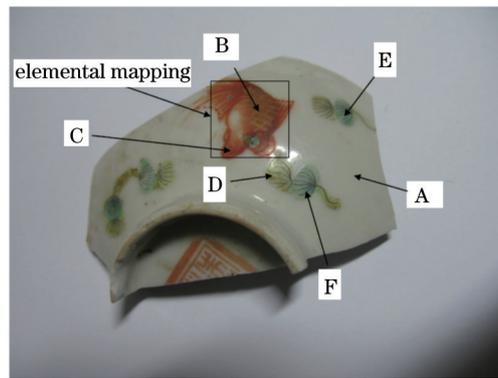


图2 清代五彩瓷器样品图

Fig.2 Sample of colored glaze of ancient porcelain

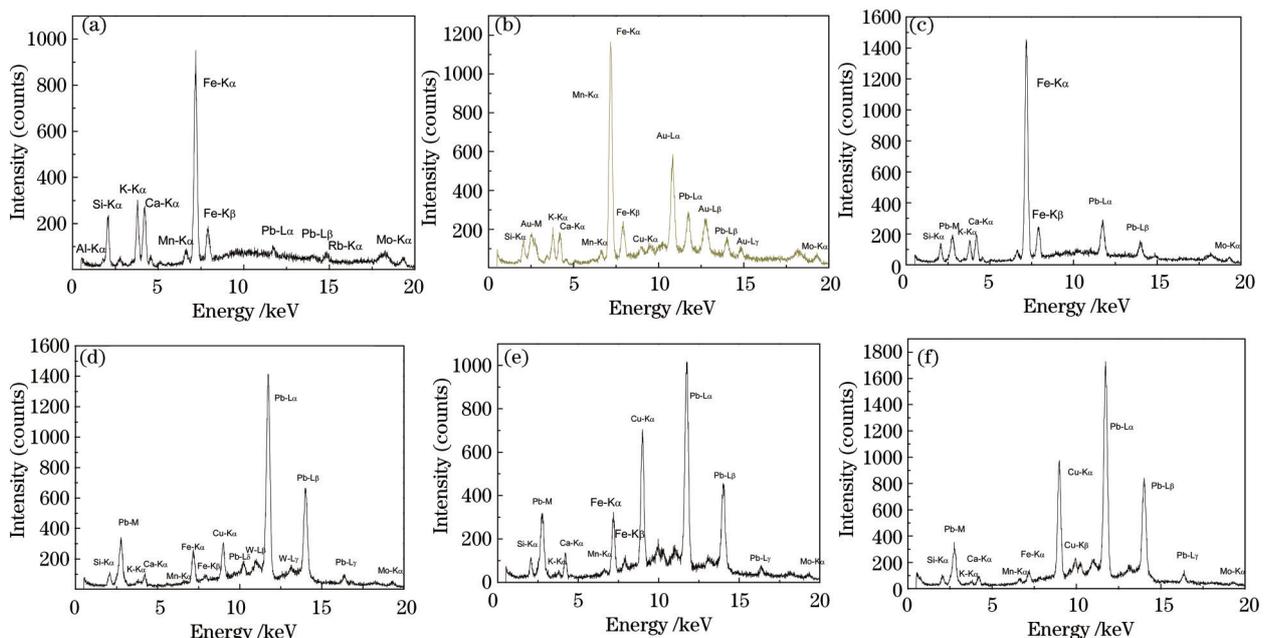


图3 不同颜色彩料样品点微束X射线荧光谱图。(a)白色彩料；(b)金元素和红色彩料；(c)红色彩料；(d)浅黄色彩料；(e)绿色彩料；(f)绿色和黑色彩料

Fig.3 Micro-X-ray fluorescence spectra of pigments with different colors. (a) White glaze; (b) Au+red glaze; (c) red glaze; (d) light yellow glaze; (e) green glaze; (f) green and black glaze

