

鹤壁前嘴及崔村沟古窑址钧瓷釉组成与呈色特征研究

刘楠楠¹, 杨孟丽¹, 孙晓岗¹, 丁二宝¹, 张颖²

(1. 平顶山学院 河南省中原古陶瓷研究重点实验室, 河南 平顶山 467036;

2. 景德镇陶瓷大学 设计艺术学院, 江西 景德镇 333000)

摘 要:采用能量色散X荧光光谱仪与分光测色仪对鹤壁前嘴及崔村沟古窑址采集的元代钧瓷釉片化学组成与呈色特征进行分析。结果表明:两处古窑址样品釉的 Al_2O_3 平均含量为10.50%,但 SiO_2 平均含量不同。其中前嘴古窑址样品 SiO_2 平均含量为73.20%,崔村沟古窑址样品的 SiO_2 平均含量略高,为75%。前嘴古窑址钧釉硅铝摩尔比较为集中(10~12),崔村沟古窑址钧釉的硅铝摩尔比较为分散(8~15)。釉中均含有较多 K_2O 与 CaO ,即采用的釉类型为碱-石灰釉,但前嘴古窑址钧釉中的 CaO 与 K_2O 含量更高,釉层更易出现分相结构,青色调更加明显。釉中 MnO 与 P_2O_5 含量均相近,但波动不同,可能是采用的草木灰类型不同或加工方式不同。两处窑址的钧瓷釉呈色相近,主要为蓝紫色、青蓝色、青白色及黑褐色,其中前嘴古窑址的钧瓷釉偏青蓝色调,崔村沟古窑址的钧瓷釉 b^* 值更小,偏蓝色调。

关键词:前嘴古窑址;崔村沟古窑址;元钧釉;呈色与组成

中图分类号:TB321

文献标识码:A

文章编号:1673-1670(2023)02-0028-05

0 引言

前嘴古窑址(114.11°E, 35.72°N, $h = 181\text{ m} \pm 3\text{ m}$)及崔村沟古窑址(114.13°E, 35.98°N, $h = 198\text{ m} \pm 3\text{ m}$)分别位于今河南省鹤壁市淇县与鹤山区,二者距离约48 km,如图1所示。两处窑业开始生产均不晚于元代,其中崔村沟瓷窑在明清时期仍在烧制^[1]。两处窑址的性质均为民间窑场,以烧制民用陶瓷器的碗、盘与碟为主,形制多为敞口、斜壁、内壁较平坦,多施钧釉、青釉与白釉,并结合刻画花、剔花及白底黑花进行装饰。近年来,鹤壁古窑址经历了多次考古发掘,出土了大量的瓷器标本,为研究鹤壁陶瓷文化与科技内涵提供了丰富的素材,已在鹤壁瓷窑的起源与发展^[2]、艺术风格^[3]与文化内涵^[4]等方面进行了一些有益的研究工作。然而,针对鹤壁市周边古窑址的传承与发展关系、组成与呈色等内容研究较为缺乏。因此,课题组

通过实地考察,在鹤壁市文物局工作人员的帮助下,采集古窑址瓷片进行整理,采用能量色散X荧光光谱分析和色度仪等光谱学分析方法,对鹤壁前嘴古窑址和崔村沟古窑址11件元代钧瓷样品的釉层组成及色度进行测试分析,以探讨两处古窑址样品的组成与呈色差异,从而找出两处窑址的发展变化。

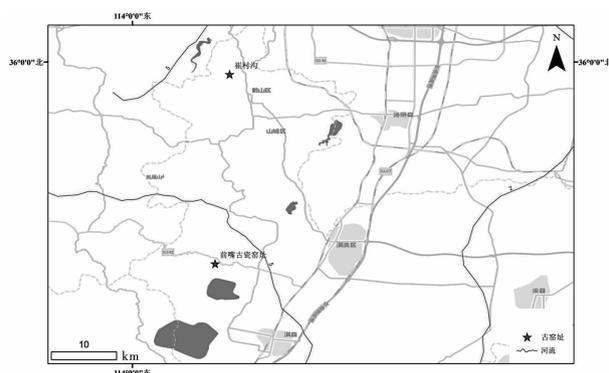


图1 前嘴古窑址与崔村沟古窑址地理位置

收稿日期:2022-07-19

基金项目:鹤壁窑陶瓷艺术研究项目(PHY-HX-202111);平顶山学院高层次人才启动基金(PXY-BSQD-202111);景德镇陶瓷大学社会科学研究项目(01003002048)

