

北京龙泉务窑白瓷化学组成的研究

程琳¹ 李梅田² 黎龙辉¹ 王君玲¹ 李融武¹ 齐鸿浩³

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

³北京市门头沟博物馆,北京 102300

摘要 用毛细管聚焦的微束X射线荧光研究了北京龙泉务窑烧制的辽代早期、辽代中期、辽代晚期和金代4个不同历史时期白瓷的化学组成,并用因子分析的方法对实验数据进行了分析。分析结果表明,北京龙泉务窑不同历史时期烧制的白瓷,按其制瓷原料的化学成分划分为两类,一类以辽代早期白瓷为中心,另一类是以辽代中期白瓷为中心;辽代晚期和金代烧制的白瓷化学成分分别与辽代早期和辽代中期接近;精细白瓷的化学组成和粗白瓷的化学组成基本近似,无显著性差别。实验数据不支持北京龙泉务窑存在官窑的推测。北京龙泉务窑白瓷中高含量的微量元素Sr,可认为是北京龙泉务窑白瓷的产地特征。

关键词 X射线光学;毛细管X光透镜;微束X射线荧光;北京龙泉务窑;白瓷;因子分析

中图分类号 O434.19

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0116002

Study on Chemical Composition of White Porcelain in Beijing Longquanwu Kiln Site

Cheng Lin¹ Li Meitian² Li Longhui¹ Wang Junling¹ Li Rongwu¹ Qi Honghao³

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

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

³Museum of Beijing Mentougou, Beijing 102300, China

Abstract The chemical composition of ancient white porcelain in Beijing Longquanwu kiln in 4 different historical periods of early Liao Dynasty, middle Liao Dynasty, later Liao Dynasty and Jin Dynasty are analyzed by micro-X-ray fluorescence focused by polycapillary optics. The experimental data are carried out by factor analysis. The results show that ancient white porcelain in different historical periods in Beijing Longquanwu kiln can be divided into two sorts according to their chemical compositions. The one center of ancient white porcelain is that of early Liao Dynasty, and the other is that of middle Liao Dynasty. The chemical composition of ancient white porcelain in later Liao Dynasty and Jin Dynasty are similar to that of early Liao and middle Liao, respectively. There is no significant difference of chemical composition of ancient white porcelain between the ancient fine white porcelain and ancient coarse white porcelain. The experimental result does not support the hypothesis that Beijing Longquanwu kiln is GUAN kiln in history. Moreover, the high content of minor element Sr is the characteristic of chemical composition of ancient white porcelain in Beijing Longquanwu kiln.

Key words X-ray optics; polycapillary optics; micro-X-ray fluorescence; Beijing Longquanwu kiln; white porcelian; factor analysis

OCIS codes 160.2750; 180.7460; 300.6560

收稿日期: 2014-07-24; 收到修改稿日期: 2014-08-26

基金项目: 国家自然科学基金(11175022)、北京市自然科学基金(1112014, 1102022)、中央高校基本科研业务费专项资金(2014KJJC06)、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

1 引 言

北京龙泉务窑位于北京市门头沟区龙泉镇西北约 5 km 的龙泉务村北,是一处具有代表性的北方辽金瓷窑遗址,也是现存唯一一处从辽代早期到辽末金初最完整的制瓷手工业遗址^[1]。但目前国内外对其研究不多,现有的研究主要侧重于考古类型学方面的研究^[1],也有少量关于龙泉务窑白瓷的微观结构、化学成分和烧成工艺等方面的报道^[2-4]。但缺乏采用科技分析的方法对其胎、釉的化学组成和配方的科学研究,有学者从其发掘的器物推测其为辽代官窑,但缺乏科学分析的依据^[1]。本文用自行研制的毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪研究北京龙泉务窑不同年代烧制的白瓷的化学成分,并用因子分析的方法对不同年代的瓷器进行了分类,以明确其年代和产地特征以及相关的考古问题。

2 实 验

2.1 样品制备

北京市门头沟博物馆提供各种器型、年代分期明确的粗白瓷残片 50 件和细白瓷残片 4 件。用碳化硅砂轮将古瓷残片切割成所需要的尺寸,用去离子水洗净、干燥后,置入真空腔体中进行能量色散的 X 射线荧光分析。