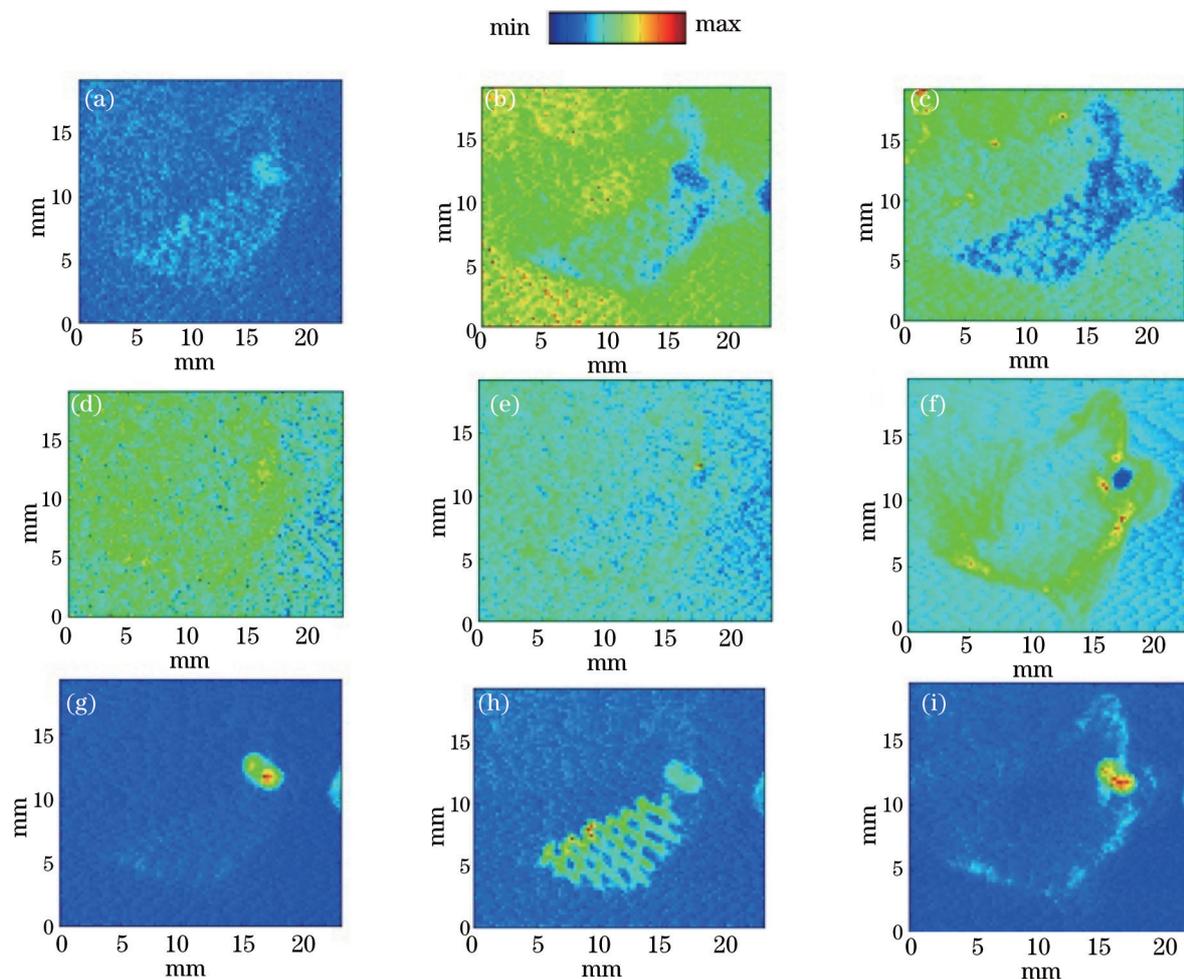


图4 扫描区域元素分布图。(a) Si; (b) K; (c) Ca; (d) Ti; (e) Mn; (f) Fe; (g) Cu; (h) Au; (i) Pb

Fig.4 Elemental mappings of scanned aera. (a) Si; (b) K; (c) Ca; (d) Ti; (e) Mn; (f) Fe; (g) Cu; (h) Au; (i) Pb