作者简介:刘楠楠(1992—),女,河南省焦作市人,理学硕士,平顶山学院河南省中原古陶瓷研究重点实验室助理实验师,主要从事地理环境与陶瓷热释光研究。

通信作者:丁二宝(1989—),男,河南省驻马店市人,工学博士,平顶山学院河南省中原古陶瓷研究重点实验室讲师,主要从事陶瓷材料与古陶瓷研究。

1 实验

实验采用美国 EDAX 公司生产的 Eagle-III 能量色散 X 荧光(EDXRF)无损分析仪,在 300 μm 束斑、50 kV 管压、200 μA 管流条件下,测试分析了 5 件前嘴古窑址采集的元代钧瓷样品(图 2(a) ~

图 2(e)) 和 6 件崔村沟古窑址采集的元代钧瓷样品(图 3(a) ~ 图 3(f)) 釉的化学组成,结果如表 1 所示;采用日本柯尼卡美能达公司生产的 CM-700d 型分光测色仪,对代表性样品釉面色度进行了测试,结果如表 2 所示。

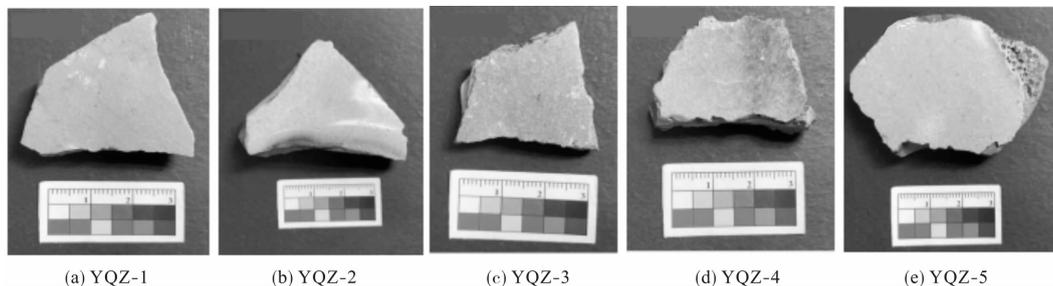


图 2 前嘴古窑址采集的钧瓷照片

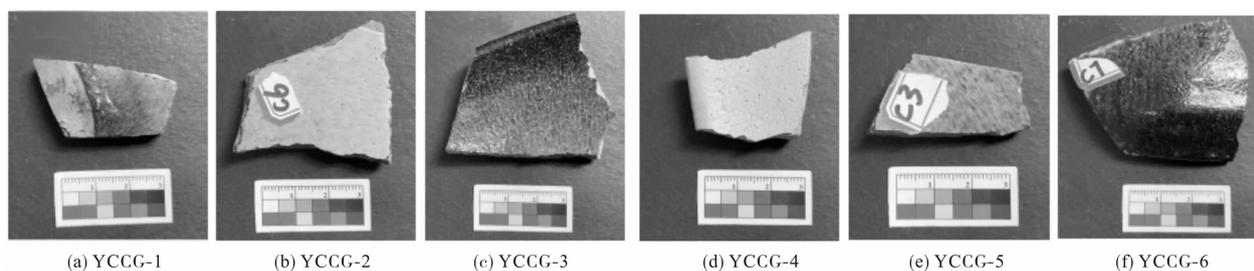


图 3 崔村沟古窑址采集的钧瓷照片

表 1 钧瓷釉的主次量元素组成

单位: %

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CuO	P ₂ O ₅	MnO
YQZ-1	74.10	9.93	4.34	1.01	6.02	2.03	1.44	0.14	0.017	0.113	0.033
YQZ-2	72.32	9.70	4.97	1.79	5.51	2.87	1.70	0.14	0.016	0.111	0.036
YQZ-3	73.51	9.99	4.46	1.05	6.53	2.06	1.31	0.10	0.016	0.125	0.034
YQZ-4	69.98	11.05	4.19	1.34	8.06	2.62	1.65	0.11	0.115	0.215	0.034
YQZ-5	68.64	11.60	4.60	0.62	9.71	2.03	1.57	0.20	0.013	0.259	0.035
YCCG-1	77.13	9.12	3.56	0.94	5.18	1.45	1.50	0.12	0.008	0.088	0.034
YCCG-2	80.10	8.97	2.75	0.54	4.93	0.92	0.70	0.08	0.017	0.093	0.021
YCCG-3	75.93	8.99	2.72	0.23	7.80	1.69	1.53	0.12	0.009	0.156	0.047
YCCG-4	68.08	12.40	4.91	1.88	8.30	1.49	1.82	0.14	0.014	0.176	0.056
YCCG-5	75.67	9.16	3.45	1.34	6.47	1.49	1.31	0.11	0.013	0.096	0.036
YCCG-6	71.33	14.13	3.59	0.72	4.53	1.47	2.90	0.34	0.008	0.159	0.034
官钧 ^{[5]262}	71.86	9.90	4.86	0.72	11.20	1.15	2.70	0.51	-	0.68	-
官钧 ^{[5]262}	69.78	9.50	3.64	0.48	9.04	0.75	1.95	0.31	-	0.46	-

