清代红绿彩瓷器无损分析研究

潘秋丽1,邵金发1,李融武2,程 琳1*,王 荣1

1. 射线束技术教育部重点实验室,北京师范大学核科学与技术学院,北京 100875

2. 北京师范大学物理系,北京 100875

摘 要 红绿彩瓷器是我国陶瓷史上一种重要的釉上彩瓷器,分析其彩料的化学组成和物相结构对其烧制 工艺的研究有很重要的意义。但由于瓷器表面的不平整和彩料分布的不均匀性,导致其不满足传统的1 mm ×10 mm 线光源的 X 射线衍射仪对样品的测试要求。而毛细管聚焦的 X 射线衍射仪采用点光源的方式照射 样品,毛细管 X 光透镜对 Cu-K。的能量有高达 3 个数量级的放大倍数,同时具有低的发散度,能实现样品直 径 100 μm 的微区和直径 3 mm 的常规 X 射线衍射分析,非常适合古陶瓷类样品矿物结构的无损分析的研 究。因此,应用毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪和毛细管聚焦的 X 射线衍射谱仪对江西景德镇出土的清 代红绿彩瓷的白釉和釉上彩料的化学成分和物相结构进行分析,并对红绿彩瓷彩料中 2 mm×2 mm 感兴趣 区域内多元素分布和矿物相的分布进行了二维扫描分析。结果表明, Cu 为绿彩的主要着色元素, 在绿彩中 的含量为 0.02%, 部分以 Pb₈Cu(Si₂O₇)₃(PDF 31-0464)晶相形式存在; Fe 为红彩的主要着色元素, Fe 含量 为 1.63%, 部分 Fe 元素以 Fe₂O₃ (PDF 47-1409)的晶相形式存在;其中 Pb 在绿彩和红彩中的含量分别为 41.49%和 6.29%,其主要作用是使彩料的熔点降低,部分 Pb 在 700~800 ℃的烧制过程中与 Cu 元素和 Si 元素相结合以 Pb₈Cu(Si₂O₇)₃(PDF 31-0464)晶相形式存在。从扫描区域内的元素分布图和晶相分布图可以 看出,彩料原料中着色元素 Cu和 Fe的矿物晶相与 Cu和 Fe的元素分布不一致,表明原料中原有的 Cu和 Fe 的矿物晶相在烧制过程中基本上都消失了, 仅剩余或生成部分 Fe₂O₃ 晶相; 白釉中存在莫来石晶相, 说 明白釉是在高温下烧制而成;其中 Pb₈Cu(Si₂O₇)。晶相的形成温度在 750 ℃左右,因此可以进一步说明清代 红绿彩的绿彩料是在低温下烧制而成。以上结果说明,毛细管聚焦的微束 X 射线荧光和毛细管聚焦的微束 X射线衍射谱仪在文物的科技研究中有着重要的应用前景。

关键词 红绿彩瓷;毛细管 X 光透镜; X 射线衍射分析;微束 X 射线荧光分析;釉上彩瓷器 中图分类号:O434.19 文献标识码:A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)03-0732-05

引 言

古陶瓷是中华文化重要的文化遗产,蕴藏着中国古代先进的科学技术和艺术成就。古陶瓷的化学成分和物相结构的分析对研究其原料、配方和烧制工艺有很重要的意义^[1-3]。 红绿彩瓷是一种釉上彩瓷,是在白瓷的基础上用彩料装饰后 再入窑在低温下烧制而制成^[4]。红绿彩瓷的研究历来受到古 陶瓷研究者的关注^[5]。近年来,随着红绿彩瓷器的大量发 现,古代红绿彩瓷的科学研究取得了一些进展^[6]。但由于红 绿彩瓷彩料经过 700~800 ℃ 的温度烧制,彩料中部分矿物 结构受到破坏。同时,由于瓷器表面不平整或具有较大弯曲 度,而常规 X 射线衍射仪采用 1 mm×10 mm 线光源并且具 有较高的发散度,无法满足古陶瓷物相结构的无损分析的需 求^[6]。毛细管 X 光透镜是一种 X 射线聚焦器件,能将点光源 激发出 X 射线束聚焦成直径几十~几百微米的束斑,同时将 X 射线束的强度提高 2~3 个数量级,能实现彩料微区的化 学成分和元素分布的分析^[7]。此外,毛细管 X 光透镜对 Cu-Ka 具有最高的传输效率,聚焦后的 X 射线束的强度提高 3 个数量级,能实现样品微区的 X 射线衍射分析^[8],是一种理 想的无损分析古陶瓷文物的化学成分和物相结构的分析 方法。

