

南澳一号沉船出水青花瓷的无损分析研究

黎继立¹ 何斌² 刘松¹ 李青会¹

¹中国科学院上海光学精密机械研究所科技考古中心,上海 201800

²广东省文物考古研究所,广东 广州 510075

摘要 为揭示早期青花瓷器的综合信息并探索青花瓷分类和产地识别的科学分析方法,将 X 射线荧光(XRF)光谱分析技术与光学相干层析(OCT)成像相结合,对南澳一号沉船出水的不同产地明代青花瓷瓷片釉面断层结构特征、胎釉及青花钴料的化学成分特征进行了分析。结果表明,产自景德镇和漳州的明代青花瓷在上述特征方面差异明显,具有鲜明的产地特征。同时,根据白釉断层结构和瓷胎、青花成分的明显差异将漳州青花瓷分为可能出自当地不同窑口的两类。此外,利用 OCT 技术对景德镇青花瓷的青花图案进行了三维扫描,证实了采用 OCT 技术研究青花纹饰纹理的可行性。因此,将 OCT 与 XRF 相结合是一种研究青花瓷分类、产地特征识别以及深层信息解析的科学方法。

关键词 成像系统;X 射线荧光光谱分析;光学相干层析成像;南澳一号沉船;青花瓷

中图分类号 TN247 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP53.051101

Nondestructive Analysis of Blue and White Porcelain Excavated from Nan'ao No. 1 Shipwreck

Li Jili¹ He Bin² Liu Song¹ Li Qinghui¹

¹Center of Sci-Tech Archaeology, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

²Guangdong Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Guangzhou, Guangdong 510075, China

Abstract To reveal comprehensive information and explore scientific methods for classification and provenance recognition of ancient Chinese blue and white porcelains, X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy combined with optical coherence tomography (OCT) is used to study the glaze cross-section structure of blue and white porcelains excavated from the Nan'ao No. 1 shipwreck in the Ming dynasty of China. The characteristics of glaze cross-section structures and chemical compositions of glaze, body and cobalt pigment are obtained. The experimental results show that the blue and white porcelain samples originated from Jingdezhen and Zhangzhou are different in terms of glaze cross-section structure and chemical composition of glaze, body and cobalt pigment. According to the obvious difference of white glaze cross-section structures and chemical compositions of body and blue pigment, the blue and white porcelain samples originated from Zhangzhou can be divided into two types made by different kilns. In addition, the blue decorative pattern of blue and white porcelain samples originated from Jingdezhen is studied by three-dimensional scanning function of OCT, which indicates that the combination of OCT and XRF is validated as an effective method to study the classification, provenance and access to comprehensive information of ancient Chinese blue and white porcelains.

Key words imaging systems; X-ray fluorescence spectral analysis; optical coherence tomographic imaging; Nan'ao No. 1 shipwreck; blue and white porcelain

OCIS codes 110.4500; 120.3180; 120.4290; 300.6560

收稿日期: 2015-12-07; **收到修改稿日期:** 2015-12-31; **网络出版日期:** 2016-03-30

基金项目: 国家 973 计划(2012CB720906,2012CB720901)、国家自然科学基金(51402326,11374314)

作者简介: 黎继立(1990—),男,硕士研究生,主要从事现代光学检测技术在古代陶瓷中的应用方面的研究。

E-mail: 1561542646@qq.com

导师简介: 李青会(1973—),男,博士,研究员,主要从事光谱学分析和古代硅酸盐材料等方面的研究。

E-mail: qinghui@sina.com(通信联系人)

1 引言

青花瓷是中国陶瓷发展史上影响最大、成就最高的陶瓷品种之一,是用钴料在生坯上绘画,上釉一次烧成后呈现白底蓝色彩饰的釉下彩瓷器,青花装饰也是继我国陶瓷中刻、划、雕、印等装饰技术后又一种创造性的装饰方法,可以说青花瓷的出现是我国古代瓷器发展的一个重要里程碑。为了充分了解这种重要的古代陶瓷,国内外古代陶瓷科研工作者进行了大量的研究工作。陈尧成等^[1]系统介绍了历代青花瓷青花色料的成分特征。吴隽等^[2]采用无损能量色散 X 射线荧光(EDXRF)测试方法,对元、明和清代的官窑青花瓷进行了主、次及微量元素的测试,研究了景德镇历代官窑青花瓷由于原料、配方及工艺变化而产生的元素组成模式的变化规律,初步建立了景德镇历代官窑青花瓷元素组成模式变化的时间模型。Dias 等^[3]利用仪器中子活化分析(INAA)技术对葡萄牙市场中流通的中国明代青花瓷进行了研究,探讨了这些青花瓷成分的集群关系并分析了其可能的产地。之前对青花瓷的研究工作虽然取得了令人瞩目的研究成果,但主要依赖 EDXRF、波长色散 X 射线荧光(WDXRF)、质子激发 X 荧光光谱(PIXE)、中子活化分析(NAA)等成分分析技术,对青花瓷釉断面结构特别是青花彩绘钴料在瓷釉中的存在状况却鲜有涉及,难以全面了解青花瓷的深层信息,光学相干层析技术(OCT)可以有效解决这一技术问题。

OCT 技术是 20 世纪 90 年代出现的一种新型光学成像技术,该技术结合了共焦显微术和低相干光干涉技术,具有无辐射损伤、非侵入性、高灵敏度、高分辨率等优点^[4],主要应用于医学成像领域^[5-6]。随着 OCT 技术的不断发展与完善,该项技术已逐渐被应用到艺术和考古领域^[7-10]。近年来,利用 OCT 技术对中国古代瓷釉结构特征进行研究已成为国内外研究的热点。Yang 等^[11-12]利用 OCT 技术对中国古代瓷釉做了大量深入的研究,严鑫等^[13]则利用计算图像处理技术提取了不同类型瓷釉的 OCT 图像特征,并根据 OCT 图像特征差异对不同类型的瓷釉进行分类。

南澳一号是一艘明代沉船,船上载有粤东、闽南及江西一带的青花瓷样品,对研究海上丝绸之路具有重要的学术价值。本文利用 X 射线荧光(XRF)与 OCT 技术相结合的方法对比研究了南澳一号沉船出水的产自景德镇和漳州的明代青花瓷样品瓷釉断层结构特征和胎釉及钴料化学成分特征,克服了青花瓷研究方法的单一性问题,丰富了我国古代青花瓷研究的信息资料,为古代青花瓷研究提供了新的科学技术方法。

2 实验部分

2.1 青花瓷样品

选用的 22 件青花瓷片样品均来自南澳一号沉船,其中包含 11 件景德镇青花瓷样品和 11 件福建漳州青花瓷样品,年代为明代晚期^[14],样品照片分别如图 1 和图 2 所示。青花瓷样品产地的确定是考古学家依据器物整体造型特征、纹饰题材与装饰风格等多方面信息综合判定的结果。

