

# 明代官窑釉里红瓷器 SR-XRF 微区线扫描分析

管理<sup>1,5</sup> 朱剑<sup>1,2</sup> 樊昌生<sup>5</sup> 杨益民<sup>1,2</sup> 陈栋梁<sup>4</sup> 徐伟<sup>4</sup> 张静<sup>4</sup> 汪丽华<sup>1,3</sup>

1 (中国科学院大学 北京 100049)

2 (中国科学院古脊椎动物与古人类研究所 北京 100029)

3 (中国科学院上海应用物理所 张江园区 上海 201204)

4 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

5 (江西省文物考古研究所 南昌 330008)

**摘要** 釉里红彩瓷具有十分重要的艺术和科学价值,以往科技研究很少,且尚未见对早期釉里红不同呈色部位化学成分的相关研究。本文采用 Micro SR-XRF 方法获取了景德镇官窑釉里红瓷器中不同呈色区域的化学成分种类和含量;利用线扫描技术,对深浅颜色变化区域,进行了线扫描分析。结果表明,釉里红彩料中含有 As、Pb 等元素,不同呈色部位在 Cu 和 As 含量上有明显差别。该结果为研究釉里红彩瓷的工艺配方和呈色机理提供了科学依据。

**关键词** 釉里红, SR-XRF, 线扫描, 呈色机制

**中图分类号** TL99, K876.3

釉里红,其创烧于元末,指以含铜色料绘制在坯胎上,罩以透明釉,经高温还原烧成,呈现红色的高温釉下彩瓷。由于釉里红釉下彩对温度和烧制气氛要求较高,烧制难度大,因此,早期釉里红的产量比较少,质量亦不稳定,呈色大多偏暗甚至带灰色。至明代永乐、宣德时期,釉里红的制作水平有所提高,加之当时白瓷胎釉的质量有很大改善,使得釉里红的质量得以迅速提高,釉色甚至达到了鲜艳的红色。但是,明中期和明后期釉里红的生产逐渐衰退,产品很少,甚至以矾红釉来代替釉里红。直到清康熙和雍正时期,釉里红的制作技术才开始逐渐成熟,颜色多呈鲜红色,产品的制作亦比较稳定<sup>[1]</sup>,并在此基础上,与其它装饰技法相结合,发展出了青花釉里红等多种彩瓷品种,极大丰富了我国古代陶瓷的内涵。

囿于研究手段和样品存世量较少等原因,无论是国内还是国外,有关釉里红的研究都甚少见。主要有:张福康等<sup>[2]</sup>曾利用显微镜和电子探针技术对景德镇釉里红和填红进行了对比研究,从外观、化学成分和显微结构上对几种红彩进行了区分。承焕生<sup>[3]</sup>利用 PIXE 技术对元代烧造的釉里红样品进行分析,认为釉里红彩中存在杂质砷,而氧化铜含量在不同部位变化较大,单色红釉器中氧化铜含量少于釉里红产品。

以往研究虽然对釉里红红彩部分进行了测试分析,但缺少对未能正常呈色部分的分析。同时,由于釉里红是釉下彩瓷,表面覆有一层透明釉,以往研究往往需要将釉层打磨后才能获得有价值信息<sup>[2]</sup>。而对于较为珍贵的文物来说,更需要对样品进行无损分析,而利用常规手段难以做到无损和微区分析,影响了相关研究的深入进行。同步辐射光源光斑小,能量高,并配有多维精密样品移动台和显微观察系统,可以进行线或面扫描分析,无疑为解决这些问题提供了有力手段。因此,利用 SR-XRF 技术,选取釉里红彩瓷片的呈色部分,通过自然剖面,进行微区和线扫描分析,获取了相关部位的化学成分种类,含量和相对变化情况,并对结果进行了讨论。