e-mail: pql@bnu.edu.cn

收稿日期: 2021-02-22,修订日期: 2021-07-04

基金项目:国家自然科学基金项目(12075028)资助

作者简介: 潘秋丽, 1972 年生, 北京师范大学核科学与技术学院实验师

^{*} 通讯作者 e-mail: chenglin@bnu.edu.cn

1 实验部分

1.1 μ-EDXRF 和 μ-EDXRF 二维扫描分析

采用本实验室台式微束 X 射线荧光谱仪对红绿彩瓷器 彩料进行微区的点分析和二维元素分布分析^[9]。台式微束 X 射线荧光谱仪采用德国 Röntgen 公司的微焦斑 X 射线管(Mo 靶, 焦斑: 30 μ m×30 μ m)结合毛细管会聚 X 光透镜(在 Mo-Ka能量处焦斑直径为 31 μ m)集成焦斑直径为 31 μ m 的 高强度的微束 X 射线源; Amptek 公司 SDD(Silicon Drift Detector)X 射线探测器(有效探测面积 25 mm², 5.9 keV 能量



- 图 1 清代红绿彩瓷残片测量点与二维扫描区域 (2 mm×2 mm)图
- Fig. 1 The picture of a piece of red and green porcelain in Qing Dynasty and its scanned area

处能量分辨率为 145 eV)和 PX5 多道分析器;高精度激光位 移传感器实时矫正因样品不平整造成的位置偏移以及用于样 品微区精确定位的 CCD 相机。

样品为江西省文物研究所提供的清代红绿彩瓷的残片 (图 1),选取图 1 中 A(白釉)、B(红彩)、C(绿彩)进行微区 的元素组成分析。实验设定,X射线管电压 40 kV,电流 0.6 mA,探测活时间 300 s。样品 A(白釉)、B(红彩)、C(绿彩) 三点的微束 X射线荧光能谱如图 2 所示,彩料中各元素化学 成分采用基本参数法进行定量分析,所得的数据如表 1 所示。



图 2 白釉、红彩和绿彩的微束能量色散 X 射线荧光谱 Fig. 2 μ-EDXRF spectra of white glaze and colored pigments

表 1	白釉、	红彩和绿彩的化学成分(质量分数,%)	
-----	-----	--------------------	--

Table	1 Cł	iemical com	positions of	f white glaz	e and colo	red pigment	ts (mass fra	action, %)
AL:O.	SiO.	P.O.	S	K.O	CaO	TiO.	MnO	Fo	C

	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	S	K_2O	CaO	${\rm TiO}_2$	MnO	Fe	Cu	PbO
A(白釉)	12.43	73.73	_	-	5.96	6.26	_	0.11	0.63	_	_
B(红彩)	9.70	60.71	0.48	0.02	9.30	10.29	0.04	0.27	1.63	_	6.29
C(绿彩)	0.33	45.61	0.04	_	5.78	3.92	_	0.57	0.67	0.02	41.49

为了进一步探究清代红绿彩瓷彩料的元素与晶相的分 布,选取如图 1 所示的 2 mm×2 mm 区域扫描,对该区域进 行 μ -EDXRF和 μ -XRD两种方式的二维扫描分析。进行 μ -EDXRF二维扫描分析时,X射线管电压为 40 kV,电流为 0.6 mA,微束X射线束斑为 31 μ m(在 Mo-Ka能量处),扫 描步距为 30 μ m,每个点探测时间为 1.5 s,扫描数据经软件 处理得到如图 3 所示的元素分布图。



图 3 扫描区域 Pb, K, Fe, Ca, Cu, Al, Mn, Si 元素的分布 Fig. 3 Elemental distributions of Pb, K, Fe, Ca, Cu, Al, Mn, Si in scanning areas