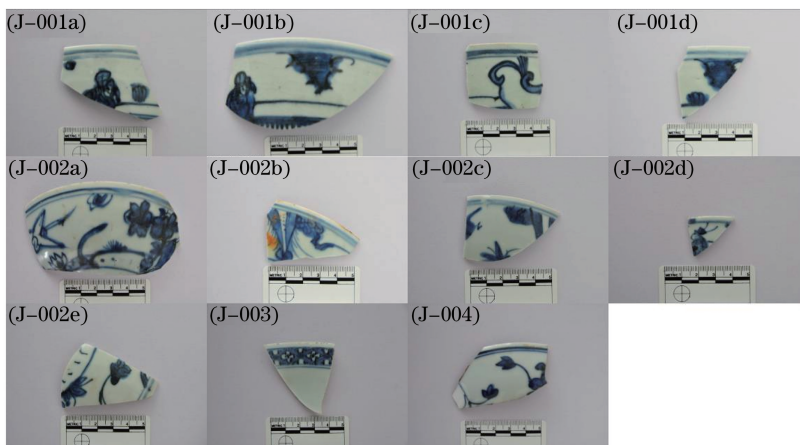


图 1 景德镇青花瓷样品照片

Fig. 1 Photographs of Jingdezhen originated blue and white porcelain samples

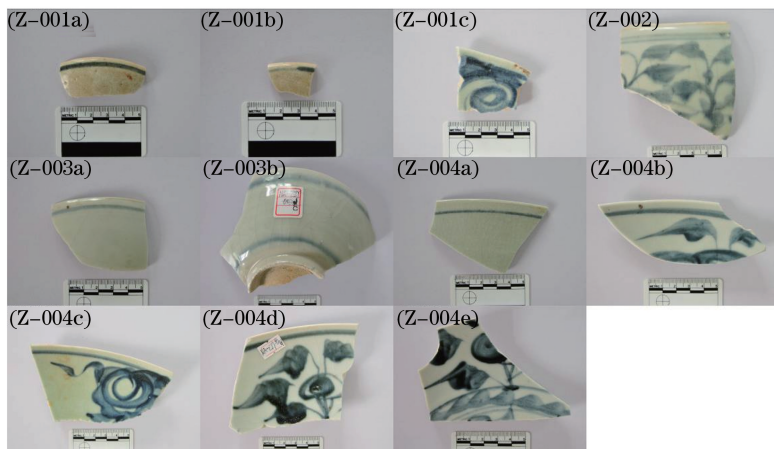


图2 漳州青花瓷样品照片

Fig. 2 Photographs of Zhangzhou originated blue and white porcelain samples

2.2 实验装置

2.2.1 能量色散 X 射线荧光光谱仪

采用的能量色散 X 射线荧光光谱仪型号为 OURSTEX 100FA(OURSTEX 公司,日本),主要由低真空探测单元、高压单元、控制单元和数据处理单元(PC) 4 部分组成。光谱仪靶材为钯元素(Pd),X 射线管的激发电压最高可达 40 kV,最大功率为 50 W,X 射线焦斑直径约为 2.5 mm,X 射线探测器采用外部场效应管硅漂移探测器(SDD),其能量分辨率可达 145 eV (Mn K α)。为有效检测钠、镁等轻元素,光谱仪配备了低真空样品腔,腔内气压约为 400~600 Pa。光谱仪其他参数及定量分析方法可参阅相关文献^[15]。

2.2.2 扫频 OCT 系统

实验采用中国科学院上海光学精密机械研究所研制的扫频 OCT 系统,该系统主要由扫频源、干涉仪单元、OCT 探针以及计算机单元 4 部分构成。扫频源采用 HSL-2000 型扫频激光光源(Santec 公司,日本),中心波长为 1310 nm,谱峰半峰全宽为 110 nm,扫频频率为 20 kHz,最大功率为 50 mW。干涉仪单元则基于延迟线集成的马赫-曾德尔干涉系统。系统在普通硅酸盐材料(折射率 $n \approx 1.5$)中纵向分辨率约为 5.3 μm 。

图 3 为扫频 OCT 系统的原理图。HSL-2000 发出激光经干涉仪分为两束,一束照射到干涉仪部件中的反射镜上,被反射后作为参考光,另一束经测量臂照射到被探测物体上,被物体散射回来的光作为测量光。被干涉仪部件收集的参考光与返回的测量光耦合、干涉,输出信号被探测器探测,经模拟/数字(A/D) 板转换输入计算机进行处理后得到 OCT 图像。

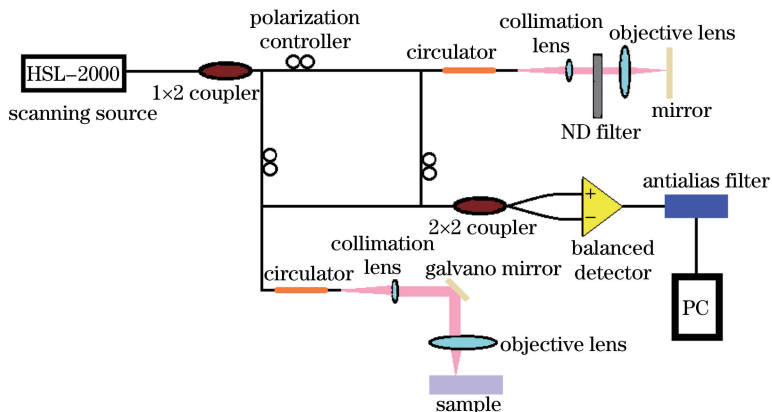


图3 OCT 系统原理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of OCT system

3 结果与讨论

3.1 青花瓷白釉处成分特征

3.1.1 青花瓷白釉处成分特征差异

表1为景德镇青花瓷与漳州青花瓷样品瓷釉化学成分定量分析结果(n.d.表示该组分的含量低于最低检出限而无法定量分析)。古代钙系釉的釉系分类以木灰釉式系数 b 为判断依据^[16], $b > 0.76$ 时为钙釉, $0.5 \leq b \leq 0.76$ 时属于钙碱釉, $b < 0.5$ 时则为碱钙釉。从表1中 b 的数值可以判断景德镇青花瓷样品J-001a、J-003、J-004为碱钙釉,其余为钙碱釉,漳州青花瓷样品Z-003b、Z-004e为钙釉,其余为钙碱釉。计算得到漳州样品 b 的平均值可达0.75,而景德镇青花瓷样品 b 的平均值仅为0.59,表明二者在碱性氧化物(RO、R₂O)的含量结构上存在差异,其中景德镇青花瓷样品瓷釉Na₂O的含量高于漳州样品,在瓷釉中MgO、K₂O及CaO的整体含量上,漳州青花瓷样品高于景德镇青花瓷样品,二者的CaO含量差异最为显著。图4为两类青花瓷瓷釉的CaO和K₂O含量对比图,可以发现漳州青花瓷样品中CaO含量明显高于景德镇青花瓷样品,漳州青花瓷样品中CaO平均质量分数可达10.90%,而景德镇青花瓷样品中CaO平均质量分数为6.58%,这是导致二者釉式系数差异的主要原因。

表1 景德镇青花瓷样品与漳州青花瓷样品白釉处化学成分表(%)

Table 1 Quantitative results of chemical composition of white glaze in blue and white porcelain samples originated from Jingdezhen and Zhangzhou (%)

Sample	Test	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO ₂	b
J-001a	White	2.76	0.64	13.71	70.60	0.06	5.24	4.32	0.03	n.d.	0.16	1.43	0.05	0.48
J-001b	White	2.44	0.67	12.72	69.11	0.11	4.32	8.53	n.d.	0.02	0.09	0.97	0.03	0.66
J-001c	White	2.32	0.60	13.04	68.40	0.15	4.64	8.55	n.d.	0.03	0.10	1.15	0.03	0.66
J-001d	White	2.52	0.61	13.06	69.83	0.21	4.85	6.65	0.01	0.03	0.09	1.12	0.03	0.59
J-002a	White	2.26	0.66	13.84	69.72	n.d.	4.54	6.77	n.d.	0.01	0.08	1.08	0.04	0.62
J-002b	White	2.11	0.68	14.34	68.89	n.d.	4.55	7.28	n.d.	0.01	0.08	1.02	0.03	0.64
J-002c	White	2.36	0.68	13.80	69.31	n.d.	4.55	7.04	n.d.	0.01	0.08	1.14	0.03	0.62
J-002d	White	2.39	0.76	13.13	68.94	n.d.	4.04	8.76	n.d.	0.01	0.08	0.87	0.03	0.68
J-002e	White	2.30	0.66	14.50	69.60	n.d.	4.75	5.78	n.d.	0.01	0.10	1.28	0.03	0.58
J-003	White	2.67	0.70	13.46	71.28	n.d.	5.22	3.96	n.d.	n.d.	0.13	1.50	0.07	0.47
J-004	White	2.60	0.56	13.67	70.62	n.d.	5.72	4.76	n.d.	0.01	0.11	0.93	0.03	0.49
Z-001a	White	1.45	1.70	11.87	64.61	0.07	5.63	11.69	0.04	0.01	0.81	1.10	0.03	0.75
Z-001b	White	1.16	1.62	14.99	62.55	0.29	5.84	11.55	0.11	0.02	0.82	1.07	0.01	0.75
Z-001c	White	1.35	1.24	14.91	64.61	0.16	6.42	9.86	0.12	0.01	0.38	0.95	0.01	0.70
Z-002	White	1.08	1.19	13.36	66.60	0.18	5.94	10.20	0.14	n.d.	0.32	0.94	0.05	0.72
Z-003a	White	0.72	1.24	12.06	67.05	0.14	6.25	9.66	0.22	n.d.	0.28	1.34	0.03	0.72
Z-003b	White	0.73	1.43	13.20	62.83	n.d.	4.75	14.24	0.14	0.02	0.56	1.06	0.03	0.82
Z-004a	White	0.52	1.37	12.63	66.76	0.23	5.54	10.47	0.19	0.02	0.39	0.97	0.02	0.77
Z-004b	White	0.63	0.72	13.22	66.82	0.47	6.47	9.38	0.05	n.d.	0.28	0.83	0.02	0.70
Z-004c	White	1.15	1.51	10.47	68.32	0.27	4.79	10.84	0.14	0.03	0.76	0.83	0.02	0.77
Z-004d	White	0.93	0.94	11.07	67.09	0.13	6.19	11.06	0.04	n.d.	0.21	1.20	0.03	0.73
Z-004e	White	0.96	1.98	10.19	69.08	n.d.	4.17	10.94	n.d.	n.d.	0.99	0.65	0.03	0.80