2.2 实验装置

毛细管 X 光透镜利用 X 射线在空心玻璃管的内表面发生全反射的方式从 X 射线管激发出来的 X 射线沿着毛细管的内部进行传输,而导管的弯曲度则改变 X 射线在毛细管内部的传输方向。利用此原理,设计成的毛细管 X 光透镜将 X 射线源激发出来的 X 射线束会聚成直径为几十微米的光斑,会聚后的 X 射线强度能提高 2~3 个量级,以便实现样品的微区分析^[5-6]。古陶瓷在烧制过程中有多种因素会造成其表面不平整,有大量的空隙和气泡存在。如果用直径毫米量级的 X 射线束去分析,会导致实验数据不准确。而直径几十微米的微区相对于直径毫米量级来说,可以近似认为其表面是平整的,此外也很容易避开样品表面存在的空隙和气泡,得到准确的实验数据。因此,基于毛细管 X 光透镜的微区 X 射线荧光分析在古陶瓷研究中得到了广泛的应用^[7-8]。本实验的微束 X 射线荧光分析系统是由高压电源、冷却循环水系统、大功率 X 射线衍射管(点光源,光斑尺寸为 1 mm×1 mm)、毛细管 X 光透镜(X 光源到毛细管 X 光透镜入端的距离 $f_1 = 64.8$ mm;毛细管 X 光透镜出端到样品的距离 $f_2 = 20.8$ mm;会聚 X 射线的焦斑直径为 64 μm)、低真空(真空度小于 30 Pa)的样品室、自动样品交换装置、SDD X 射线探测器(美国 Amptek 公司生产,对 Mn-ka 的能量分辨率为 125 eV)、PX5 电子学系统和多道分析器组成的微束能量色散 X 射线荧光谱仪,谱仪的基本结构如图 1 所示。从 X 射线管激发出来的 X 射线束经过铍窗,再穿过 25 μm 的 Kapton 膜后进入真空腔体,被毛细管 X 光透镜会聚后形成直径 60 μm 的焦斑,照射在样品上。样品中元素被激发出来的特征 X 射线荧光被 SDD X 射线探测器所收集。图 2 为本谱仪测量国家岩石标准参考物质 GSS-8 的 X 射线能谱图,X 射线探测器测量活时间为 60 s。从图 2 可看出,此装置能测量原子序数大于 Mg 的所有元素,比常规的 X 射线荧光分析有更低的探测极限^[9]。由于 X 射线衍射管的铍窗较厚(1 mm),能量低于 2 keV 的 X 射线上被铍窗所吸收,此外,毛细管 X 光透镜对能

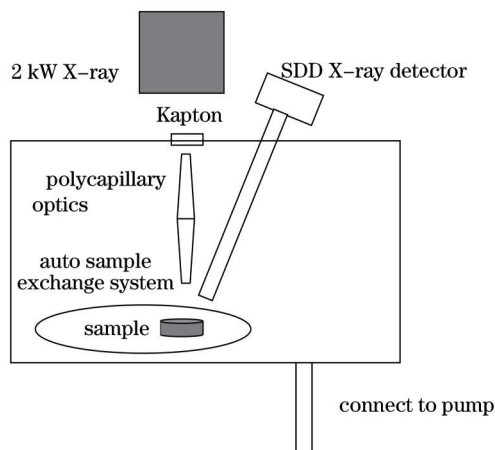


图 1 微束能量色散 X 射线荧光谱仪装置图

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

量低于 5 keV 的 X 射线基本无放大倍数,因此,经毛细管 X 光透镜聚焦后,激发样品中元素的微束 X 射线的能量对轻元素的激发效率较低。

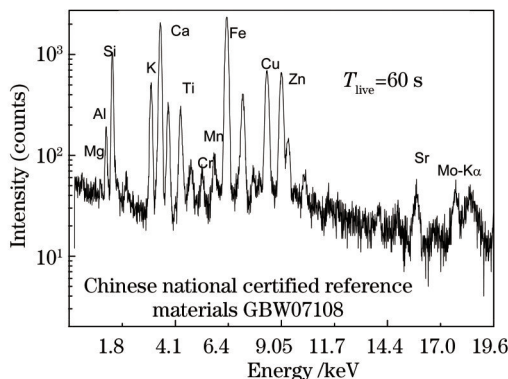


图2 微束 X 射线荧光谱仪测量国家岩石标准参考物质 GSS-8 的谱图

Fig.2 Spectrogram of the national certification material GSS-8 measured by micro-X-ray fluorescence spectrometer

2.3 白瓷样品的无损分析

将古瓷样品放进真空腔体内,用微束 X 射线荧光进行古瓷胎和釉的成分分析。测量时,X 射线管电压为 35 kV,电流为 10 mA,每个样品测量的活时间为 60 s,腔体真空度小于 20 Pa。样品中元素激发出来的特征 X 射线荧光经 X 射线探测器收集后,进行元素的定性和定量分析。实验可测得样品中 Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Mn、Fe、Cu、Zn、Rb、Sr 等元素的特征峰,北京龙泉务窑白瓷胎和釉样品的 X 射线能谱如图 3 所示。