1.2 XRD 和 μ-XRD 二维扫描分析

X 射线衍射分析采用本实验室毛细管聚焦的 X 射线衍 射仪^[10],用 Cu 靶点光源 X 射线管(1 mm×1 mm,最大功率 2 600 W)配备 Ni 吸收片和平行束 X 光透镜集成 Cu-Kα 的平 行束 X 射线源,束斑直径约为 3 mm; SDD X 射线探测器(有 效面积为 25 mm², 5.9 keV 能量处能量分辨率为 130 eV)和 PX5 单道脉冲分析器和间距为 100 μ m 的平行狭缝组组成 X 射线探测器系统;采用 $\theta 2\theta$ 扫描模式,角分辨优于 0.01°。利 用 X 射线衍射仪对清代红绿彩瓷残片(图 1)中 A(白釉),B (红彩),C(绿彩)进行 XRD 分析^[10]。测量时,Cu 靶 X 射线 管电压为 40 kV,电流为 40 mA,角扫描步距为 0.15°, 20 探 测范围为 10°~90°,每步探测时间为 5 s, XRD 谱图如图 4。

从图 4 中可以看出, A 点白釉 XRD 谱图在 $15^{\circ} \sim 35^{\circ}$ 之 间出现一个驼峰,这是白釉在高温烧制过程中形成的非晶相 所致;同时,经过对比 ICCD PDF 卡, A 点白釉中主要存在 的晶相为钾长石 KAISi₃O₈ (PDF 25-0618)、石英 SiO₂ (PDF 46-1045)和莫来石 3Al₂O₃ • 2SiO₂ (PDF 15-0776)等; B 点红 彩中主要存在的晶相为 Fe₂O₃ (PDF 47-1409)和石英 SiO₂ (PDF 46-1045)等; C 点绿彩中主要存在的晶相为 Pb₈Cu (Si₂O₇)₃ (PDF 31-0464)等。



Fig. 4 XRD patterns of white glaze and colored pigments

为验证 XRD 实验结果的准确性,采用法国 Horiba Jobin Yvon 公司的 LabRAM Aramis 型号激光共聚焦微拉曼散射 光谱仪,选用波长为 532 nm(YAG 固体激光器)的激光作激 发源,对红绿彩瓷的 A 点白釉、B 点红彩、C 点绿彩进行了 测试,得到如图 5 所示的拉曼光谱图。由图 4 可知,A 点白 釉和 C 点绿彩未出现明显的峰位;B 点红彩中出现了 Fe₂O₃





晶相信号,与 XRD测试结果基本一致。通过激光拉曼光谱 与毛细管聚焦的 X 射线衍射仪测量结果的对比可知,本实验 室研发的毛细管聚焦的 X 射线衍射仪比拉曼光谱仪更适合 于古陶瓷类样品的无损分析。

为明确红绿彩瓷中矿物晶相在彩料中的分布,在图 1 中 2 mm×2 mm的区域里,用微束 X 射线衍射仪进行 μ -XRD 二维扫描分析^[11]。微束 X 射线束斑为 100 μ m(在 Cu-Ka 能 量处),扫描步距为 100 μ m,该区域被划分为 21×21 个被测 试点。每个点的测量条件为:X 射线管电压为 30 kV,电流为 0.5 mA, 2 θ 探测范围为 24.5°~30.5°,步距角为 0.3°,每步 探测活时间为 0.8 s。由此得到的扫描总谱经数据处理得到 的晶相分布图如图 6 所示。



KAlSi₃O₈, Fe₂O₃ 的晶相分布

Fig. 6 Phase mappings of $Pb_8Cu(Si_2O7)_3$, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, KAlSi₃O₈, Fe₂O₃ in scanning areas