另外,由成分数据可以看出,漳州青花瓷样品与景德镇青花瓷样品在白釉处虽然均含有一定量的Fe₂O₃,但漳州青花瓷中TiO₂的质量分数大多在0.1%以上,而景德镇青花瓷则几乎不含TiO₂,由于TiO₂是重要的辅助着色成分^[17],因此多数漳州青花瓷样品的白度明显不如景德镇青花瓷,呈现不同程度的青色色调。

3.1.2 青花瓷青花料成分特征差异

青花瓷青花料的成分结构一般用MnO与CoO的质量比($m_{\text{MnO}}/m_{\text{CoO}}$)以及Fe₂O₃与CoO的质量比($m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/m_{\text{CoO}}$)来表征^[1]。表2所示为两地青花瓷样品的 $m_{\text{MnO}}/m_{\text{CoO}}$ 、 $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/m_{\text{CoO}}$ 计算实验数据,图5为漳州青花瓷样品与景德镇青花瓷样品青花处 $m_{\text{MnO}}/m_{\text{CoO}}$ 、 $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/m_{\text{CoO}}$ 比值对比,结果显示,景德镇青花瓷样品青花料中 $m_{\text{MnO}}/m_{\text{CoO}}$ 值在3.61~6.56之间, $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/m_{\text{CoO}}$ 值在1.54~2.68之间,说明景德镇青花瓷的青花用料属于高锰

低铁类型,因此呈现较鲜艳的蓝色^[18]。漳州青花瓷样品青花料中 m_{MnO}/m_{CoO} 值在 1.10~5.41 之间, $m_{Fe_2O_3}/m_{CoO}$ 值在 1.08~2.92 范围之间,其青花料的成分结构大体上可以分为三类。第一类青花料 m_{MnO}/m_{CoO} 值较高,包含样品 Z-001c、Z-004b、Z-004c、Z-004d; 第二类 $m_{Fe_2O_3}/m_{CoO}$ 值相对较高,包含样品 Z-001a 与 Z-001b; 第三类 m_{MnO}/m_{CoO} 值相对偏低,包含样品 Z-002、Z-003a、Z-003b、Z-004a、Z-004e。综上可知,在青花料的成分结构上,景德镇青花瓷的 m_{MnO}/m_{CoO} 及 $m_{Fe_2O_3}/m_{CoO}$ 值分布较为集中,其青花料均属于高锰低铁类型,而漳州青花瓷的 m_{MnO}/m_{CoO} 及 $m_{Fe_2O_3}/m_{CoO}$ 值分布却较为分散,说明景德镇青花瓷青花用料相对稳定统一。

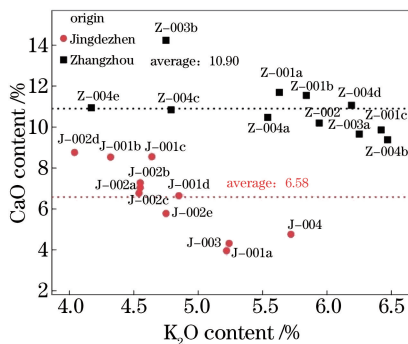


图 4 景德镇青花瓷样品与漳州青花瓷样品瓷釉 CaO 和 K₂O 含量对比

Fig. 4 Comparison of CaO and K₂O content in glaze of blue and white porcelain samples originated from Jingdezhen and Zhangzhou

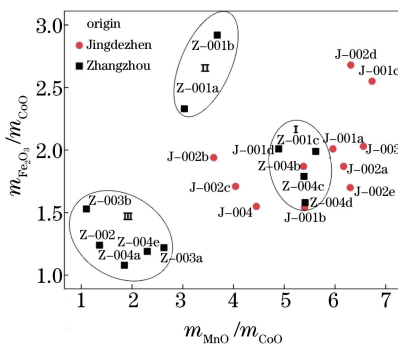


图 5 景德镇青花瓷样品与漳州青花瓷样品青花处 m_{MnO}/m_{CoO} 与 $m_{Fe_2O_3}/m_{CoO}$ 比值对比

Fig. 5 Comparison of m_{MnO}/m_{CoO} and $m_{Fe_2O_3}/m_{CoO}$ of blue glaze in blue and white porcelain samples originated from Jingdezhen and Zhangzhou

表 2 景德镇青花瓷样品与漳州青花瓷样品白釉加青花处釉层的化学成分(%)

Table 2 Chemical composition of white glaze and blue glaze in blue and white porcelain samples originated from Jingdezhen and Zhangzhou (%)