3 结果和讨论

五彩是在低温色釉 $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 PbO-SiO_2 系统上发展起来的,清代时景德镇陶工改进了低温色釉和釉上彩的配方,将原来的 $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系统改成为 $\text{PbO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 系统,主要是加入一定量的牙硝,同时降低彩烧温度,从而使图面的轮廓和线条不会走样,所用彩料有红、绿、黄、蓝、紫、黑等多种色彩,烧成后形成绚丽多彩的彩瓷,称为五彩^[6]。从微束 X 射线荧光定量分析的数据来看,样品中彩料也基本属于 $\text{PbO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 系统;但其中的红釉部分 Ga 含量达到 6%(质量分数)以上,属于高钙体系,是在高温下烧制而成的。研究表明^[1,8],中国古代的釉陶、琉璃和唐三彩等釉料中主要着色元素是 Cu 和 Fe,高含量的 Pb 是作为熔剂来降低釉料的熔点,以便于在低温下烧结而成。实验分析测试结果(见图 3 和表 1)显示,清代釉上彩彩料中有 Cu、Fe、Mn、Au 等 4 种着色元素,高含量的 Pb 还是作为熔剂而存在的。彩料中绿色彩料中含着色元素 Cu 和 Fe;浅黄色彩料中含着色元素 Fe 和 Cu;黑色彩料中含着色元素 Mn、Fe 和 Cu,但 Cu 可能来自覆盖在黑色颜料上的绿釉;红釉彩料中含着色元素 Fe 和 Mn;金色彩料中含着色元素 Fe 和 Au,其中 Au 含量很低,只有 0.01%(质量分数)左右,而 Fe 可能来自金色彩料下层的红釉。据文献[5]报道,清代釉上彩料中有 Sb 和 Sn 等着色元素出现,但实验没有探测到这些着色元素的特征 X 射线。本实验测试结果显示部分彩料中有高含量的 P 存在,P 元素主要来自草木灰;此外,不同颜色彩料中还存在高含量的 As_2O_3 和一些微量元素,如 Mn 和 Ti 等。

Fe 作为一种着色元素广泛地存在于白釉、绿色彩料、浅黄色彩料等各种颜色的彩料中,白釉中含 1.08%(质量分数) Fe_2O_3 ,浅黄色彩料中含 1.32% Fe_2O_3 ,绿色彩料中含 1.31%的 Fe_2O_3 ,因此认为 Fe_2O_3 在彩料中起了一种调和色调的作用。

表1 清代官窑彩料的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of colored painting on the ancient porcelain of Qing dynasty (mass fraction,%)

Symbol	Colors	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	Cu	As ₂ O ₃	PbO	Au
A	White glaze	15.78	75.55	0.0032	0.17	4.14	2.86	0.09	0.09	1.08			0.022	
B	Au+red glaze	9.70	43.52	12.39	2.63	2.89	1.86	0.04	0.07	1.41			0.21	0.01
C	Red glaze	6.15	54.08	1.30	0.03	7.05	6.03	0.15	0.27	6.45		3.65	14.44	
D	Light yellow glaze	0.71	46.24	3.82	0.06	2.33	3.56	0.02	0.10	1.32	0.01	1.56	40.17	
E	Green glaze	15.61	54.16	13.54	0.58	1.89	4.97	0.03	0.20	1.31	0.03	7.47	0.56	
F	Green+black glaze	0.27	40.02	1.48	0.08	1.80	3.97	0.12	0.30	0.62	0.02	2.36	47.84	

金鱼在中国传统图案中是吉祥的象征,元素分布表明本样品中采用Cu、Au、Fe、Pb等混合颜料绘制了鲤鱼的眼睛,用Fe和Pb等混合颜料绘制了鲤鱼的整体图案,最后采用Au和Pb的颜料绘制了鲤鱼身上的金色的鱼鳞。从金元素的质量分数(0.01%)来看,可能只在鲤鱼的红釉上描上一层很薄的金釉。不同颜色彩料中的着色元素的纯度较高,能谱中几乎没有其他微量元素杂质的干扰,而现代景德镇彩料中含有Cr等金属杂质,此特征可作为识别清代釉上瓷器的真伪辨别。

