

景德镇传统瓷的ESR研究

蔡秀成 唐荣炳

景德镇传统瓷器是用灰釉在柴窑中烧成的。其产品洁白如玉，驰名中外。为保护森林资源和扩大传统景瓷生产，五十年代末以来，在景德镇进行了一系列有关用煤或重油烧制灰釉瓷的试验，但产品发黄，质量明显下降。该问题长期没有解决。1984年，景德镇陶瓷学院开始与中国科学院地球化学研究所合作，对轻工部重点科研项目之一——煤烧景德镇传统灰釉进行研究和试验。我们把ESR（电子自旋共振）作为一种新的手段用来对灰釉和长石釉进行了系统测试，结果查明了灰釉的油（煤）窑产品内在发黄因素及其机理（未涉及‘吸烟’等外因可能引起的严重发黄现象），为煤烧灰釉的工艺改革提供了可靠依据。本文所要介绍的，是ESR在研究景德镇传统瓷特色方面所发挥的重要作用。

1) 测定孤 Fe^{3+} 的相对含量，查明现行油（煤）窑烧制的灰釉发黄内在因素：灰釉和长石釉在柴窑、油窑和电炉中 $1300 \pm 20^\circ\text{C}$ 烧出的试样之ESR谱，虽各有特点，但均具有强度不等的孤 Fe^{3+} 谱（ $g \approx 4.3$ ）。根据这条谱线的强度，测定了它们的孤 Fe^{3+} 相对含量及其相互比（表1）。发现试样发黄（泛阴黄）与孤 Fe^{3+} 相对含量升高密切相关，而且孤 Fe^{3+} 含量高低与试样黄色的深浅呈一致的变化。吸收光谱测试并未发现使样品呈现黄色的其他离子的光吸收。因此可以认为，现行油（煤）窑烧成的灰釉产品发黄的内在因素是产品中的孤 Fe^{3+} 含量比柴窑产品中的升高了。

表 1 灰釉和长石釉不同试样中孤 Fe^{3+} 的ESR测定

试 样	样 号	颜 色	烧 制 条 件 ($1200 \pm 30^\circ\text{C}$)	孤 Fe^{3+} 相对 含量 $\times 10^{18}$ 自旋/mg	孤 Fe^{3+} 相对 含 量 比
灰 釉	9-1-A ₁	白 如 玉	柴 窑	0.0016	1
	9-2-A ₁	带 黄 色 调	油 窑	0.0060	3.7
	11-E-A ₁	较 深 黄 色	电 炉	0.0741	45.4
长 石 釉	9-1-B	洁 白 色	柴 窑	0.00048	1.0
	9-2-B	洁 白 色	油 窑	0.00054	1.1
	11-E-B	淡 黄 色	电 炉	0.0304	56.3

2) 找出现行油（煤）窑烧成的灰釉产品中 Fe^{3+} 升高的原因，阐明发黄机理：对油（煤）窑中不同（温度）下烧出的灰釉试样测定了孤 Fe^{3+} 相对含量，计算了它们相对于混合生料中孤 Fe^{3+} 相对含量的比值（表2）。在 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 之前，试样中孤 Fe^{3+} 含量是随温度升高而

逐渐增加的，这是油窑烧制过程中氧化阶段的标志；在 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之后，试样中孤 Fe^{3+} 含量是随温度升高而降低的，这是还原阶段的标志。由此可见，油窑中还原阶段的开始温度是 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，它比柴窑中的（ $\sim 700^{\circ}\text{C}$ ）要高得多。

由于油（煤）窑具有不同于柴窑的烧制规程（特别是还原阶段的开始温度），灰釉混合生料中主要含铁矿物解体时（ $\sim 850^{\circ}\text{C}$ ），正是氧化阶段（若在柴窑中，则是还原阶段），因而其中大部分铁在 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之前呈 Fe^{3+} 状态。在 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ （还原阶段开始）之后，其相当一部分 Fe^{3+} 已逐渐处于液相包围之中（液相开始生成的温度是 1060°C ），还原气氛已难以将它们还原成 Fe^{2+} 。至于在柴窑中，灰釉的主要含铁矿物在解体时就处于还原阶段，大部分铁不会像油窑中那样处于 Fe^{3+} 状态。这就是灰釉的油（煤）窑产品中 Fe^{3+} 含量升高（以致产品泛阴黄）的基本原因。

长石釉的油窑产品中孤 Fe^{3+} 相对含量与柴窑产品中的基本一样（表1）。其原因就在于长石釉的主要含铁矿物是长石（ $\sim 50\%$ ），其解体温度高于 1000°C ，大部分铁在长石解体之后即受到还原气氛的作用。所以，长石釉的油（煤）窑产品就不像灰釉那样比柴窑产品具有升高了的孤 Fe^{3+} 。

表 2 油窑不同温度下烧出的灰釉试片中孤 Fe^{3+} 的ESR测定

样 号	烧 成 温 度 $^{\circ}\text{C}$	孤 Fe^{3+} 相对含量 $\times 10^{15}$ 自旋/mg	孤 Fe^{3+} 相对含量比
T-2	未烧过	0.003	1.0
T-3	800	0.069	23.0
T-4	900	0.072	24.3
T-5	1000	0.077	25.7
T-6	1050	0.046	15.3
T-7	1150	0.013	4.3
9-2-A ₁	1300 ± 20	0.006	2.0