Sample	Test	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO ₂	m_{MnO}/m_{CoO}	$m_{Fe_2O_3}/m_{CoO}$
J-001a	Blue	2.16	0.66	13.95	67.94	n.d.	5.13	2.82	0.01	n.d.	3.44	2.06	0.56	0.29	5.96	2.01
J-001b	Blue	2.21	0.56	12.77	67.81	0.05	4.26	8.40	n.d.	0.01	1.33	1.31	0.23	0.06	5.40	1.54
J-001c	Blue	2.09	0.75	12.37	66.91	n.d.	4.80	6.05	n.d.	n.d.	3.30	2.04	0.48	0.21	6.73	2.55
J-001d	Blue	2.11	0.69	13.17	67.86	0.01	4.71	5.89	n.d.	n.d.	2.23	1.74	0.40	0.21	5.38	1.87
J-002a	Blue	2.27	0.90	13.76	66.84	n.d.	4.54	4.72	n.d.	n.d.	3.45	1.78	0.55	0.18	6.17	1.87
J-002b	Blue	2.42	0.74	14.18	67.66	n.d.	4.60	6.80	n.d.	n.d.	0.87	1.38	0.22	0.13	3.61	1.94
J-002c	Blue	1.84	0.64	12.95	70.53	n.d.	4.55	5.08	n.d.	n.d.	1.47	1.42	0.35	0.17	4.04	1.71
J-002d	Blue	1.94	0.87	13.05	68.25	n.d.	3.94	7.49	n.d.	n.d.	1.52	1.36	0.23	0.11	6.31	2.68
J-002e	Blue	2.14	0.77	14.43	67.41	n.d.	4.99	3.44	0.01	n.d.	3.46	1.68	0.54	0.12	6.30	1.70
J-003	Blue	2.04	0.75	13.65	67.15	n.d.	5.02	2.56	0.04	n.d.	4.48	2.33	0.67	0.31	6.56	2.03
J-004	Blue	2.47	0.69	13.86	68.96	0.17	5.69	3.81	n.d.	n.d.	1.60	1.27	0.34	0.12	4.45	1.55
Z-001a	Blue	0.89	1.57	13.6	62.41	0.12	5.51	11.30	0.10	n.d.	1.55	1.66	0.25	0.05	3.03	2.33
Z-001b	Blue	1.16	1.70	15.36	61.22	0.29	5.38	10.64	0.11	n.d.	1.97	1.95	0.33	0.04	3.68	2.92
Z-001c	Blue	1.18	1.31	14.85	64.67	0.11	5.66	8.72	0.13	n.d.	1.41	1.28	0.22	0.03	4.89	2.01
Z-002	Blue	0.89	1.18	14.47	65.95	0.42	5.81	9.97	0.12	n.d.	0.49	1.08	0.13	0.19	1.36	1.24
Z-003a	Blue	0.59	1.14	13.66	64.90	0.20	6.52	9.39	0.21	n.d.	0.72	1.51	0.17	0.05	2.63	1.22
Z-003b	Blue	0.55	1.58	13.74	62.61	0.65	4.40	13.19	0.12	0.04	0.64	1.15	0.11	0.02	1.10	1.53
Z-004a	Blue	0.58	1.25	13.05	66.02	0.21	5.42	10.46	0.08	0.02	0.63	1.11	0.13	0.04	1.85	1.08
Z-004b	Blue	0.73	0.75	13.30	65.81	n.d.	6.17	8.45	0.17	n.d.	1.88	1.32	0.29	0.17	5.62	1.99
Z-004c	Blue	1.43	1.16	6.42	75.93	n.d.	3.08	6.28	n.d.	n.d.	2.81	1.27	0.44	0.19	5.39	1.79
Z-004d	Blue	1.29	0.97	12.24	65.34	n.d.	3.57	7.04	0.05	n.d.	5.49	2.33	0.99	0.53	5.41	1.58
Z-004e	Blue	1.24	1.69	6.64	74.44	n.d.	3.37	9.39	n.d.	n.d.	1.24	0.76	0.17	0.06	2.30	1.19

3.1.3 青花瓷瓷胎成分特征

由表 3 所示两类青花瓷的测试结果可得景德镇青花瓷样品瓷胎中 Al_2O_3 含量为 19.65%~21.89%， SiO_2 含量为 68.19%~72.06%，漳州青花瓷样品瓷胎中 Al_2O_3 含量为 16.95%~21.76%， SiO_2 含量为 67.23%~71.65%，均具有高硅低铝的特点。值得注意的是 Z-001a 与 Z-001b 的 Al_2O_3 较低而 SiO_2 较高，明显区别于其他漳州青花瓷样品(图 6)，由于在瓷胎中增加 Al_2O_3 含量可以改善瓷器的塑性^[19]，这两件样品胎质致密度较低，塑性较差，可见其制瓷工艺水平落后于其他青花瓷样品。

此外，两个地区青花瓷瓷胎中 TiO_2 含量存在较明显的差异，如图 7 所示。景德镇青花瓷瓷胎的 TiO_2 含量仅为 0.04%~0.06%，而漳州青花瓷瓷胎中 TiO_2 含量平均可达 0.14%左右。由于 TiO_2 对胎体着色有重要影响， Fe_2O_3 和 TiO_2 在高温下生成 $2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ 以及 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ 等化合物使瓷胎着色^[17]，因此，虽然两类青花瓷 Fe_2O_3 含量相当，但是景德镇青花瓷样品瓷胎呈白色，而漳州青花瓷瓷胎则呈现色度较深的灰白色。

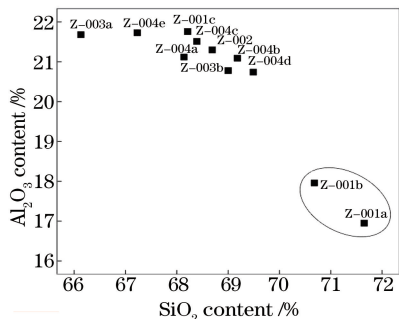


图 6 漳州青花瓷样品瓷胎中 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量对比

Fig. 6 Comparison of SiO_2 and Al_2O_3 content

in blue and white porcelain body originated from Zhangzhou

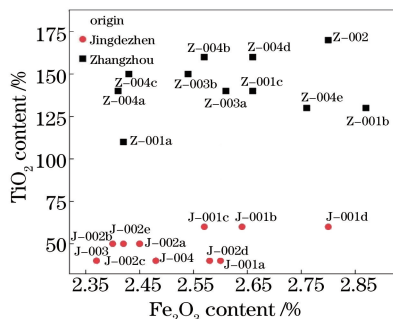


图 7 景德镇青花瓷样品与漳州青花瓷样品瓷胎中 Fe_2O_3 和 TiO_2 的含量对比

Fig. 7 Comparison of Fe_2O_3 and TiO_2 content in blue and

white porcelain body originated from Jingdezhen and Zhangzhou

表 3 景德镇青花瓷样品和漳州青花瓷样品瓷胎成分(%)

Table 3 Chemical composition of blue and white porcelain body originated from Jingdezhen and Zhangzhou (%)

Sample	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
J-001a	1.37	0.01	20.11	70.80	0.08	3.05	0.94	0.04	2.60
J-001b	1.78	0.13	20.68	70.05	0.02	2.77	0.88	0.06	2.64
J-001c	1.57	0.01	20.23	70.55	0.10	2.99	0.93	0.06	2.57
J-001d	1.95	0.27	20.93	68.52	0.01	2.99	1.46	0.06	2.80
J-002a	1.49	0.01	20.64	69.71	0.06	3.03	1.57	0.05	2.45
J-002b	1.67	0.02	20.54	69.32	0.01	3.13	1.87	0.05	2.40
J-002c	1.57	0.70	21.89	68.19	0.03	3.02	1.09	0.05	2.45
J-002d	1.42	0.22	19.80	70.96	0.01	2.78	1.21	0.04	2.58
J-002e	1.87	0.19	19.75	70.69	0.03	3.18	0.82	0.05	2.42
J-003	2.66	0.11	19.70	70.31	0.22	3.55	1.33	0.04	2.37
J-004	1.39	0.18	19.65	72.06	0.22	3.16	0.29	0.04	2.48
Z-001a	1.27	0.64	16.95	71.65	0.20	4.79	0.98	0.11	2.42
Z-001b	1.59	0.20	17.96	70.68	0.16	4.53	1.87	0.13	2.87
Z-001c	2.36	0.01	21.76	68.21	0.14	4.35	0.36	0.14	2.66
Z-002	0.97	0.58	21.38	68.69	0.12	4.04	0.26	0.17	2.80
Z-003a	1.57	1.38	21.68	66.13	0.03	4.50	0.96	0.14	2.61
Z-003b	0.69	0.50	20.78	69.00	0.22	4.38	0.74	0.15	2.54
Z-004a	0.68	0.52	21.12	68.14	0.19	4.84	0.98	0.14	2.41
Z-004b	0.87	0.49	21.09	69.18	0.17	4.27	0.20	0.16	2.57
Z-004c	0.92	0.66	21.51	68.39	0.15	4.54	0.25	0.15	2.43
Z-004d	0.80	0.67	20.74	69.49	0.12	4.16	0.20	0.16	2.66
Z-004e	1.35	0.74	21.73	67.23	0.13	4.20	0.73	0.13	2.76

