

文章编号: 0254-5357(2013)01-0064-06

河北临漳曹村窑址青釉器物工艺特征研究

陈 岳¹, 罗武干¹, 穆 青², 赵学峰³, 王昌燧¹

(1. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 2. 河北省文物出境鉴定中心, 河北 石家庄 050011;
3. 磁县文物保管所, 河北 磁县 056500)

摘要: 河北地区古代瓷窑产品的理化测试工作多集中于隋唐、宋金时期的器物, 北朝等早期产品的分析数据则少有报道。本文运用 X 射线荧光光谱、X 射线衍射、岩相、吸水率测试和烧成温度测定等分析方法, 对曹村窑址出土青釉样品的工艺特征开展研究。结果表明, 2 件样品釉层氧化钙含量分别为 17.86% 和 14.1%, 烧成温度分别达到 1150.1℃ 和 1185.2℃, 证明这 2 件样品属于青瓷, 从而证实了曹村窑是已发现的我国北方早期烧制青瓷的窑口之一; 其余样品釉层氧化铅含量大于 42%, 部分样品吸水率低于 5%, X 射线衍射结果显示胎体中出现莫来石相, 证明曹村窑可以生产出瓷胎铅釉陶。结合样品烧成温度均在 1000℃ 以上, 远高于铅釉成熟温度, 推断曹村窑的瓷胎铅釉陶在北朝时期已经使用了二次烧成工艺。这一复杂工艺的产生, 有可能为唐三彩的出现作了技术铺垫。

关键词: 北朝青瓷; 铅釉; X 射线荧光光谱法; X 射线衍射法; 物性测试; 二次烧成工艺

中图分类号: K876.3; P578.92 **文献标识码:** A

曹村窑址位于河北省邯郸市临漳县, 毗邻邺北城东城垣。2009 年, 考古工作者对曹村窑址进行了考古勘探和试掘, 发现古代窑炉一座, 并出土一批器物残片, 包括黑釉器、酱釉器、青釉器及窑具等。根据考古推断, 曹村窑烧造年代处于北朝时期, 上限可达东魏(公元 534 ~ 公元 550)^[1]。它的发现填补了漳河流域北方早期青瓷窑址的空白^[2]。

目前, X 射线荧光光谱仪^[3-7]、X 射线衍射仪^[8-10]、热膨胀仪^[11-13]以及吸水率测试^[14-16]和岩相分析^[17-19]已经广泛应用于古陶瓷的科技研究。关于北方早期青瓷的测试分析工作开展很少, 鲜有测试数据发表, 而这一地区是我国白瓷的发源地, 北朝时期又正处在青瓷向白瓷过渡的阶段, 在我国陶瓷发展史中占有特殊的地位。因此, 对北方早期青瓷开展深入的分析研究, 将有助于厘清白瓷发展的脉络。此外, 当地考古工作者对这批青釉器的工艺属性亦存在质疑, 即材质与工艺性能不明确。基于这种现状, 本文选择了曹村窑址出土的若干青釉器物样品, 运用 X 射线荧光光谱分析了器物的胎、釉化学组成成分, 进而采用 X 射线衍射结合岩相分析

鉴别出胎体中残留的石英颗粒及烧成过程中产生的莫来石相, 还分别使用排水法和热膨胀仪测定了样品的吸水率和烧成温度。根据这些分析结果, 对相关样品所采用的生产工艺进行了研究。

1 样品与分析仪器

1.1 测试样品

在出土的青釉器物中挑选了 11 件具有代表性的样品用于测试分析。编号 Lc01 ~ Lc09(如图 1 所示)及 CC01、CC02(如图 2 所示)。除 Lc08 和 Lc09 两件样品为三岔形支钉外, 其他 9 件样品根据胎质釉色可以将其简单地分为三类。其中 Lc01、Lc02、Lc03、Lc04、Lc07 五件样品釉色略泛黄, 釉层清亮, 玻璃质感好, 见细小开片, 胎色棕中泛灰, 胎质较为密实。Lc05 和 Lc06 两件样品釉色青黄, 略微泛白, 釉层较薄, 釉面光亮, 开细小纹片, 釉下无气泡, 有剥釉现象, 胎色灰白, 胎质疏松。CC01 和 CC02 两件样品釉色凝重偏绿, 胎质密实。CC02 上面还带有席纹的印纹装饰。