3) 为确定油（煤）窑烧制灰釉的合理方法提供依据：从灰釉的油（煤）窑产品发黄的机理中看出，现行的油（煤）窑烧制工艺只适用于长石釉，而不能用于灰釉。因此必须设法改革烧制方法，其中包括改变还原阶段开始的温度。根据表2的数据可以画出试样中孤 Fe^{3+} 含量的变化曲线——后来在煤窑烧制灰釉试验时也得到了类似的曲线，说明试样中 Fe^{3+} 对窑炉气氛的反映是比较灵敏的，是气氛变化的指示剂。一旦窑炉内转入还原气氛，孤 Fe^{3+} 含量就开始下降。然而，不是所有孤 Fe^{3+} 顷刻间就全被还原成 Fe^{2+} 的。要把孤 Fe^{3+} 量降低到足以保证产品不发黄的程度是需要一个过程的，这个过程大约要经历一个 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的升温区间。如果还原阶段开始晚了〔例如现行油（煤）窑中 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 才开始〕，那末灰釉在氧化气氛下形成的大量孤 Fe^{3+} 就会来不及被还原到足够低的水平。因此，必须把这个还原过程安排在釉料中大量生成液相（ $\sim 1150^{\circ}\text{C}$ ）之前，在 $\sim 850^{\circ}\text{C}$ 开始还原阶段是比较合适的。

此外，根据ESR测试结果，煤窑的“中性阶段”（从 $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 到停火）往往难以控制，常常烧成弱氧化气氛，试样中孤 Fe^{3+} 就有所回升，在一定程度上会影响产品质量。因此

活动大陆边缘的成对花岗岩带

杨树锋

(南京大学地质系)

滨临太平洋两岸的活动大陆边缘,广泛分布着不同时代、不同成因的花岗岩类;它们与同时代的活动大陆边缘的形成和发展有密切的关系。分布在活动大陆边缘的花岗岩主要有两种类型:板块内部改造型(相当于S型)和板块边缘岛弧型(相当于I型)。研究表明,同一时代的改造型和岛弧型花岗岩在空间上往往成对出现,成带分布,即同一地质时代的两类不同成因的花岗岩有序地呈带状平行于大陆边缘排列:岛弧型花岗岩带位于大陆边缘靠洋一侧,改造型花岗岩带位于大陆板块内部。笔者将花岗岩的这一分布规律称为“成对花岗岩带”。它们的形成与大陆边缘的板块俯冲或地体碰撞作用密切相关。

1.南岭加里东期成对花岗岩带:我国东南部北东向展布的丽水—政和—大埔断裂是一个分割不同大地构造单元的超壳深断裂带。沿该带在政和、长城、建阳北岭等多处发现了镁铁—超

我们建议取消这个“中性阶段”,使还原气氛一直保持到停火。

4)推断景德镇特色之一——白中微泛青的决定因素:既然致使灰釉发黄(或者说泛阴黄)的内在原因是孤 Fe^{3+} 过高,那么是否只要釉层中孤 Fe^{3+} 很低就能使釉料呈现白中又微微泛青的色调呢?事实并非如此。例如长石釉,它不管是由柴窑烧成的,还是由油(煤)窑烧成的,其孤 Fe^{3+} 含量均很低,而且均比柴窑中烧出的传统灰釉试样的还要低(表1),所以釉层中的单纯低含量孤 Fe^{3+} 并不是这个特色的决定因素。此外,景德镇历代瓷器化学组成资料表明,灰釉中低价铁的含量一般高于高价铁的含量。而且,当一定含量的 FeO 在溶化入玻璃相时,形成 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃体并呈现出蓝色。由此看来,决定景德镇特色之一——白中微泛青的主要因素是其中孤 Fe^{2+} 与孤 Fe^{3+} 之间的特定含量比,而且孤 Fe^{2+} 必定多于孤 Fe^{3+} 。因此,现行油(煤)窑烧制的灰釉产品发阴黄的一个内在因素在于:孤 Fe^{3+} 含量升高,使这种 Fe^{2+} - Fe^{3+} 间的特定含量比遭到了破坏。

为了提高灰釉的油(煤)窑产品质量,曾考虑寻找低铁釉果来代替传统的景德镇釉果。这样做,虽然可以降低产品中孤 Fe^{3+} 的含量,产品不致发黄,但同时又失去了这种 Fe^{2+} - Fe^{3+} 间特定含量比,也就失去了其白中微泛青的特色。长石釉的油(煤)窑产品虽不发黄,但缺乏这种特色,可能就是这个道理。

灰釉的煤窑烧制新工艺试验结果表明,根据ESR资料得出的发黄内在机理和有关工艺改革的建议是合理的,ESR技术在研究景德镇特色过程中发挥了作用。煤烧景德镇传统灰釉试验的成功将产生重大的社会效益。