3.2 青花瓷釉断层结构特征

3.2.1 白釉部分

当折射率突变时,散射光会增强,在 OCT 灰度图像上表现为灰度值较高的亮点。瓷釉表面、胎釉结合面、瓷釉彩绘层以及瓷釉中的气泡、包裹体(析晶、未熔融的原材料颗粒等)、液-液相等,均存在折射率突变,故而在 OCT 图像上表现为灰度值较高的亮点,但却具有不同的结构特征,依据其各自的结构特征,可以在 OCT 图像中区分开来;均一玻璃态对入射探测光无任何散射,故而在 OCT 图像中呈现灰度值较低的区域^[11]。以景德镇青花瓷样品 J-001b 为例,其白釉处断层结构的 OCT 图像如图 8 所示,其中无散射黑色区域为玻璃态结构,上下两条平行高亮短线、中间为黑色的区域为气泡,白色点聚集区域为釉层中的散射颗粒,包括析晶、残留原料颗粒等。可以从图中明显分辨出气泡、散射颗粒、玻璃相结构的釉层以及胎釉结合面等结构特征。

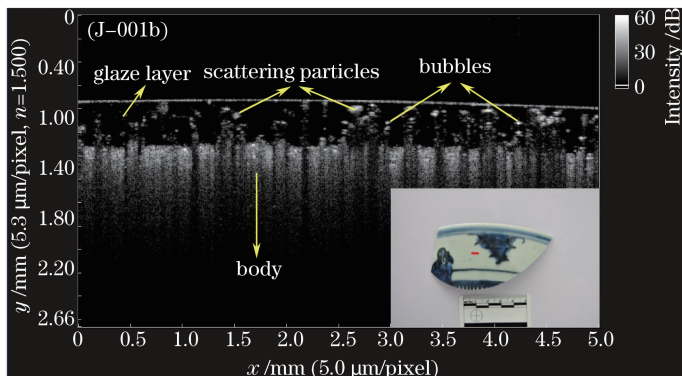


图 8 J-001b 白釉处断层结构的 OCT 图像

Fig. 8 OCT image of white glaze fracture in sample J-001b

图 9 为典型景德镇青花瓷样品白釉处的 OCT 图像,由图 9 可见,景德镇青花瓷素面釉层以玻璃态结构为主,同时含有一定数量的散射颗粒和气泡,胎釉结合面清晰。

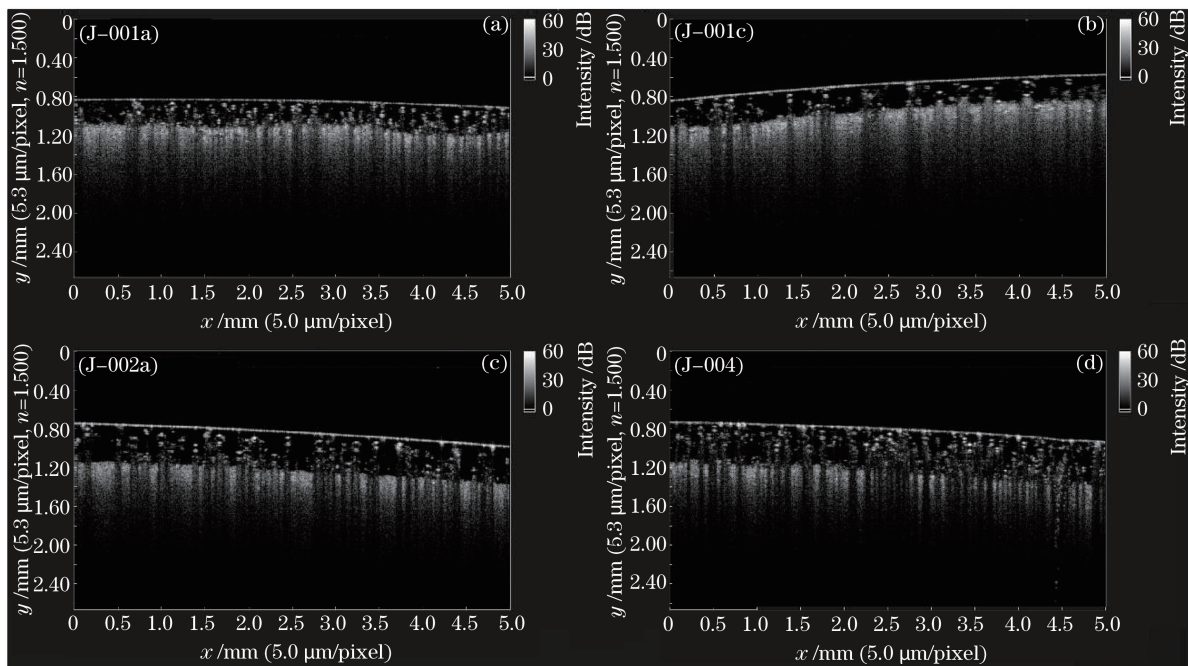


图 9 典型景德镇青花瓷样品白釉处 OCT 图像

Fig. 9 OCT images of white glaze in typical blue and whiteporcelain samples originated from Jingdezhen

图 10 为典型漳州青花瓷样品白釉处的 OCT 图像。由图 10 可知,样品 Z-001a 与 Z-001b 的素釉处结构与其他样品差异较大,主要表现为具有均匀灰度的强散射结构,只含有很少的玻璃态结构,胎釉界限不清晰。

而大部分其他漳州青花瓷样品素面处釉面断层结构与景德镇青花瓷类似,为含有散射相(散射颗粒、气泡等)的玻璃态结构,胎釉结合面清晰。

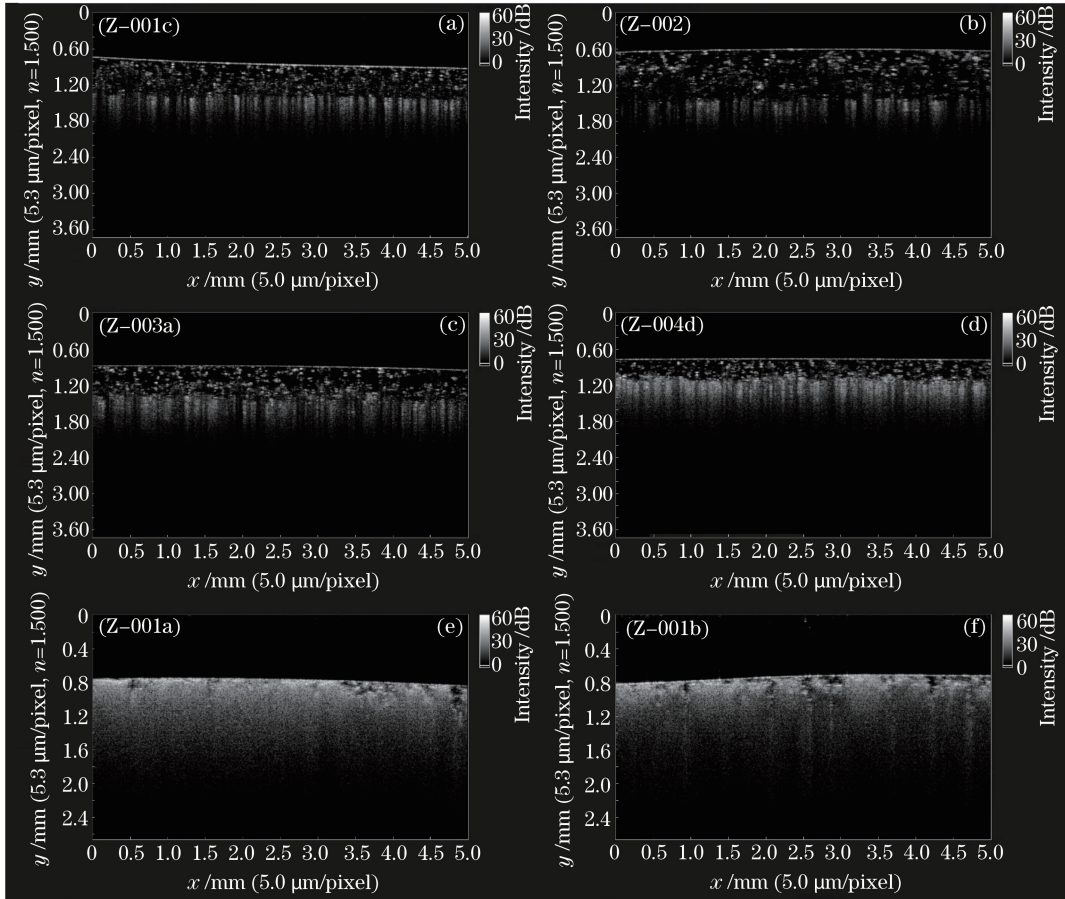


图 10 漳州青花瓷样品白釉处 OCT 图像

Fig. 10 OCT images of white glaze in typical blue and white porcelain samples originated from Zhangzhou