## 1 样品描述与测试分析

### 1.1 样品介绍

试验挑选了一个发色不均,颜色红灰相间的釉里红样品,进行分析测试。样品由江西省考古研究所和景德镇考古所提供,为永乐时期景德镇官窑烧制。

国家自然科学基金项目(10979075, 11275265)、中国科学院大学校长基金资助

第一作者:管理,女,1979年出生,2008年于中国科学技术大学获博士学位

通讯作者:朱剑, E-mail: jzhu@ucas.ac.cn

收稿日期:2012-12-03, 修回日期:2013-03-01

## 1.2 实验装置及测试条件

北京同步辐射装置微束X射线荧光实验站位于4W1B白光束线的末端, 贮存环中电子能量为2.5 GeV。主要仪器设备包括: 束流强度监测用电离室系统、狭缝及激光对准光路系统、多层膜单色器、毛细管聚焦透镜、多维精密样品移动台及其步进马达驱动系统、体视显微镜观测系统、Si(Li)能量色散谱仪系统等。

测试利用北京同步辐射装置提供的高强度X射线光源, 入射光束狭缝为 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 。用Si(Li)半导体探测器(型号 Link-ISIS)及其谱仪系统进行分析, 探测器的探测方向与样品检测面成 $45^\circ$ , 与入射光束成 $90^\circ$ 。探测器铍窗到样品的距离为80 mm, 收谱和谱分析软件为Quantum和Winxas, 收谱时间为100 s。

## 1.3 测试方法

将13个由上海硅酸盐研究所提供的, 成分已知的陶瓷标样作为校准样品, 在上述条件下进行分析测试。用Winxas谱分析软件解谱, 计算出各元素

分析线谱峰面积, 即分析线强(I)。根据已知浓度(C), 通过最小二乘法, 得到C-I校正曲线。

将样品用超声波设备和酒精进行清洗, 以消除埋藏环境污染等相关影响。然后选择相对较为平整的一个侧面, 将样品固定在中维移动台上, 精确选择测试部位进行聚焦, 对其进行测试分析。测量完成后, 通过Winxas谱分析软件得到分析线的强度, 再根据校准样品的C-I校正曲线, 获得各点元素含量的定量结果。

## 2 测试结果

实验共得到P、K、Ca、Ti、Ni、Ga、As、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Rb、Sr、Zr、Y、Ba、Pb等18种元素。由于样品是在空气中测试的, 原子序数在15P以下的元素, 如Si、Al、Na等虽然在瓷釉胎中含量较高, 但因为其激发出来的特征X射线几乎都被空气吸收了, 故不能被检测出来。此外还有一些元素如Ni、Ga等含量较低, 分析误差较大, 故对这些元素不作定量分析。对样品的典型区域中的11个元素进行了定量分析, 结果见表1。

表1 永乐时期釉里红白釉、灰彩、红彩的化学元素含量  
Table 1 Chemical contents of glaze/gray/red area of underglaze copper red porcelain.

|                | K / % | Ca / % | Ti / % | Fe / % | Cr / $10^{-6}$ | Mn / $10^{-6}$ | Cu / $10^{-6}$ | Zn / $10^{-6}$ | As / $10^{-6}$ | Rb / $10^{-6}$ | Pb / $10^{-6}$ |
|----------------|-------|--------|--------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 白釉部分 Glaze     | 0.44  | 1.37   | 0.03   | 0.95   | 18             | 279            | 339            | 57             | 0              | 220            | 51             |
| 红彩部分 Red area  | 0.67  | 2.49   | 0.02   | 0.98   | 18             | 335            | 1904           | 59             | 685            | 159            | 132            |
| 灰彩部分 Gray area | 1.07  | 2.13   | 0.02   | 1.30   | 71             | 394            | 814            | 84             | 208            | 214            | 91             |

显微观察表明, 有些红彩中红色发色不均匀, 在釉内部呈絮状存在, 边缘部分颜色较浅而中间部分颜色较深。为了进一步探索颜色与成份的关系, 挑选了一块颜色变化明显的区域, 从浅色至深色区域进行了线扫描分析, 结果见图1。

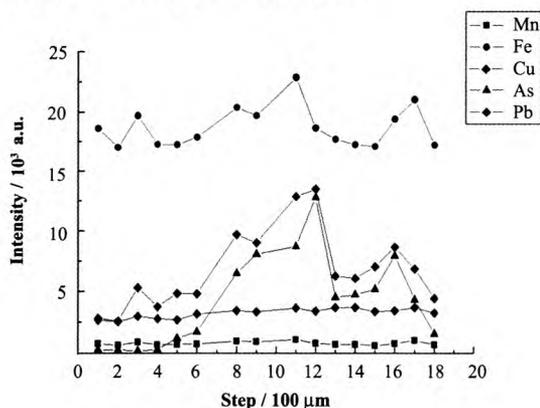


图1 釉里红断面线扫描分析结果

Fig.1 Line scan result of underglaze copper red glaze.