收稿日期: 2012-01-17; 接受日期: 2012-04-12

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-QN607); 博士后科学基金项目(20090460567)

作者简介: 陈岳, 博士, 主要从事陶瓷科技考古研究。E-mail: chenye09b@mails.gucas.ac.cn。

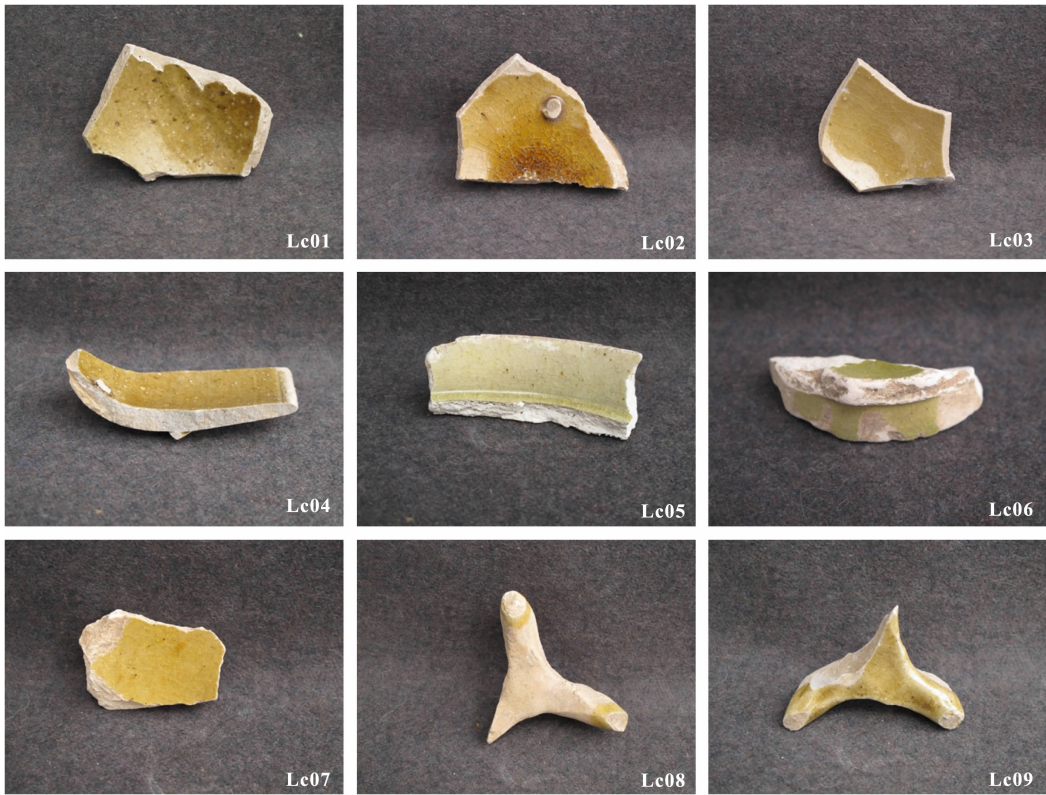


图 1 样品 Lc01 ~ Lc09
Fig. 1 Samples Lc01 ~ Lc09



图 2 样品 CC01 和 CC02
Fig. 2 Samples CC01 and CC02

1.2 分析仪器

DIL402C 热膨胀仪(德国耐驰公司):高温炉(室温~1600℃),氧化铝支架(< 1700℃),升温速率 5 K/min,测量范围 500 μm,ΔL 分辨率 0.125 nm,气氛为氮气。

EDX-800HS 能量色散型 X 射线荧光光谱仪(日本岛津公司):铑靶(Rh);电压 Ti~U 为 50 kV,Na~Sc 为 15 kV;测试环境为真空(30 Pa);测试时间 200 s。

RINT2000 型 X 射线衍射仪(日本理学公司):