2 结果与讨论

2.1 釉的组成特征分析

从表 1 可知:两处古窑址样品釉的组成总体相似, Al₂O₃ 含量在 10.50% 左右; SiO₂ 含量在

73.20% 左右;崔村沟古窑址的 SiO₂ 含量略高,在 75% 左右;与官窑钧瓷釉片的化学组成^[5]相比,两处窑址个别样品的 SiO₂ 含量与 Al₂O₃ 含量整体偏高,更加符合元代钧釉的组成特点.其中前嘴古窑址钧釉的硅铝摩尔比在 10 到 12 之间,变化范围较

小;而崔村沟古窑址钧釉的硅铝摩尔比在 8 到 15 之间,多数集中在 14 左右(YCCG-1、YCCG-2、YCCG-3、YCCG-5)。一方面,当硅铝摩尔比大于 10.5 时,釉处于硅铝性状图中的分相区域;另一方面,根据 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元相图, SiO_2 含量越高, Al_2O_3 含量越低,釉的配料点越靠近 SiO_2 的二液分离区^[6],从而产生分相。前嘴古窑址钧釉的硅铝摩尔比变化

较小,反映了当时制瓷配方趋于稳定,而崔村沟古窑址钧釉硅铝摩尔比较为分散,可能是窑工在尝试新配方以满足当时更广的需求,也有可能是受当时社会背景的影响和周边制瓷原料的成分波动所致。因此,在后续的研究中,可通过窑址周边原料的化学组成检测及当时的社会背景来进一步研究其配方变化的原因。

表 2 钧瓷釉的色度参数与呈色特征

No.	L^*	a^*	b^*	呈色特征
YQZ-1	56.57	1.15	22.90	釉面呈青黄色,光泽,厚度 0.4 mm,胎体呈土黄色,胎质疏松不致密,气孔较多。
YQZ-2	65.99	-6.26	3.86	釉面呈乳浊的青白色,光泽,厚度 1 mm,胎体呈灰青色,致密度一般。
YQZ-3	51.90	-5.89	-12.25	釉面呈蓝色调,光泽,厚度 0.4 mm,胎体呈灰青色,胎质疏松不致密,气孔较多。
YQZ-4	50.37	-4.23	-3.27	釉面整体呈蓝色调,局部有铜红紫斑,厚度 1 mm,胎体呈灰青色,致密度一般。
YQZ-5	63.33	-2.36	10.12	釉面呈黄绿色,生烧,厚度 0.3 mm,胎体呈灰青色,胎质疏松不致密,气孔较多。
YCCG-1	42.29	-5.50	-15.79	釉面呈蓝色与黑色,光泽,厚度 0.4 mm,胎体外围土黄色,中间青灰色,胎质疏松不致密,气孔较多。
YCCG-2	64.87	-6.78	-1.91	釉面呈蓝白色,有蓝色条纹出现,光泽,厚度 0.7 mm,胎体灰黑色,胎质疏松不致密,气孔较多。
YCCG-3	27.75	1.34	-8.63	釉面呈黑色与蓝色,有蓝色网状条纹,光泽,厚度 0.3 mm,胎体呈灰色,胎质疏松不致密,气孔较多。
YCCG-4	75.42	-1.14	14.81	釉面呈青白色,生烧,厚度 0.2 mm,胎体生烧,呈土黄色,胎质疏松不致密,气孔较多。
YCCG-5	38.29	-6.50	-17.79	釉面呈蓝色,有蓝色流纹,光泽,厚度 0.3 mm,胎体呈灰色,胎质疏松不致密,气孔较多。
YCCG-6	29.77	1.12	-9.21	釉面呈黑褐色与蓝色,有蓝色流纹,光泽,厚度 0.3 mm,胎体呈灰色,胎质疏松不致密,气孔较多。