2 结果与讨论

在红绿彩瓷的烧制过程中,彩料的原料发生熔融,并发 生一系列物理化学变化。在随后的冷却过程中,随着温度的 降低,发生分相和结晶,导致瓷器釉和彩料中元素分布不均 匀和某些矿物相的析出。从红绿彩瓷器已有的分析结果结合 以上的实验结果可以得知, Cu为绿彩的主要着色元素, 在绿 彩中的含量为 0.02%, 部分以 Pb8Cu(Si₂O₇)₃ (PDF 31-0464)晶相形式存在; Fe 为红彩的主要着色元素, Fe 含量为 1.63%, 部分 Fe 元素以 Fe₂O₃ (PDF 47-1409)的晶相形式存 在;其中 Pb 在绿彩和红彩中的含量分别为 41.49% 和 6.29%,其主要作用是使彩料的熔点降低,部分 Pb 在 700~ 800 ℃的烧制过程中与 Cu 元素和 Si 元素相结合以 Pb₈Cu (Si₂O₇)₃(PDF 31-0464)晶相形式存在。从扫描区域内的元素 分布图和晶相分布图可以看出,彩料原料中着色元素 Cu 和 Fe的矿物晶相与 Cu和 Fe的元素分布不一致,表明原料中 原有的 Cu 和 Fe 的矿物晶相在烧制过程中基本上都消失了, 仅剩余或生成部分 Fe₂O₃ 晶相; 白釉中存在莫来石晶相, 说 明白釉是在高温下烧制而成;其中 Pb₈Cu(Si₂O₇)₃ 晶相的形 成温度在 750 ℃左右,因此可以进一步说明清代红绿彩的绿 彩料是在低温下烧制而成。

3 结 论

对清代红绿彩瓷残片进行了微束 X 射线荧光分析和 X 射线衍射分析,结果表明白釉中存在钾长石(KAlSi₃O₈)和莫 来石(3Al₂O₃ • 2SiO₂)晶相;彩料中存在 Fe₂O₃和 Pb₈Cu (Si₂O₇)₃ 晶相,其中 Pb₈Cu(Si₂O₇)₃ 晶相的存在表明其彩料 是在 750 ℃左右烧制而成的。此外,也说明毛细管聚焦的 X 射线荧光谱仪和毛细管聚焦的 X 射线衍射谱仪在文物的科 技研究中有重要的应用前景。

References

- [1] Wen R, Wang D, Wang L, et al. Ceramics International, 2019, 45(8): 10589.
- [2] Maritan L, Holakooei P, Mazzoli C. Applied Clay Science, 2015, 114: 540.
- [3] Liu Z, Jia C, Li L, et al. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(11): 5229.
- [4] WANG Li-hua, DUAN Hui-ping, ZHU Jian, et al(汪丽华,段辉平,朱 剑,等). Nuclear Techniques(核技术), 2010, 33(4): 246.
- [5] YANG Yi-min, WANG Li-hua, ZHU Jian, et al(杨益民, 汪丽华, 朱 剑, 等). Nuclear Techniques(核技术), 2008, 31(9): 653.
- [6] ZHAO Ling-wei, LI Qing-hui, DONG Jun-qing, et al(赵灵委,李青会,董俊卿,等). Science of Conservation and Archaeology(文物保护 与考古科学), 2018, 30(5): 98.
- [7] Duan Z M, Liu J, Jiang Q L, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2019, 442: 13.
- [8] CHENG Lin, LI Mei-tian, WANG Jun-ling, et al(程 琳,李梅田,王君玲,等). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 2015, 52(4): 262.
- [9] DUAN Ze-ming, LIU Jun, JIANG Qi-li, et al(段泽明, 刘 俊, 姜其立, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(1): 303.
- [10] LIU Jun, JIANG Qi-li, SHUAI Qi-lin, et al(刘 俊,姜其立,帅麒麟,等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2021, 70(1): 244.
- [11] JIANG Qi-li, DUAN Ze-ming, SHUAI Qi-lin, et al(姜其立,段泽明,帅麒麟,等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2019, 68 (24): 124.