铜靶;狭缝 DS = SS = 1°,RS = 0.15 mm;电压 40 kV;电流 40 mA。

Leica DM4000M 多功能显微镜(德国莱卡公司)。

2 结果与讨论

2.1 烧成温度测试

烧成温度是陶瓷生产工艺中的一项重要指标,它决定着瓷器胎体是否能够烧成。因此,首先使用热膨胀仪对样品的烧成温度进行了测试,结果见表 1。这 11 件样品的烧成温度可以分为两类:第一类烧成温度在 1100℃ 以上。CC02 烧成温度最高,可以达到 1185.2℃。这样的烧成温度可以使胎体充分烧成;第二类烧成温度在 1050℃ 左右或更低,其中 Lc05 的烧成温度最低,但也有 1000.2℃。在这样的烧成温度下可能会使成胎体瓷化程度不足,从而造成胎质疏松。Lc05 和 Lc06 都应属于这种情况。

2.2 X 射线荧光光谱分析

2.2.1 釉层分析

为了确定这批青釉样品的属性,使用 X 射线荧光光谱仪对样品的釉层进行测试,分析结果以氧化物形式表示,列于表 2。Lc08 上带釉较少,且有可能是支烧时器物残留下来的,来源难以明确,故未作分析。

表 1 样品烧成温度

Table 1 Firing temperature of the samples

样品编号	烧成温度/℃	样品编号	烧成温度/℃
Lc01	1052.1	Lc07	1044.8
Lc02	1181.7	Lc08	1160.6
Lc03	1119.9	Lc09	1153.4
Lc04	1101.9	CC01	1150.1
Lc05	1000.2	CC02	1185.2
Lc06	1055.6		

表 2 样品釉层化学组成

Table 2 Chemical composition of the glazes in samples

样品编号	$w_B/\%$						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅
Lc01 釉	40.662	11.264	42.337	1.326	2.283	1.308	0.820
Lc02 釉	26.976	7.308	62.480	1.284	—	0.583	0.793
Lc03 釉	40.129	10.672	43.529	0.792	1.790	1.625	1.463
Lc04 釉	38.025	11.740	46.344	3.002	—	0.890	—
Lc05 釉	31.663	5.974	59.901	0.959	0.868	0.635	—
Lc06 釉	25.891	4.424	64.814	1.178	1.256	0.447	1.422
Lc07 釉	25.220	5.705	62.125	1.907	1.790	0.732	1.502
Lc09 釉	37.862	12.499	43.392	1.851	1.665	1.323	—
CC01 釉	56.390	15.290	—	17.860	3.260	3.760	0.990
CC02 釉	55.040	21.970	—	14.100	4.720	2.130	—

从分析结果可知:Lc01 ~ Lc07 及 Lc09 的釉层中均含有大量的氧化铅,含量最低为 42.337%,最高可达 64.814%。这表明在这 8 件样品的釉层中,作为助熔剂的成分是氧化铅,可以证明这些样品应该归于低温釉陶的范畴。另一方面,CC01 和 CC02 两件样品的釉层中不含氧化铅,而分别含有 17.860% 和 14.100% 的氧化钙,表明这两件样品使用了氧化钙作为助熔剂,因此都应归属为青瓷^[20]。

铅釉的成熟温度大约在 700 ~ 900℃^[21]。烧制温度过高会造成流釉而产生废品。而烧成温度测试结果显示,这些铅釉陶胎体的烧成温度在 1000℃ 以上,已经远远超出了铅釉的成熟温度。因此可以推断曹村窑已经开始使用二次烧成的工艺,因此有必要对它们进一步开展研究。

2.2.2 胎体分析

使用 X 射线荧光光谱仪分析 Lc01 ~ Lc09 胎体成分,结果以氧化物形式表示,数据列于表 3。从样品胎体的化学组成来看,这些铅釉陶胎体的 Al₂O₃ 含量普遍较高,大多数在 25% 左右,最低也大于 20%,与南方地区的青瓷相比要高很多^[22]。Lc08 和 Lc09 虽然是窑具,但也可以从一个侧面反映曹村窑制胎原料的情况。这些原料应该是品位较高的瓷土,而不是普通黏土。原料含铝量高就需要较高的烧成温度,否则就会生烧。