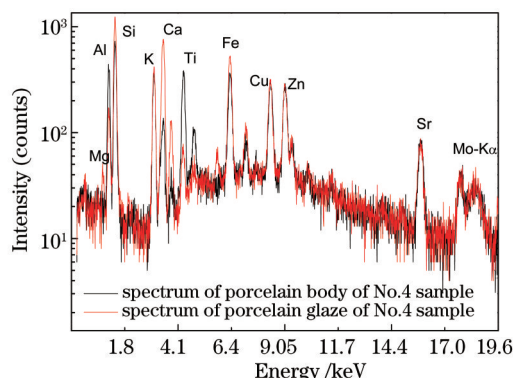


图3 北京龙泉务窑白瓷的微束 X 射线能谱图

Fig.3 X-ray intensity spectrogram of ancient white porcelain in Beijing Longquanwu kiln

测量得到的 X 射线能谱用国际原子能机构提供的软件 AXIL 进行本底的扣除、特征峰面积的计算,样品中各元素的含量采用系列标准样品来校正各元素间的吸收和增强效应后计算得出。定量分析中一部分标准样品由本实验室自行研制,用国家土壤和岩石标样在 30 kg/cm³ 的压力下静压 1 min 后,放入高温炉,在

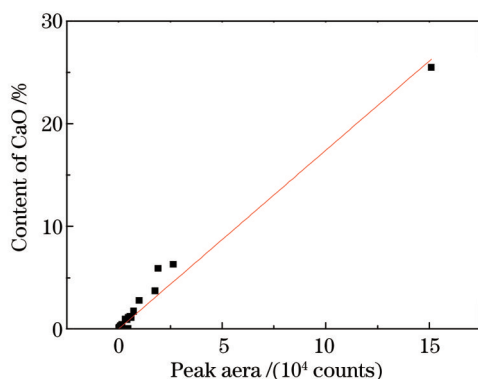


图4 CaO 的含量与 Ca-K α 峰面积之间的线性关系

Fig.4 Linear relation between Ca-K α peak area and content of CaO

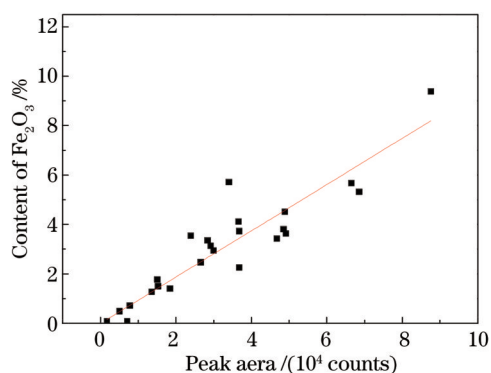


图5 Fe₂O₃ 与 Fe-K α 峰面积之间的线性关系

Fig.5 Linear relation between Fe-K α peak area and content of Fe₂O₃

800 °C 的温度下保持 72 h, 然后再在室温下冷却后作为标样; 另一部分标准样品采用中国科学院高能物理研究所研制的古陶瓷标准样品。图 4 是 CaO 中 Ca-K α 元素峰面积与 CaO 含量(质量分数下同)之间的线性关系, 方差 $R=0.98$; 图 5 为系列标样中 Fe₂O₃ 中的 Fe-K α 峰面积与 Fe₂O₃ 含量之间的线性关系, 方差 $R=0.95$ 。其他主微量元素含量的计算依此类推。定量分析计算中, 对于样品中主量元素(含量大于 1%) 误差小于 1%, 对微量元素(含量低于 1%) 的误差小于 10%。实验测定的北京龙泉务窑不同年代白瓷胎和釉的化学成分平均值列于表 1 和表 2。

表 1 北京龙泉务窑白瓷胎化学成分平均值

Table 1 Average value of chemical compositions of porcelain body in Beijing Longquanwu kiln

Dynasty	w / %										
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Cu	Zn	Sr
Early of Liao	0.49	31.11	61.67	2.65	0.8	1	0.03	1.15	0.0027	0.0074	0.0955
Middle of Liao	0.31	30.49	63.04	2.89	0.48	1.05	0.01	0.93	0.0026	0.0070	0.0990
End of Liao and Beginning of Jin	0.48	26.72	63.93	2.72	3.57	0.81	0.03	0.9	0.0026	0.0071	0.0859
Jin	0.68	28.53	61.6	2.52	2.21	1.1	0.07	1.74	0.0027	0.0072	0.1131