4 结 论

清代的金釉碗中彩料属于传统的PbO-SiO₂-K₂O体系。绿色由着色元素Cu决定;浅黄色由Fe和Cu共同决定;金色由着色元素Au着色。绿色和浅黄色等不同颜色的色调和深浅由Fe和Cu的含量和比例来决定。彩料碗的不同彩料点和元素分布图显示,绘制金鱼的红釉是一种高温釉,而不是低温釉,也就是说碗上的金鱼红色图案是和瓷釉一起在高温下烧制而成,而描绘金鱼的鱼鳞图案的金色颜料和金鱼周围的浅黄色和绿色颜料是一种低温釉。此外,清代官窑彩料中彩料中着色元素的纯度较高,除了Mn和Ti以外,几乎不含其他金属杂质元素,而现代彩料中含Cr等金属杂质,此特征可以作为清代官窑彩料真伪的判别参考。分析结果表明,毛细管X光透镜聚焦的微束X射线荧光在分析高铅样品方面具有独特的优势,不仅可以实现古陶瓷彩釉微区的点分析,而且还可以实现特定区域的元素分布的扫描分析。

参 考 文 献

- Li Jiazhi. History of Science and Technology in China: Ceramics Volume [M]. Beijing: Science Press, 1998: 464-486.
李家治. 中国科学技术史(陶瓷卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 464-486.
- Zhang Fukan, Zhang Zhigang. Ancient chinese overglaze colours [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1980, 8(4): 339-350.
张福康, 张志刚. 我国古代釉上彩的研究 [J]. 硅酸盐学报, 1980, 8(4): 339-350.
- Pamela Vandiver, The technology of early glaze colours of chinese king kiln and folk kilns [C]. 99'ISAC, 1999: 222-226.
Pamela Vandiver, Anne Bouquillon, Rose Kerr. 中国官窑与民窑的早期釉上彩技术 [C]. '99古陶瓷科学技术国际讨论会论文集, 1999: 222-226.
- Paula Mills, Rose Kerr. The study of carmine red and pastel colors of chinese porcelain[C] ISAC'99, 1999: 258-265.
Paula Mills, Rose Kerr. 中国瓷器胭脂红和粉彩彩料的研究[C]'99古陶瓷科学技术国际讨论会论文集, 1999: 258-265.
- He Wenquan, Xiong Yingfei. A study of enamels on chinese porcelain of qing dynasty [C]. ISAC'05, 2005: 446-451.
何文权, 熊樱菲. 清代粉彩彩料的初步分析研究[C]. '05陶瓷科学技术国际讨论会论文集, 2005: 446-451.
- J Miao, B Yang, D Mu. Identification and differentiation of opaque Chinese overglaze yellow enamels by raman spectroscopy and supporting techniques [J]. Archaeometry, 2010, 52(1): 146-155.
- Li He, Ding Yinzong, Duan Hongying, et al.. Non-destructive analysis of the major and minor elements in the tile glaze by EDXRF [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2008, 20(4): 36-40.
李 合, 丁银忠, 段鸿莺, 等. EDXRF无损测定琉璃构件釉主、微量元素 [J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(4): 36-40.
- Cheng Lin, Feng Songlin, Xu Qing, et al.. Analysis of colored elements in ancient colored glaze by SRXRF [J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23(2): 113-116.
程 琳, 冯松林, 徐 清, 等. 古琉璃着色元素的同步辐射X荧光分析 [J]. 岩矿测试, 2004, 23(2): 113-116.
- Cheng Lin, Li Meitian, Kim Youshia, et al.. The study of chemical composition and elemental mappings of colored over-glaze porcelain fired in Qing dynasty by micro-X-ray fluorescence [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with materials and Atoms, 2011, 269(3): 239-243.