表 3 样品胎体化学组成

Table 3 Chemical composition of the bodies in samples

样品 编号	$w_B/\%$								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO	SO ₃
Lc01 胎	58.609	26.616	0.465	3.300	3.742	—	3.706	1.410	2.152
Lc02 胎	52.166	20.751	0.182	6.530	4.534	1.525	3.456	1.409	7.910
Lc03 胎	61.962	22.473	1.457	2.695	3.096	1.557	3.888	1.255	1.618
Lc04 胎	62.472	25.928	0.836	1.828	3.007	1.116	3.503	1.257	—
Lc05 胎	63.957	26.347	0.610	1.747	1.553	0.766	3.381	1.207	—
Lc06 胎	62.850	26.977	—	1.236	2.102	1.001	3.416	1.256	1.163
Lc07 胎	62.575	25.528	0.264	1.660	2.459	1.367	3.680	1.245	1.222
Lc08 胎	65.027	24.560	0.052	1.757	2.510	—	3.163	1.956	0.724
Lc09 胎	58.334	26.135	3.662	3.289	2.750	1.425	3.106	1.300	—

2.3 吸水率测试

吸水率的高低是区分现代陶、瓷产品的一个标准。它可以反映胎体瓷化的程度,在古陶瓷研究中也有一定借鉴意义,因此本实验使用排水法测试铅釉陶样品的吸水率。从表 4 吸水率测试结果可知:样品 Lc01 ~ Lc07 可以分为两类:第一类吸水率在 5% 左右,第二类吸水率在 12% 以上。现代工业中,将吸水率低于 0.5% 作为区分陶、瓷的标准,但在古陶瓷研究中这一标准过于严格,所以并不适用。当前对于古陶瓷吸水率尚未有一个明确的划分标准。根据已发表的数据^[22],5% 左右的吸水率与部分河北定窑白瓷的吸水率相当,由此判断这些样品的胎体已经瓷化属于瓷胎;而吸水率在 12% 以上的样品则可归属为陶胎。

表 4 样品吸水率

Table 4 Water absorption of the samples

样品编号	m/g		吸水率/%
	干重	饱水重	
Lc01	32.09478	33.38478	4.02
Lc02	38.25151	40.93750	7.02
Lc03	11.59437	12.01521	3.63
Lc04	20.63156	21.35250	3.49
Lc05	15.12442	17.07270	12.88
Lc06	15.39489	18.18783	18.14
Lc07	9.05563	10.48190	15.75

2.4 X 射线粉末衍射分析

在烧制过程中,瓷器胎体会在 1050℃ 左右时生成莫来石相^[23],这可以作为胎体瓷化的标志之一。本实验对 Lc01 ~ Lc07 七件样品的胎体进行 X 射线粉末衍射分析。在 Lc02、Lc03、Lc04 三件样品的衍射峰中发现了莫来石峰,见图 3(图中截取了 2 θ 角为 15° ~ 44° 这部分,图中标注了莫来石的标准峰)。