表 2 北京龙泉务窑白瓷釉化学成分平均值

Table 2 Average value of chemical compositions of porcelain glaze in Beijing Longquanwu kiln

Dynasty	w / %										
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Cu	Zn	Sr
Early of Liao	0.93	13.75	76.38	2.4	4.14	0.13	0.07	1.27	0.0027	0.0074	0.1104
Middle of Liao	0.78	16.34	73.6	26.44	4.3	0.27	0.06	1.44	0.0026	0.0069	0.0957
End of Liao and Beginning of Jin	0.76	18.31	73.12	2.35	2.7	0.47	0.05	1.28	0.0026	0.0071	0.1008
Jin	0.93	92.13	75.1	2.34	3.57	0.24	0.08	1.35	0.0028	0.0076	0.1297

3 因子分析

用 SPSS20.0 多元统计分析软件对北京龙泉务窑白瓷釉和胎的化学成分进行因子分析。图 6 为白瓷胎的因子分析散点图, 图 7 为白瓷釉的因子分析散点图。传统的考古学依靠古瓷器的器型等方法将瓷器分为辽代早期、辽代中期、辽末金初和金代 4 个不同的历史时期, 而按照瓷器胎和釉的化学成分基本上划分为两类, 即辽代早期和金代划分为一类, 辽代中期和辽末金初划分为一类。说明龙泉务窑白瓷的胎和釉的配方烧制有两个配方, 即一个以辽代早期为中心, 另一个以辽代中期为中心。从另一角度来说, 辽代中期后, 龙

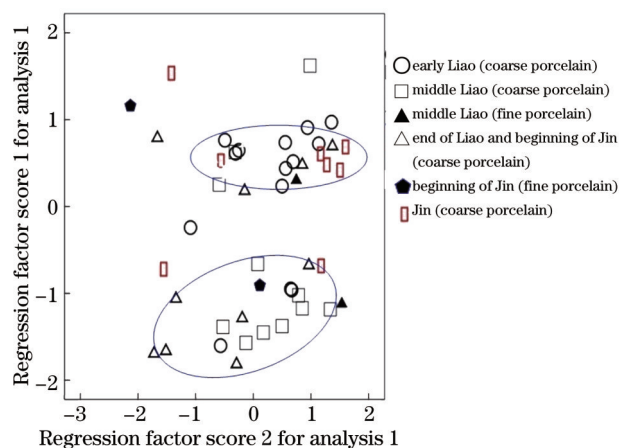


图 6 北京龙泉务窑白瓷胎的因子分析

Fig.6 Factor analysis of porcelain body in Beijing Longquanwu kiln

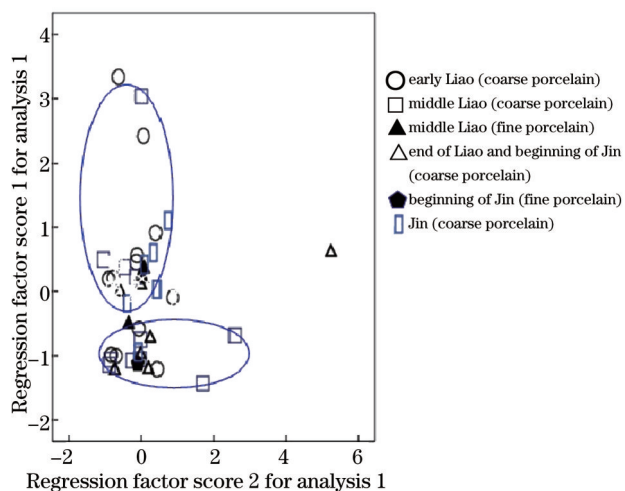


图 7 北京龙泉务窑白瓷釉的因子分析

Fig.7 Factor analysis of porcelain glaze in Beijing Longquanwu kiln

泉务窑白瓷的胎和釉的原料和配方一直保持稳定。

4 结果与讨论

从图3可看出,瓷器的胎和釉中均含有微量元素Cu、Zn、Sr,且其含量较接近,说明其胎和釉的原料有相同的来源。胎和釉中均有高含量的Sr元素,远远高于河北定窑、邢窑和巩义窑等白瓷中Sr元素的含量^[9],可以确定Sr元素是北京龙泉务窑瓷器的产地特征。此外,从瓷器胎和釉的因子分析散点图6和图7可看出,辽代中期精细白瓷的样品点和同时期粗白瓷的样品点落在同一区域里,说明其化学成分基本类似。假设北京龙泉务窑白瓷有官窑和民窑之分,那么其烧制精细白瓷所用的瓷土、淘洗工艺、釉料等方面应与同时期的粗白瓷有很大的区别,这种区别在因子分析散点图上应表现为它们的样品点分布在不同的区域里。但本实验的结果表明精细白瓷和粗白瓷的样品点在因子分析图中处于同一领域,说明其化学组成基本近似。因此本实验结果不支持北京龙泉务窑存在辽代官窑的推测。