## 3 讨论

(1) 将化学成分测试结果与相关文献<sup>[2,3]</sup>进行对比, 其K、Ca、Fe等元素含量略低于已发表数据。造成该问题原因有两个, 一是本测试是微区分析, 测试面积远小于以往测试, 激发强度较低, 造成含量偏低; 二是以往测试一般为表面分析, 受表面釉中元素含量影响较大, 被影响元素基本在釉中同样含有, 故可能形成一定的差异。

测试结果表明, 样品彩料部分既含As又含Pb。对于X射线荧光分析中, As的K线与Pb的L线相当接近, 容易造成误差, 甚至误判。一般而言, 若As  $K_{\alpha}$ 强度为100, 则 $K_{\alpha 2}$ 和 $K_{\beta}$ 强度值大致为50和30。利用这个比值, 发现样品中 $K_{\alpha}$ 与 $K_{\alpha 2}$ 、 $K_{\beta}$ 线强度比值大致符合这个比例, 说明样品中确实含有As, 分峰后的定量计算也是可信的。

(2) 实验结果表明, 红彩致色元素为铜, 且存在一定含量的砷。同时, 灰彩部分也含有一定量的

铜和砷，但含量远低于红彩部分。景德镇地区传统釉里红彩料制法为，将铜棒在高温中氧化产生黑色氧化铜皮，或将铜器打磨产生铜屑，然后将这些铜皮在研磨至极细粉末，与瓷石混合后作为彩料使用<sup>[4]</sup>。根据测试样品中铜砷比例来看，彩料中铜砷比值较高。由于 As 是挥发性元素，冶炼后产品中砷含量一般较低；若早期釉里红彩料使用氧化物作为原料，原则上不应有如此高的砷。这一点从现代利用氧化铜作为原料的产品一般不含砷中得以验证。而金属铜矿的原生矿物为硫化物，而后经过风化形成各种次生矿物，故天然矿物中，特别是硫化铜矿如砷硫矿、黝砷铜矿、毒砂等中常含有硫、砷等元素<sup>[5]</sup>。同时，色料中铅含量也远大于白釉部位。故综合推测早期釉里红产品采用天然矿物原料的可能性更大一些，至于具体使用哪种原料，由于硫无法被检测，需要在今后的工作中进一步进行研究。

灰彩部分化学元素成份与红彩部分相比，除了铜砷含量较低外，其余差异不大，铜和砷的比例与红彩也比较相似，这表明灰彩与红彩系同种原料。

(3) 线扫描分析结果表明，随着颜色的加深，铜含量也随之上升，在颜色最深处达到极值，之后，随着颜色逐渐减淡，铜含量也随之逐步降低。其余呈色元素如铁、锰等则没有显著变化，这一结果表明釉里红的呈色与铜含量紧密相关，铜是釉里红彩瓷呈色的主要因素，其含量的高低决定了其呈色的能力。而灰彩部分铜含量一般都低于  $10^{-3}$ ，表明虽然铜具有较强的致色能力，但若含量低于一定数值，也难以获得理想呈色。以往有研究认为，釉里红呈色失败原因主要是还原气氛不足造成的。从本次实验结果来看，铜含量应该直接影响了呈色的效果，否则难以出现同一样品上两种截然不同的效果。在彩料的不同颜色区域，铜砷含量分布极不均匀，从最高  $2.2 \times 10^{-3}$  至  $4 \times 10^{-4}$  之间都有分布，且两者呈现很强的相关性。这一结果支持了早期釉产品可能采用天然矿物原料，由于铜在原料中分布不均匀，所以造成了早期釉里红产品烧成率低，且呈色效果差异较大。