在瓷釉组成方面,两处古窑址样品釉的碱金属氧化物(R_2O)含量相对较低,而碱土金属氧化物($\text{CaO} + \text{MgO}$)含量则较高,属于偏钙镁碱釉。因此,该釉配方中应加入了一定量的滑石或白云石。釉中高 MgO 含量能促进胎釉中间层的形成,减弱釉面龟裂,能够使得瓷釉表面拥有更好的平整度和光滑度^[7]。

K_2O 与 CaO 是钧瓷釉助熔剂的主要成分,从两种氧化物的箱式图(图 4 与图 5)可知:前嘴古窑址的钧瓷釉中 K_2O 含量(4.5%)明显比崔村沟古窑址的钧瓷釉 K_2O 含量(3.5%)高。因此,前嘴古窑址的釉更倾向于碱釉,釉的烧成温度范围较宽。前嘴古窑址的钧瓷釉中 CaO 含量(7.2%)也比崔村沟古窑址的钧瓷釉 CaO 含量(6.2%)高,钙离子作为网络外体,具有较大的离子势,其 $Z/r = 1.89$,随硅钙摩尔比的逐渐减小,系统的自由能变大,自发从硅氧网络中分离出来形成一个体系的趋势变

大,更易自成一个体系而形成分相^[8]。综合来看,前嘴古窑址的钧瓷样品更加容易产生分相结构,根据分相结构平均尺寸的大小(大于 100 nm 与小于 100 nm),对应产生 Mie 散射与 Rayleigh 散射,呈现乳白与泛蓝两种色调,并且高钾钙含量有利于釉呈现青蓝色调^[9]。

此外,瓷釉中含有一定量的 MnO 与 P_2O_5 ,平均含量相似,均值分别为 0.036% 与 0.144%。草木灰和釉灰中含有较高的 MnO (0.1% ~ 3%) 与 P_2O_5 (0.1% ~ 3%)^[10]。因此,两处古窑址的钧瓷釉配方中均引入了草木灰原料,从而促进釉的分相乳浊。从图 6 可知:前嘴古窑址样品釉层中 MnO 的组成点明显更为集中, P_2O_5 的组成点更为分散,波动较大,也导致样品的分相能力更强,而崔村沟古窑址样品则相反,可能是两处古窑址所采用的草木灰不同,也有可能与当时草木灰的加工方式有关。因此,

在后续的研究中, 可通过窑址周边自然环境以及文献记载的制釉工序作进一步研究.