5 结 论

通过自行研制的微束X射线荧光谱仪研究了北京龙泉务窑不同历史时期的白瓷的化学组成,并将分析数据进行了因子分析,结果表明:1)北京龙泉务窑不同历史时期烧制的白瓷,其胎料和釉料的化学组成划分为两类,一类以辽代早期白瓷的化学成分为中心,另一类是以辽代中期的化学成分为中心,辽代晚期和金代烧制的白瓷化学成分基本上分别与辽代早期和辽代中期相同;2)精细白瓷的化学组成和粗白瓷的化学组成基本相同,无显著性差别,实验结果不支持北京龙泉务窑存在官窑的推测;3)北京龙泉务窑白瓷胎和釉中高含量的微量元素Sr是北京龙泉务窑白瓷的产地特征。实验结果对研究北京龙泉务窑白瓷器的产地特征、原料配方和真伪辨别等方面都具有重要的意义。

参 考 文 献

- 1 Beijing Municipal Institute of Cultural Relics. Excavations of the Longquanwu kiln-site in Beijing [M]. Beijing: Cultural Relics Publishing House, 2002. 29-33.
北京市文物研究所.北京龙泉务窑发掘报告[M].北京:文物出版社,2002.29-33.
- 2 Chen Yaocheng, Zhang Xiaowei, Huang Xiuchun, *et al.*. A preliminary study on porcelain of Beijing Long quanwu kiln in Liao and Jin dynasties [J]. Journal of Ceramics, 1997, 18(1): 46-51.
陈尧成,张筱薇,黄秀纯,等.北京龙泉务辽金代瓷器初步研究[J].陶瓷学报,1997,18(1):46-51.
- 3 Chen Yaocheng, Zhang Xiaowei, Huang Xiuchun, *et al.*. Study on microstructure and technology of black porcel ain of Beijing Longquanwu kiln in Liao and Jin dynasties [J]. Journal of Ceramics, 1999, 35(6): 38-42.
陈尧成,张筱薇,黄秀纯,等.北京龙泉务窑辽金代黑瓷的制作工艺和显微结构研究[J].中国陶瓷,1999,35(6):38-42.
- 4 Chen Yaocheng, Zhang Xiaowei, Huang Xiuchun, *et al.*. A study on white porcelain of Beijing Longquanwu kiln in Liao and Jin dynasties [J]. 1999, 27(2): 3-9.
陈尧成,张筱薇,黄秀纯,等.北京龙泉务窑辽、金代白瓷研究[J].河北陶瓷,1999,27(2):3-9.
- 5 Sun Tianxi, Ding Xunliang, Liu Zhiguo, *et al.*. Experimental investigation of properties of polycapillary X-ray lens [J]. Acta Optica Sinica, 2005, 25(10): 1436-1440.
孙天希,丁训良,刘志国,等.整体X光透镜性能实验研究[J].光学学报,2005,25(10):1436-1440.
- 6 Sun Tianxi, Xu Guangyu, Liuzhiguo, *et al.*. Application of monolithic capillary X-ray lens in analysis of single aerosol particles [J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(9): 1833-1836.
孙天希,徐光瑜,刘志国,等.整体毛细管X光透镜在大气颗粒物单颗粒分析中的应用[J].光学学报,2008,28(9):1833-1836.
- 7 Lin Cheng, Xunliang Ding, Zhiguo Liu, *et al.*. Development of a micro-X-ray fluorescence system based on polycapillary X-ray optics for non-destructive analysis of archaeological objects [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2007, (62): 817-823.
- 8 Cheng Lin, Li Meitian, Kim Youshi, *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, 2011 (269): 239-243.
- 9 Cui Jianfeng, Qin Dashu, Li Xin, *et al.*. Chemical analysis and comparative study of some white porcelain shreds from the Ding, Xing and Gongyi Kiln sites [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2012, 24(4): 1-10.
崔剑锋,秦大树,李鑫,等.定窑、邢窑和巩义窑部分白瓷的成分分析及比较研究[J].文物保护与考古科学,2012,24(4):1-10.

栏目编辑:史敏