#### 4 结语

利用 Micro SR-XRF 技术，对一片明早期釉里红彩瓷产品的分析表明，釉里红彩料中含有 As、Pb 等元素，暗示其采用了天然矿物原料。样品红色和灰色部分化学成份接近，仅铜和砷含量有差别，灰

色部分铜含量虽明显偏低，但铜砷比值与红彩接近，其余元素差别也不大，表明两者系同种原料。随着铜含量升高，颜色也逐渐加深，暗示了灰色与红色部分的颜色差异与着色元素铜的含量高低相关，与前人报道结果一致<sup>[3]</sup>。釉里红彩料中铜砷呈现很强的相关性，同时含有 Pb，这一结果尚未见报道。虽然囿于样品较为珍贵，数量较少，难以获取更多的产品进行分析和验证，但仍可表明早期釉里红制品中，可能存在的致色颜料的化学元素特征，为鉴别后期仿品或伪品提供了有力线索。

#### 参考文献

- 1 李家治. 中国科学技术史陶瓷卷[M]. 北京: 科学出版社, 1998  
LI Jiazhi, Ed. History of science and technology of china(Ceramic Volume)[M]. Beijing: Science Press, 1998
- 2 张福康, 张浦生. 景德镇历代釉里红和填红的研究[J]. 文物保护与考古科学, 1996, 8(2): 1-7  
ZHANG Fukang, ZHANG Pusheng. Scientific examination of "fill-in red" and underglaze red[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 1996, 8(2): 1-7
- 3 承焕生, 张正权, 林尔康, 等. 元代釉里红的 PIXE 研究[C]. 2002 古陶瓷科学技术国际讨论会, 上海: 上海科学技术文献出版社, 2002  
CHEN Huansheng, ZHANG Zhengquan, LIN Erkang, et al. PIXE study on underglaze red porcelain made by Yuan dynasty[C]. 2002 the international symposium collection of the ancient pottery-porcelain science and technology (ISAC'02), Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Literature Press, 2002
- 4 李国桢, 郭演仪. 中国名瓷工艺基础[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988  
LI Guozhen, GUO Yanyi. The foundation of ancient Chinese porcelains craft[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1998
- 5 潜伟, 孙淑云, 韩汝玢. 古代砷铜研究综述[J]. 文物保护与考古科学, 2000, 12(2): 43-50  
QIAN Wei, SUN Shuyun, HAN Rufen. A review on ancient copper-arsenic alloy[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2000, 12(2): 43-50

## Micro SR-XRF analysis on underglaze copper red porcelain of Ming dynasty

GUAN Li<sup>1,5</sup> ZHU Jian<sup>1,2</sup> FAN Changsheng<sup>5</sup> YANG Yimin<sup>1,2</sup>  
CHEN Dongliang<sup>4</sup> XU Wei<sup>4</sup> ZHANG Jing<sup>4</sup> WANG Lihua<sup>1,3</sup>

*1(University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

*2(Institute of Vertebrate Paleontology and Paleoanthropology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)*

*3(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Zhangjiang Campus, Shanghai 201204, China)*

*4(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

*5(Archaeology Institute of Jiangxi Province, Nanchang 330008, China)*

**Abstract Background:** The firing techniques of producing underglaze copper red porcelain emerged in the Yuan dynasty and reached its maturity during the Ming and Qing Dynasties in Jingdezhen city. The technique of producing underglaze red porcelain was sensitive to the firing temperature and atmosphere, so it was very hard to produce and also difficult to display red color under the surface successfully. **Purpose & Methods:** The micro SR-XRF technique was employed to analysis a piece of sherd of underglaze copper red porcelain of early Ming dynasty. The Chemical compositions of glaze and color areas were presented, and the elemental contents in different color areas were obtained by using line-scanning techniques. **Results:** Some elements such as As and Pb were contained in raw materials, and the content of Cu had obviously increased with the color changing from gray to red. The results indicated that the nature mineral possibly used as the pigment for underglazed copper red porcelain coloration, and the color appearance also depends on the amount of copper in the pigments contained. **Conclusions:** This paper presents the advantage of the synchrotron radiation XRF technology and contributes to the science evidences for the Chinese ancient porcelain handcraft research.

**Key words** Underglaze red, SR-XRF, Line-scan, Coloration mechanism

**CLC** TL99, K876.3