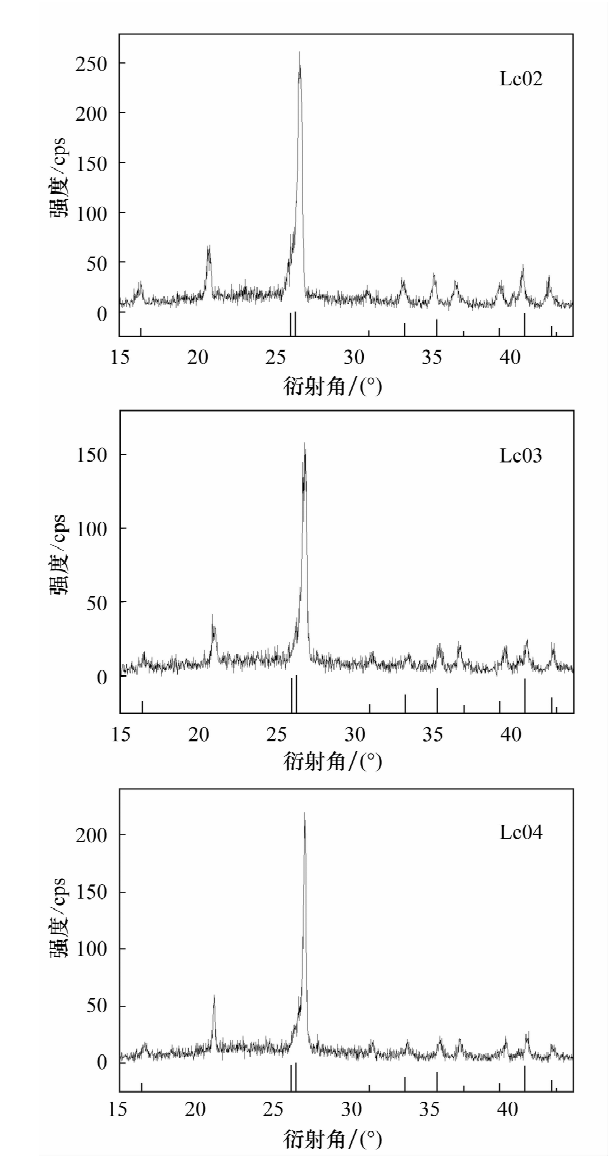


图 3 样品胎体的 X 射线衍射峰
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the bodies in samples

2.5 岩相分析

将样品切片,并将切面打磨抛光,制成岩相反光片在显微镜下观察。以 Lc06 和 Lc02 为例,见图 4。放大倍数为 50 倍,暗场。

从岩相照片中可以发现:样品 Lc06 胎体中的石英颗粒边缘光滑而无棱角,说明石英颗粒在高温作用下已经发生了明显熔融,这是胎体开始烧成的特征之一。但是在 Lc06 的胎体中玻璃相较少。玻璃相的含量可以用来衡量胎体的瓷化程度,玻璃相越多,则胎体瓷化程度越高。由此可知 Lc06 胎体瓷化程度很低。而在 Lc02 的胎体中,除了石英颗粒已经发生熔融外,还出现了大量的玻璃相,这表明 Lc02 胎体瓷化程度较高。

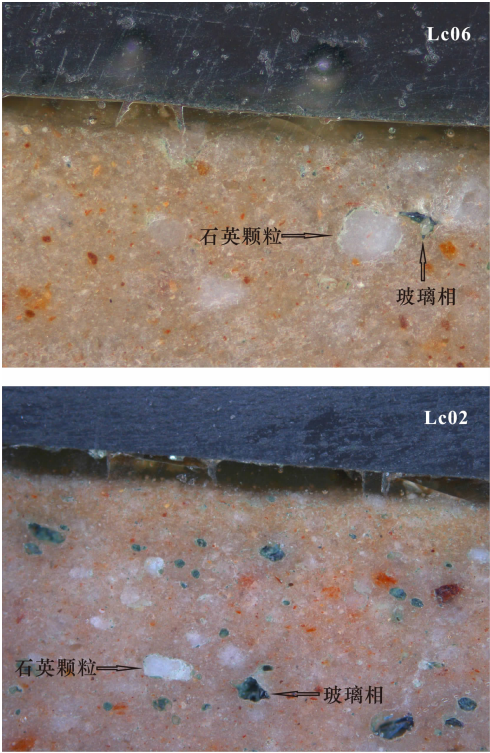


图 4 样品岩相胎体显微照片
Fig.4 Lithofacies maps in the bodies of samples

2.6 样品工艺特征分析

烧成温度测试和釉层成分结果表明,在曹村窑址出土的青釉器物中存在青瓷,釉层为高温钙釉,烧成温度可以到达 1150℃ 以上,有着较高的工艺水平。此外,在出土的青釉器物中也存在低温釉陶,也就是铅釉陶。这些釉陶烧制质量与青瓷非常接近,普通肉眼难以区别。这一研究成果证实曹村窑确系我国北方早期烧制青瓷的窑口之一。

此外热膨胀数据表明,这些铅釉陶的胎体有着不低的烧成温度,最高可以达到 1181.7℃,最低也有 1000.2℃。而在这样的温度下烧制铅釉会造成严重的流釉,因此可以推断曹村窑已经使用了二次烧成的工艺。二次烧成即先高温烧制素胎,烧成后上釉,再入窑低温釉烧^[22]。我国的铅釉陶器始于汉代,已出土的汉代铅釉陶器并未发现使用了二次烧成工艺的^[24]。直到唐代,二次烧成工艺才在唐三彩的生产中普遍使用。曹村窑处于我国南北朝时期,正是上承汉代釉陶,下接唐三彩的过渡阶段。因此,其烧制工艺很有可能对唐三彩的起源产生一定影响。