OCT 釉层断层结构特征表明,景德镇青花瓷白釉处瓷釉断层结构特征较为统一,均为含有散射颗粒和气泡的玻璃态结构;而大部分漳州青花瓷样品的白釉断层结构特征与景德镇青花瓷类似,只有两件样品的瓷釉结构差异较大,表现为具有均匀灰度的强散射结构,只含有很少的黑色玻璃相,胎釉界限不清晰。

3.2.2 青花部分

图 11 和图 12 为典型景德镇青花瓷样品青花部位和半白釉半青花处的 OCT 图像。由于青花瓷为釉下彩工艺,所以在蓝色青花区域釉层中观察到钴料彩绘层。此彩绘层散射较强且均匀,与胎体结合界面明显,具有较清晰的分层结构,易与白釉层及钴料层上方的普通釉层区分。

图 13 和图 14 为典型漳州青花瓷样品的 OCT 图像,其钴料彩绘层均聚集不明显,没有明显的分层结构,而是扩散在整个釉层当中,晕散现象较严重。

青花处釉层结构特征表明,两类青花瓷青花料在釉层中存在明显差异。景德镇青花瓷的青花料较为集中,有明显的钴料彩绘层,而漳州青花瓷青花料扩散现象较严重,钴料彩绘层不明显。

3.2.3 景德镇青花纹饰的三维扫描

利用 OCT 的 3D 扫描功能对两件景德镇青花瓷样品的青花纹饰进行扫描观察,一件为样品 J-001c,扫描部位纹饰较清晰,另一件为样品 J-002e,扫描部位纹饰清晰度相对较低,测试样品及其测试部位如图 15 所示。

图 16 为样品的 3D 测试结果,无论是青花纹饰较清晰的 J-001c 样品,还是青花纹饰清晰度相对较低的 J-002e 样品,OCT 均较好地显示青花纹饰的纹理轨迹,表明 OCT 扫描技术十分适用于青花纹饰的研究。

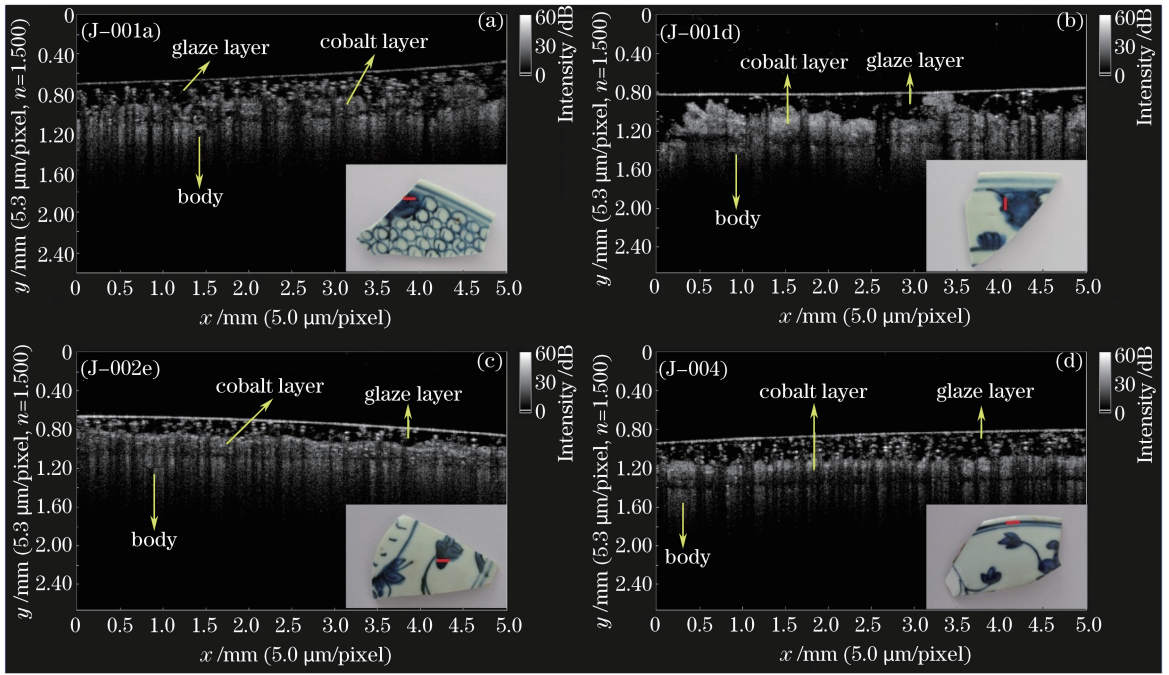


图 11 景德镇青花瓷样品青花处 OCT 图像

Fig. 11 OCT images of blue glaze in blue and white porcelain samples originated from Jingdezhen

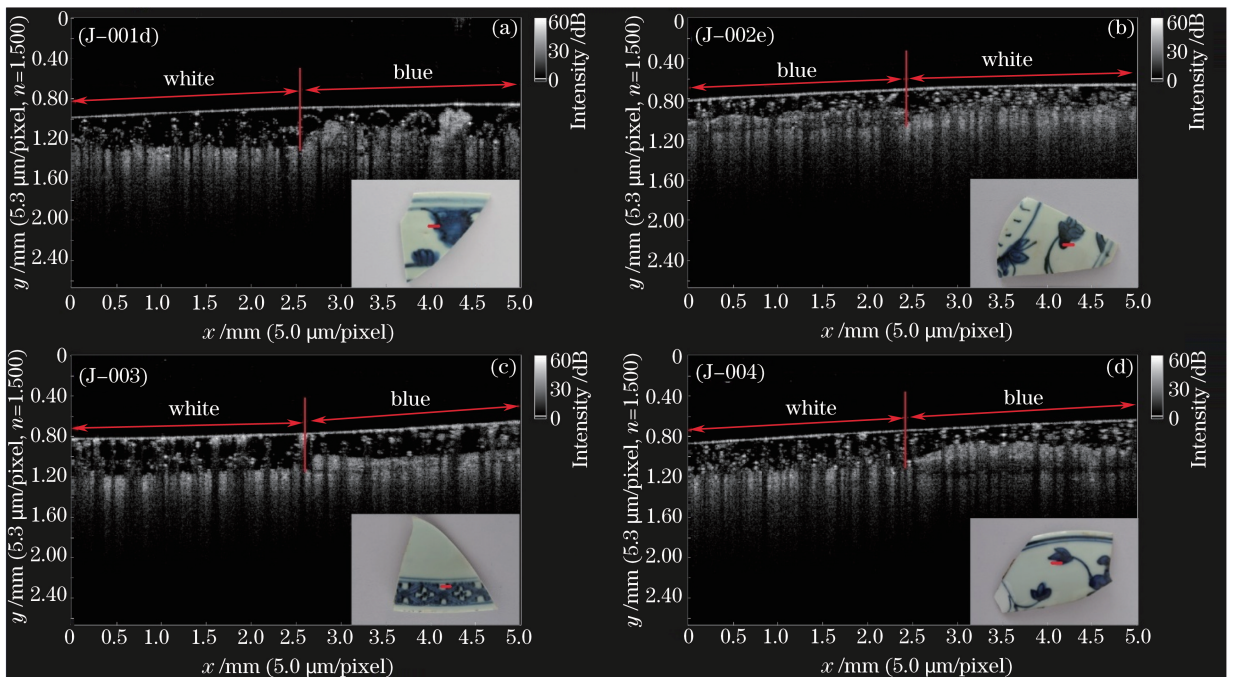


图 12 典型景德镇青花瓷样品半白釉半青花处的 OCT 图像

Fig. 12 OCT images of the junction of white and blue glaze in blue and white porcelain samples originated from Jingdezhen