Non-Destructive Analysis of Red and Green Porcelain in Qing Dynasty

PAN Qiu-li¹, SHAO Jin-fa¹, LI Rong-wu², CHENG Lin^{1*}, WANG Rong¹

- Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China
- 2. Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Abstract The red and green colored porcelain is an important overglaze colored porcelain in the history of Chinese ceramics. It is significant to analyze the chemical composition and phase structure of the colored pigments to study the process of fired technologies. However, the traditional X-ray diffractometer with a 1 mm imes 10 mm line source is not easy to measure the porcelain sample of uneven surface and unevenly distributed color material. The capillary-focused X-ray diffractometer has a point X-ray beam to irradiate the sample. The capillary X-ray lens has a magnification of up to 3 orders of magnitude to the energy of Cu-Ka and has a low divergence of the X-ray beam. Therefore, it can measure the sample with a diameter of 100 micrometers and the conventional X-ray diffraction analysis of a sample with diameter of 3 mm, which is very suitable for the non-destructive analysis of the mineral structure of ancient ceramic samples. This article reports the results of the chemical composition and phase structure of the white glaze and red and green-colored pigments in the Qing Dynasty unearthed in Jingdezhen, Jiangxi province by the capillary focused microbeam X-ray fluorescence spectrometer, and the capillary focused X-ray diffraction spectrometer developed by our laboratory. It carried out the two-dimensional scanning analysis of the distribution of multi-element and mineral phases in the interest region (2 mm \times 2 mm) of the red and green colored porcelain. The results show that at first, Cu is the main coloring element of green colored pigments and the concentration of Cu in green colored pigments is 0.02%. Moreover, parts of Cu exist in the form of the Pb₈Cu(Si₂O₇)₃ crystal phase. Secondly, Fe is the main coloring element of red-colored pigments, and the contractions of Fe in red-colored pigments is 1.63%, and parts of Fe exist in the form of the Fe₂O₃ crystal phase; Thirdly, the concentrations of Pb in green and red-colored pigments is 41.49% and 6.29%, respectively. The main function of Pb is to lower the melting point of the colored pigments, and parts of the Pb combined with Cu and Si during the firing process at 700~800 °C to exist in the form of Pb₈Cu(Si₂O₇)₃ crystal phase. From the element 2D mapping and crystal phase mapping, it is obvious that the crystal phase of the coloring elements Cu and Fe in the colored pigments is inconsistent with the element distribution of Cu and Fe. It indicates that the Cu and Fe mineral crystal phases in the raw materials may disappear during the firing process, and the Fe₂O₃ crystal phases have been left or generated during the process of firing or cooling. The mullite crystal phase in the white glaze indicates that the white glaze fired at a high temperature. However, the formation temperature of the $Pb_8 Cu(Si_2 O_7)_3$ crystal phase is only about 750 °C, which can further explain that the red and green colored pigments were fired at low temperatures. In general, the capillary-focused microbeam X-ray fluorescence spectrometer and the capillary-focused microbeam X-ray diffraction specrometer could have important application prospects in cultural relics' scientific and technological research.

Keywords Red and green colored porcelain; Ploycapillary X-ray optics; Micro X-ray fluorescence spectrometer; Micro X-ray diffractometer; Overglaze colored porcelain

* Corresponding author

(Received Feb. 22, 2021; accepted Jul. 4, 2021)

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告

《光谱学与光谱分析》2022年征订启事

国内邮发代码: 82-68 国外发行代码: M905

《光谱学与光谱分析》1981年创刊,国内统一刊号:CN 11-2200/O4,国际标准刊号:ISSN 1000-0593,CODEN码:GYGFED,国内外公开发行,大16开本,332页,月刊;是中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版,每期售价95元,全年1140元。刊登主要内容:激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商 检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的 师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊,中国科协优秀科技期刊,中国科协择优支持基础 性、高科技学术期刊,中国科技论文统计源刊,"中国科学引文数据库","中国物理文摘","中国学术期刊 文摘",同时被国内外的CJCR,CNKI,CSCD,SCI,AA,CA,Ei,AJ,PXK,MEDLINE,Scopus等文献 机构收录。根据中国科学技术信息研究所发布信息,中国科技期刊物理类影响因子、引文量及综合评价总 分《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告(广告经营许可: 京海市监广登字 20170260 号)。

《光谱学与光谱分析》的主编为高松院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅,若有漏订者可直接与《光谱学与光谱分析》期刊社联系。

联系地址:北京市海淀区学院南路76号(南院),

《光谱学与光谱分析》期刊社

邮政编码: 100081

联系电话: 010-62181070, 62182998

电子信箱: chngpxygpfx@vip. sina. com

修改稿专用邮箱: gp2008@vip. sina. com

网 址: http://www.gpxygpfx.com