吸水率测试、X 射线粉末衍射分析和岩相分析表明,部分铅釉陶的胎体瓷化程度较高,其吸水率在 5% 左右。衍射峰中发现莫来石峰,显微镜下可以发现大量玻璃相。瓷器胎体在烧成时发生的理化变化

中,两个最明显的特征就是莫来石相的出现和玻璃相的生成^[23]。这样的结果可以充分证明胎体瓷化较高,同时也印证了烧成温度测试的结果。另外一部分釉陶胎体烧成不充分,瓷化程度很低仍属陶胎。胎体成分数据显示:曹村窑铅釉陶的制胎原料大致相同,无论瓷胎、陶胎都使用了品位较高的瓷土。这表明当时的工匠可能并非有意烧制陶胎,而是由于窑内温度不均匀而造成的生烧。

3 结语

通过X射线荧光光谱、X射线衍射、岩相分析、吸水率测试和烧成温度测定等分析方法,对出土古陶瓷样品进行测试,能够更为准确直观地了解其生产工艺特征,有助于明确判断器物属性,为进一步把握我国古代陶瓷技术发展的脉络提供有力的数据支持。将这些方法运用于曹村窑址出土器物的研究中,所获得的分析数据充分证明了河北地区早在南北朝时期就已经具备了生产青瓷所需的制瓷技术,从而为进一步厘清我国北方瓷器发展脉络补充了新的资料。同时,曹村窑曾经使用二次烧成工艺的证据,则有可能为探索唐三彩的起源提供了一条新的线索。而这种青瓷与低温铅釉陶同窑烧制的现象更值得深入思考。

4 参考文献

- [1] 李江. 河北省临漳曹村窑址初探与试掘简报[M]//中国古陶瓷学会. 中国古陶瓷研究(第十六辑). 北京:紫禁城出版社,2010: 43-52.
- [2] 刘毅,袁胜文. 北方早期青瓷初论[J]. 中原文物,1992(2): 82-87.
- [3] 李迎华,杨益民,周卫荣,董亚巍,王昌燧,金普军,张尚欣. 古代陶范原料配方含有草木灰的化学判断方法[J]. 岩矿测试,2009,28(2): 134-138.
- [4] 朱铁权,王昌燧,李艳,毛振伟,陈江峰,后德俊,蔡路武,陈丽琼. 不同窑口青白瓷瓷胎化学元素特征研究[J]. 岩矿测试,2006,25(2): 114-118.
- [5] 凌雪,毛振伟,冯敏,胡耀武,王昌燧,刘洪森. 巩窑唐代早期白瓷的EDXRF线扫描分析[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(7): 1145-1150.
- [6] 张茂林,贾兴和,毛振伟,朱铁权,王昌燧,黄宇营,何伟. 斯里兰卡曼泰遗址出土青花瓷的化学成分分析及产地初探[J]. 岩矿测试,2008,27(1): 37-40.
- [7] 朱铁权,王昌燧,毛振伟,袁传勋,徐靖,姚政权. 不同窑口古瓷断面能量色散X射线荧光光谱线扫描分析[J]. 岩矿测试,2007,26(5): 381-384.
- [8] Villa R V, Giménez R G, Domínguez M D, Rucandio M I.