3.3 OCT 图像特征差异与釉层化学成分之间的联系

从瓷釉成分中可以发现,漳州青花瓷的 CaO 含量明显高于景德镇青花瓷。CaO 成分越高,瓷釉的高温粘度越小,烧结时釉的流动性越大^[20],这可能是景德镇青花瓷钴料层有较明显的聚集分层而漳州青花瓷钴料层扩散较为严重的主要原因。

OCT 图像所反映的釉层内部物理结构与釉层化学成分存在关联,且与瓷器烧制工艺有密切关系,由于没有结合其他实验测试方法,如扫描电镜能谱仪(SEM-EDS)、烧成温度测试等,未能从材料学角度详尽阐释

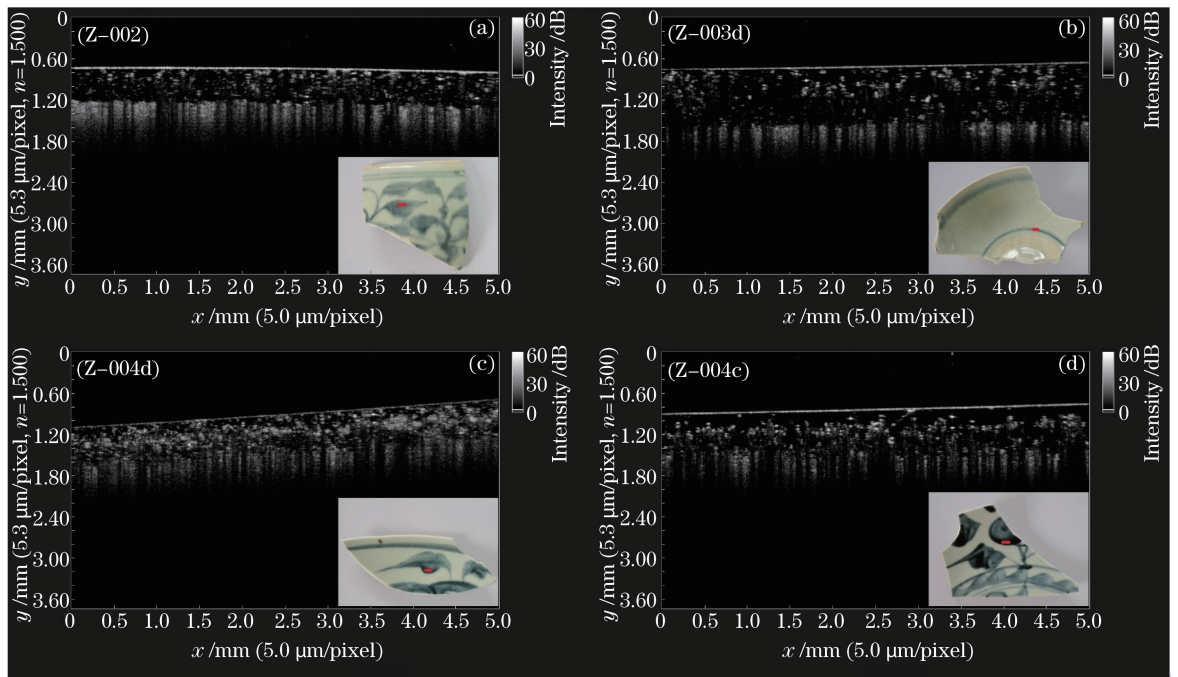


图 13 漳州青花瓷样品青花处 OCT 图像

Fig. 13 OCT images of blue glaze in blue and white porcelain samples originated from Zhangzhou

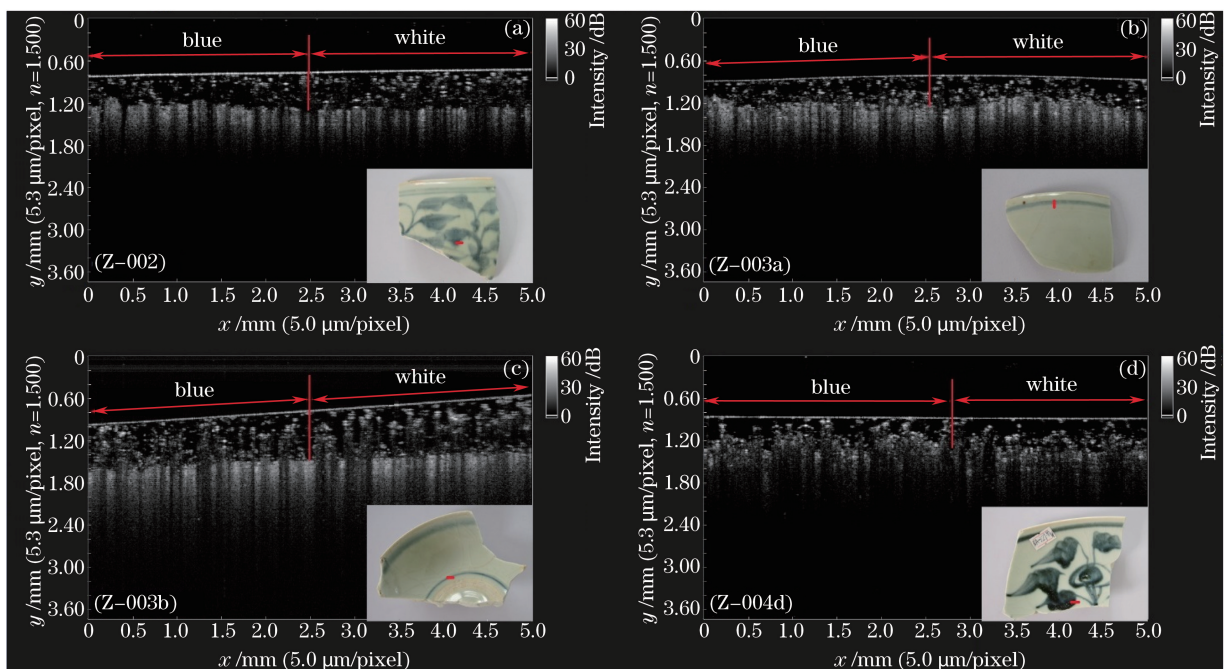


图 14 漳州青花瓷样品半白釉半青花处的 OCT 图像

Fig. 14 OCT images of the junction of white and blue glaze in blue and white porcelain samples originated from Zhangzhou
 OCT 图像所反映的釉层结构的形成原因,这是本文的不足。在今后的工作中,将会增加相应的实验内容,较为系统地阐释釉层物理结构形成的原因。