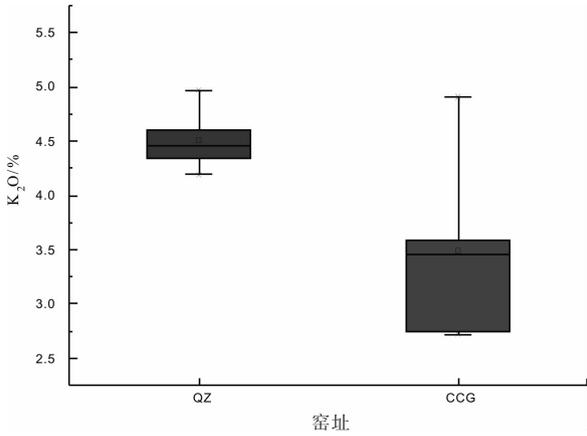


图 4 前嘴古窑址与崔村沟古窑址钧瓷釉的 K_2O 含量箱式图

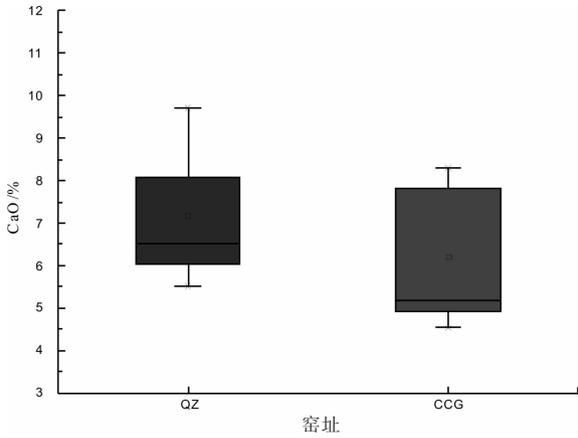


图 5 前嘴古窑址与崔村沟古窑址钧瓷釉的 CaO 含量箱式图

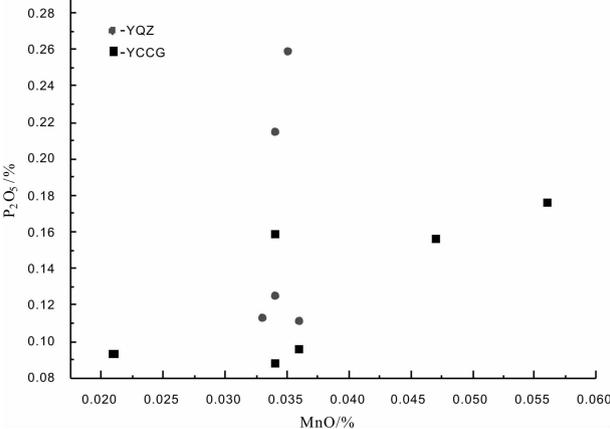


图 6 前嘴古窑址与崔村沟古窑址钧瓷样品釉层中 MnO 与 P_2O_5 含量散点图

2.2 釉面呈色特征分析

从图 7 可知: 前嘴古窑址样品 b^* 值多数为正值, a^* 基本为负值, 即釉面偏青蓝色调. 一方面是由于釉组成中含有一定量的 Fe_2O_3 与 CaO , 还原气

氛下烧成时, 釉面更容易呈现青蓝色调; 另一方面, 高钾含量能够促进这种青色调出现. 因此, 前嘴古窑址样品更多呈现蓝偏青色调. 崔村沟古窑址样品 b^* 值多数为负值, a^* 基本为负值, 即釉面的蓝色调更加明显, 青色调不明显. 整体来看, 两处古窑址样品的色度参数均分布较为分散, 这也表明钧窑窑变的不确定性. 将样品的平均色度坐标绘制于 CIE 色度空间 (图 8) 中, 根据作图法, 将两个窑址样品的釉面色度值分别与等能白点 $We(0.333, 0.333)$ 相连接, 并延长与光谱轨迹相交, 交点即为色度点所对应的波长. 其中, 前嘴古窑址样品主波长为 500 nm, 偏青蓝色调; 崔村沟古窑址样品主波长为 485 nm, 大部分落在了可见光波的蓝色波段, 更加偏蓝色.

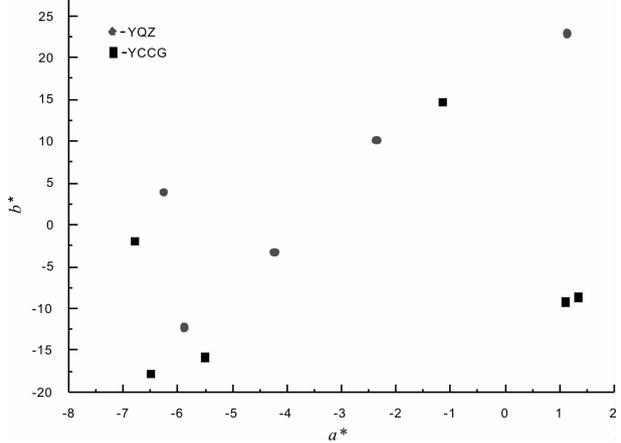


图 7 样品色度值 a^* 与 b^* 的二维散点图

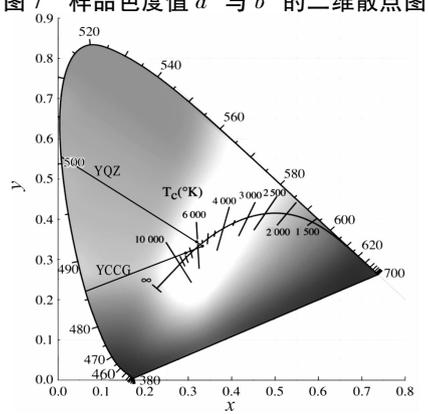


图 8 瓷釉色度结果的 CIE 色度空间分布

3 结论

1) 两处窑址样品均为典型的“高硅低铝”样品. 前嘴古窑址钧釉硅铝摩尔比较为集中 (10 ~ 12), 配方更加稳定; 崔村沟古窑址钧釉的硅铝摩尔比变化较大 (8 ~ 15), 样品配方更加不稳定.