- Physicochemical and chemometric characterisation of late Roman amphorae from straits of Gibraltar [J]. *Microchimica Acta*, 2003, 142(1-2): 115-122.
- [9] Colomban P, Liem N Q, Sagon G, Tinh H X, Hoàng T B. Microstructure, composition and processing of 15th Century vietnamese porcelains and celadons [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2003, 4(3): 187-197.
- [10] Schleicher L S, Miller J W, Watkins-Kenney S C, Carnes-McNaughton L F, Wilde-Ramsing M U. Non-destructive chemical characterization of ceramic sherds from Shipwreck 31CR314 and Brunswick Town, North Carolina[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2008, 35(10): 2824-2838.
- [11] 李迎华,王昌燧. 瓷器测温的模拟实验研究[J]. 陶瓷学报,2011,32(3): 443-447.
- [12] 施继龙,董亚巍,周卫荣,戴志强,王昌燧. 萧梁钱范烧成温度的测试分析[J]. 文物保护与考古科学, 2005(3): 7-11.
- [13] 周理坤,王涛,李珺,任雪岩,王昌燧. 南庄头遗址早期陶器烧成温度研究[J]. 岩矿测试,2010,29(2): 148-152.
- [14] 李敏生,黄素英. 山西襄汾陶寺遗址陶片的测试和分析[J]. 考古,1993(2): 176-188.
- [15] 李乃胜,张敬国,毛振伟,冯敏,胡耀武,王昌燧. 五千年前陶质建材的测试研究[J]. 文物保护与考古科学,2004(4): 13-20.
- [16] 郑乃章,刘阳,朱小平,张勇,王群. 景德镇瓷坯料组成与性能的关系[J]. 陶瓷学报,1999,20(2): 92-98.
- [17] 徐安武,杨晓勇,林辉,王昌燧,王吉怀,梁中合,陈星灿. 安徽蒙城尉迟寺遗址大口尊古陶器的稀土元素地球化学研究[J]. 稀土,1999,20(3): 3-6.
- [18] 杨益民,汪丽华,朱剑,王昌燧,阎焰,陈栋梁,何伟,黄宇营,华巍,徐伟. 红绿彩瓷化妆土的线扫描分析[J]. 核技术,2008,31(9): 653-657.
- [19] 罗武干,秦颖,田建花,王昌燧. 淮阴高庄战国墓出土青铜器产地初步研究[J]. 土壤,2009,41(4): 670-675.
- [20] 李家治. 古代中国陶瓷的科学技术——中国文化中的火凤凰[M]//王昌燧,主编. 科技考古论丛(第二辑). 合肥:中国科学技术大学出版社,2000: 5-12.
- [21] 俞康泰. 现代陶瓷色釉料与装饰技术手册[M]. 武汉:武汉理工大学出版社,1999: 135-141.
- [22] 李家治. 中国科学技术史陶瓷卷[M]. 北京:科学出版社,1998: 116-119, 167,467.
- [23] 李家驹. 日用陶瓷工艺学[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1992: 293-297.
- [24] 陈彦堂. 关于汉代低温铅釉陶器研究的几个问题[M]//古代文明(第4卷). 北京:文物出版社,2008: 303-315.

Study on Firing Technique of Celadon Wares Excavated from Caocun Kiln in Linzhang, Hebei Province

CHEN Yue¹, LUO Wu-gan¹, MU Qing², ZHAO Xue-feng³, WANG Chang-sui¹

- (1. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
- 2. Exporting Cultural Relics Appraisal Center of Hebei Province, Shijiazhuang 050011, China;
- 3. Museum of Cizhou Kiln, Ci County 056500, China)

Abstract: Current research on ancient porcelain in Hebei province is focused mainly on samples of Sui, Tang, Song and Jin Dynasty, while porcelain of the Northern Dynasties attracts little attention. This paper reports a method using X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) analysis, X-ray Diffraction (XRD), lithofacies analysis, water absorption test and dilatometer were to study the celadon wares excavated from the Caocun Kiln. In two samples, the contents of CaO were found to be 17.86% and 14.1%, with sintering temperatures of 1150.1℃ and 1185.2℃. In the remaining samples, the contents of PbO were no less than 42%, the water absorptions of partial samples were less than 5%, and mullite was found in the X-ray diffraction pattern. In conclusion, both celadon porcelain and lead-glaze pottery were found in the excavated artifact, which provides evidence to support the hypothesis that the Caocun kiln was one of the earliest kilns, manufacturing celadon porcelain in the north of China. The lead-glaze potteries were secondary sintered based on the sintering temperature of more than 1000℃, which was much higher than that for lead-glaze pottery. This new production technique may pave the way for tricolored glazed pottery at the Tang Dynasty. Conducting experiments such as these is helpful in the understanding of the development process of porcelains in North China.

Key words: Celadon of Northern Dynasty; lead-glaze; X-ray Fluorescence Spectrometry; X-ray Diffraction; physical testing; secondary sintering process