4 结 论

利用 OCT 技术和 XRF 技术对南澳一号出水的景德镇和漳州青花瓷进行对比研究,根据实验结果可以得出以下结论。

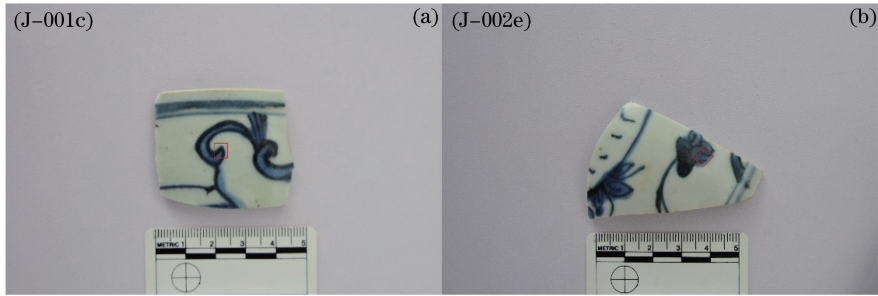


图 15 3D 扫描测试样品及其测试部位

Fig. 15 Porcelain samples and test positions for 3D scanning

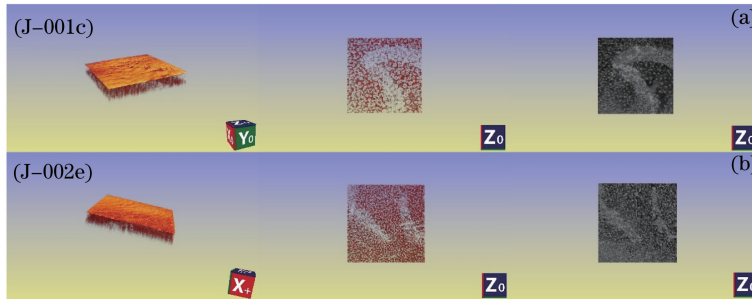


图 16 3D 扫描测试结果

Fig. 16 3D scanning results

在化学成分上,漳州青花瓷样品瓷釉的 CaO 含量明显高于景德镇青花瓷样品,这可能导致二者在青花料聚集程度上的差异。在青花料成分结构上,景德镇青花瓷的青花料具有较为统一的高锰低铁特征,漳州青花瓷样品青花料的成分结构则较为分散,波动较大。此外,漳州青花瓷的瓷釉和瓷胎中 TiO_2 含量明显高于景德镇青花瓷,因此漳州青花瓷的白釉与胎体色调相对较深,白度不如景德镇青花瓷。在 OCT 图像结构上,景德镇青花瓷和漳州青花瓷在白釉处的瓷釉断面结构较为类似,呈现带有散射结构的玻璃态结构;但在青花处,景德镇青花瓷的青花料较为集中,有明显的钴料彩绘层,而漳州青花瓷青花料扩散较严重,钴料彩绘层不明显。以上不同体现出两种青花瓷各自鲜明的产地特征,实验结果对青花瓷的产地判别具有一定的参考作用。

漳州青花瓷样品 Z-001a 和 Z-001b 在釉层断面结构、瓷胎及青花料的成分特征上都与其他漳州青花瓷样品存在较大差异,这两件样品和其他漳州青花瓷样品很可能来自漳州窑系的两个窑口。

利用 OCT 的 3D 扫描技术对景德镇青花瓷样品的青花图案进行扫描观察,显示出对纹饰轨迹良好的扫描效果,论证了采用 OCT 技术研究青花纹饰纹理的可行性。

综上所述,XRF 和 OCT 技术相结合的方法可用于古代青花瓷的无损分析,在古代青花瓷的分类研究、产地特征识别以及信息的深入解析等方面具有一定应用价值。

参 考 文 献

- Chen Yaocheng, Guo Yanyi, Zhang Zhigang. An investigation on Chinese blue-and-white ware and its blue pigment[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1978, 6(4): 225-241.
陈尧成, 郭演仪, 张志刚. 历代青花瓷器和青花色料的研究[J]. 硅酸盐学报, 1978, 6(4): 225-241.
- Wu Jun, Li Jiazhi, Deng Zequn, *et al.*. Periods of ancient Jingdezhen blue and white porcelain[J]. Science in China, 2004, 34(5): 516-524.
吴 隼, 李家治, 邓泽群, 等. 中国景德镇历代官窑青花瓷的断代研究[J]. 中国科学, 2004, 34(5): 516-524.
- Dias M I, Prudêncio M I, De Matos M A P, *et al.*. Tracing the origin of blue and white Chinese porcelain ordered for the Portuguese market during the Ming dynasty using INAA[J]. Journal of Archaeological Science, 2013, 40(7): 3046-3057.
- Huang D, Swanson E A, Lin C P, *et al.*. Optical coherence tomography[J]. Science, 1991, 254(5035): 1178-1181.

- 5 Li Peng, Huang Run, Gao Wanrong. Experiment research on optical coherence tomography of human skin[J]. Chinese J Lasers, 2009, 36(10): 2498-2502.
李 鹏, 黄 润, 高万荣. 光学相干层析术在人体皮肤成像方面的实验研究[J]. 中国激光, 2009, 36(10): 2498-2502.
- 6 Meng Zhuo, Yao Xiaotian, Yao Hui, *et al.*. Detecting early artificial caries by using optical coherence tomography[J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(11): 2709-2713.
孟 卓, 姚晓天, 姚 辉, 等. 光学相干层析用于检测早期人工龋齿[J]. 中国激光, 2010, 37(11): 2709-2713.
- 7 Liang H, Peric B, Hughes M, *et al.*. Optical coherence tomography for art conservation and archaeology[C]. SPIE, 2007, 6618: 661805.
- 8 Targowski P, Iwanicka M. Optical coherence tomography: Its role in the non-invasive structural examination and conservation of cultural heritage objects - a review[J]. Applied Physics, 2012, 106(2): 265-277.
- 9 Xu Peng, He Hong, Ding Zhihua. Research in subsurface morphologies of jades with optical coherence tomography[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(5): 0508004.
许 鹏, 何 红, 丁志华. 光学相干层析应用于玉石亚表面结构的研究[J]. 中国激光, 2011, 38(5): 0508004.
- 10 Yang Shanshan, Zhu Rui, Mi Lei, *et al.*. Application of optical coherence tomography in the detection of the mural[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(5): 0511005.
杨珊珊, 朱 锐, 米 磊, 等. 光学相干层析成像技术对壁画的检测研究[J]. 光学学报, 2015, 35(5): 0511005.
- 11 Yang M L, Winkler A M, Barton J K, *et al.*. Using optical coherence tomography to examine the subsurface morphology of Chinese glazes[J]. Archaeometry, 2009, 51(5): 808-821.
- 12 Yang M L, Winkler A M, Klein J, *et al.*. Using optical coherence tomography to characterize the crack morphology of ceramic glaze and jade[M]. //Selected topics in optical coherence tomography. Vienna: InTech, 2012: 261-280.
- 13 Yan Xin, Dong Junqing, Li Qinghui, *et al.*. Preliminary research in section structure characteristics of ancient glaze based on OCT technology[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(9): 0908001.
严 鑫, 董俊卿, 李青会, 等. 基于 OCT 技术对古代瓷釉断面结构特征的初步研究[J]. 中国激光, 2014, 41(9): 0908001.
- 14 Meng Yuanzhao. Archaeological discoveries of ancient Chinese shipwrecks[J]. China Cultural Heritage, 2013, (4): 54-65.
孟原召. 中国境内古代沉船的考古发现[J]. 中国文化遗产, 2013, (4): 54-65.
- 15 Liu Song, Li Qinghui, Gan Fuxi. Application of portable energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer in chemical composition analysis of Chinese ancient glass[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(9): 2576-2580.
刘 松, 李青会, 干福熹. 古代玻璃样品表面因素对便携式 X 射线荧光定量分析的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(9): 2576-2580.
- 16 Luo Hongjie, Li Jiazhi, Gao Liming. The classification standard and application for calcium glaze of ancient Chinese porcelain[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1995, (2): 50-53.
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): 50-53.
- 17 Guo Yanyi, Wang Shouying, Chen Yaocheng. A study on the northern and southern celadons of ancient Chinese dynasties [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1980, 8(3): 232-243.
郭演仪, 王寿英, 陈尧成. 中国历代南北方青瓷的研究[J]. 硅酸盐学报, 1980, 8(3): 232-243.
- 18 Li Jiazhi. Chinese history of sci-tech (volume of ceramics)[M]. Beijing: Science Press, 1998: 370-380.
李家治. 中国科学技术史(陶瓷卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 370-380.
- 19 Zhang Fukang. Scientific and technical achievements in ancient Chinese pottery and porcelain[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985: 161.
张福康. 中国古代陶瓷科学技术成就[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 161.
- 20 Li Guozhen, Guo Yanyi. Technological bases of famous Chinese porcelains[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2012: 16-36.
李国桢, 郭演仪. 中国名瓷工艺基础[M]. 杭州, 浙江大学出版社, 2012: 16-36.