2)前嘴古窑址的钧瓷釉中 K_2O 含量(4.5%)明显比崔村沟古窑址的钧瓷釉 K_2O 含量(3.5%)高,且 CaO 含量(7.2%)也比崔村沟古窑址的钧瓷釉 CaO 含量(6.2%)高. 钙含量越高,釉分相的能力越大,且高钾钙含量能使釉面的青蓝色调更加明显.

3)釉中的 MnO 与 P_2O_5 含量相似,但二者的波动不同. 可能是两处古窑址所采用的草木灰不同,也有可能当时草木灰的加工方式有关.

4)前嘴古窑址样品 b^* 值多数为正值, a^* 基本为负值,即烧制的样品釉面多呈现青色调;崔村沟古窑址样品 b^* 值多数为负值, a^* 基本为负值,即釉面呈现蓝色调. 两处窑址样品的色度参数均分布较为分散,表明了钧釉窑变的不确定性.

参考文献:

- [1]鹤壁市地方志编纂委员会. 鹤壁市志:中[M]. 郑州:中州古籍出版社,2007:776.
[2]司玉庆. 河南鹤壁集瓷窑遗址 2012 年发掘简报[J]. 华

夏考古,2021(5):25-42,2,129.

- [3]于奇志. 河南鹤壁窑艺术风格探微[J]. 大观(论坛),2018(10):158-159.
[4]刘研. 浅析鹤壁窑装饰内容的文化意蕴[J]. 美与时代(上),2015(9):37-39.
[5]中国硅酸盐学会. 中国陶瓷史[M]. 北京:文物出版社,2017.
[6]宋晓岚,黄学慧. 无机材料科学基础[M]. 北京:化学工业出版社,2020:275.
[7]张茂林,汪丽华,李其江,等. 历代定窑白瓷的 EDXRF 和 XAFS 分析[J]. 光谱学与光谱分析,2017(5):1540-1545.
[8]丁二宝,曹春娥,卢希龙,等. 高温铜红釉的研制及主要因素对呈色影响的研究[J]. 中国陶瓷,2015(9):56-60.
[9]桑振. 耀州窑青瓷呈色机理研究及色度学分析[D]. 西安:陕西科技大学,2020.
[10]吴军明,马泓蛟,潜伟,等. 湖田窑宋代青白瓷的组成及呈色特征[J]. 光谱学与光谱分析,2019(12):3855-3860.

(责任编辑:王彦江)

Chemical Composition and Colorimetric Characteristics of *Jun* Glazes from Hebi Qianzui Kiln and Cuicungou Kiln

LIU Nannan¹, YANG Mengli¹, SUN Xiaogang¹, DING Erbao¹, ZHANG Ying²

(1. Henan Key Laboratory of Research for Central Plains Ancient Ceramics, Pingdingshan University, Pingdingshan, Henan 467036, China; 2. School of Design and Art, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333000, China)

Abstract: Chemical composition and colorimetric characteristics of *Jun* glazes of the Yuan dynasty from Hebi Qianzui kiln and Cuicungou kiln were analyzed by EDXRF and colorimeter in the study. The results show that the average Al_2O_3 content of the samples is 10.50%, but the average SiO_2 content is different. The average content of SiO_2 in Qianzui ancient kiln samples is 73.20%, less than that in Cuicungou ancient kiln with 75%. The molar ratio of SiO_2 and Al_2O_3 in the glazes from Qianzui kiln is relatively concentrated from 10 to 12; while the molar ratio of SiO_2 and Al_2O_3 from Cuicungou kiln is relatively varied, ranging from 8 to 15. The compositions of glazes show that they contain high K_2O and CaO , indicating that the glazes are "alkali-calcium glazes". However, the contents of K_2O and CaO in Qianzui kiln samples are higher than that in Cuicungou kiln samples, making the green tone of the glazes more pronounced and phase separation easier to form. The average contents of MnO and P_2O_5 are similar, however, the fluctuation range is various, which means that different types of plant ash were used in the glazes or different methods were processed. The *Jun* porcelain fragments collected from the two kilns are of similar color with purple-blue, cyan, bluish-white and dark-brown as the main colors. The samples from the Qianzui kiln present greenish blue glaze, while the samples from Cuicungou kiln has lower b^* value with the bluer glaze.

Key words: Qianzui kiln; Cuicungou kiln; Yuan *Jun* glaze; color and composition