

显微 CT 在早期釉砂研究中的应用： 以西周侂国出土釉砂珠为例

谷 舟^{1,2} 谢尧亭³ 杨益民^{1,2} 王 宁^{1,2} 肖体乔⁴ 王昌燧^{1,2}

1(中国科学院古脊椎动物与古人类研究所人类演化实验室 北京 100044)

2(中国科学院研究生院科技史与科技考古系 北京 10049)

3(山西省文物考古研究所 太原 030001)

4(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 利用同步辐射显微 CT、XRD 和 EDXRF 对西周侂国墓地出土的一枚釉砂开展无损分析,探讨该枚釉砂的制作工艺。结果表明,此釉砂珠的石英胎质较为致密,胎料为研磨很细的石英颗粒,与西方釉砂的内部结构相差较大,暗示该样品不是从西方输入。此釉砂珠的制作工艺为,首先围绕圆柱形内芯制作石英胎,然后施釉,烧制后去除内芯;这种工艺可能受当时青铜器铸造工艺和原始瓷制作工艺的影响。显微 CT 无损分析釉砂的内部结构的优越性,显示其在釉砂研究中有着广阔的应用前景。

关键词 釉砂,显微 CT,三维重建,制造工艺

中图分类号 K854.2

纵观东西方的玻璃发展早期,都有一类外表含少量玻璃态、内部多为未熔石英砂的制品^[1],这种器物称为 *faience* 或 *glazed quartz*,我国译为釉砂或费昂斯^[2]。它们的出现时间早于古玻璃,被视为古玻璃的前身。显然,早期釉砂的研究对探讨古代玻璃的起源及工艺传承与发展,有着十分重要的意义。

根据考古资料,我国的釉砂制品最早为西周前期,发现于河南、陕西^[3]。此外,在北京琉璃河^[2]、内蒙古绿城^[4]、新疆^[2]、甘肃^[5]等地也发现了釉砂制品。到春秋时期,长江流域也陆续出土不少釉砂器。我国的釉砂分析,主要手段是 PIXE、XRD 和 SEM 等技术,在早期釉砂的鉴别、制造工艺和起源等方面取得重要研究成果^[1,2,6-9]。西方学者对釉砂主要进行电镜观察和成分分析,研究釉砂的内部结构和上釉方法^[10,11]。

早期釉砂较为珍贵,一般不可作有损分析。CT 扫描可无损获取器物的内部结构信息,在玉器、玻璃等文物研究中有成功应用^[12,13]。本文对西周侂国墓地出土的一枚釉砂,用同步辐射 CT 分析其内部结构,并结合 XRD 和 EDXRF,探讨其制作工艺,为中国早期釉砂的制作工艺研究提供借鉴。

1 样品与实验

1.1 样品

样品选自山西绛县横水西周侂国墓地中墓 M2161 出土的一颗浅蓝色穿孔釉砂珠,年代为西周中晚期(BC1046-BC771),长约 7 mm,穿孔直径约为 3 mm,保存较为完整,内部残存泥土(图 1)。

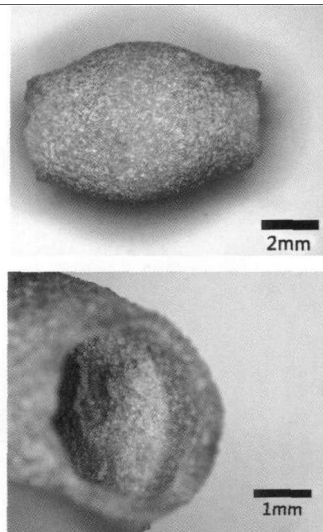


图 1 样品外貌
Fig. 1 The sample photos.

国家自然科学基金(40802002)和中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-EW-QN607)资助

第一作者:谷舟,男,1988年生,现为中国科学院研究生院科技史与科技考古系硕士研究生

通讯作者:杨益民, E-mail: yiminyang@gucas.ac.cn

收稿日期:2011-11-09,修回日期:2012-01-10

1.2 实验方法

1.2.1 XRF 分析

将样品置于去离子水浴中超声清洗, 去除表面和穿孔中的浮土。EDXRF 分析设备为美国 EDAX

公司的 Eagle-III 型能量色散荧光分析仪。配铇靶 X 光管, 光斑直径 300 μm , 工作电压和电流为 40 kV 150 μA , 真空光路。对样品表面的两个部位进行成分测试, 主要元素组成见表 1。

表 1 釉层化学成分表 (wt%)
Table 1 Chemical composition of the glaze (wt%)

	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	CuO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	SnO ₂	MnO
Point 1	87.91	1.34	1.36	0.92	3.67	1.99	0.65	0.82	0.16	0.06	-
Point 2	89.55	1.18	0.29	1.01	3.18	2.43	0.77	0.47	0.08	-	0.01

1.2.2 XRD 分析

XRD 分析设备为日本理学公司 Miniflex 衍射仪。测试时, 管电压 30 kV, 电流 15 mA。扫描范围: 5°-75°, 扫描速度 3°/min。

1.2.3 显微 CT 分析

显微 CT 实验在上海光源(SSRF)X 射线成像实验站(BL13W1)上开展, CCD 探测器有效像素尺寸

(空间分辨率)为 13 μm ; 其入射光高度仅为 4 mm, 故对样品的一部分进行扫描。投影数据经处理后转变为重构切片图像, 然后用 Mimics12 软件重建三维模型。图 2(a)为其横切面, 图 2(b)为纵切面; 在图 2(a)上随机选取一条贯穿釉胎的直线, 图 2(c)为这条直线上的灰度值变化图。图 3 为重建的三维模型。

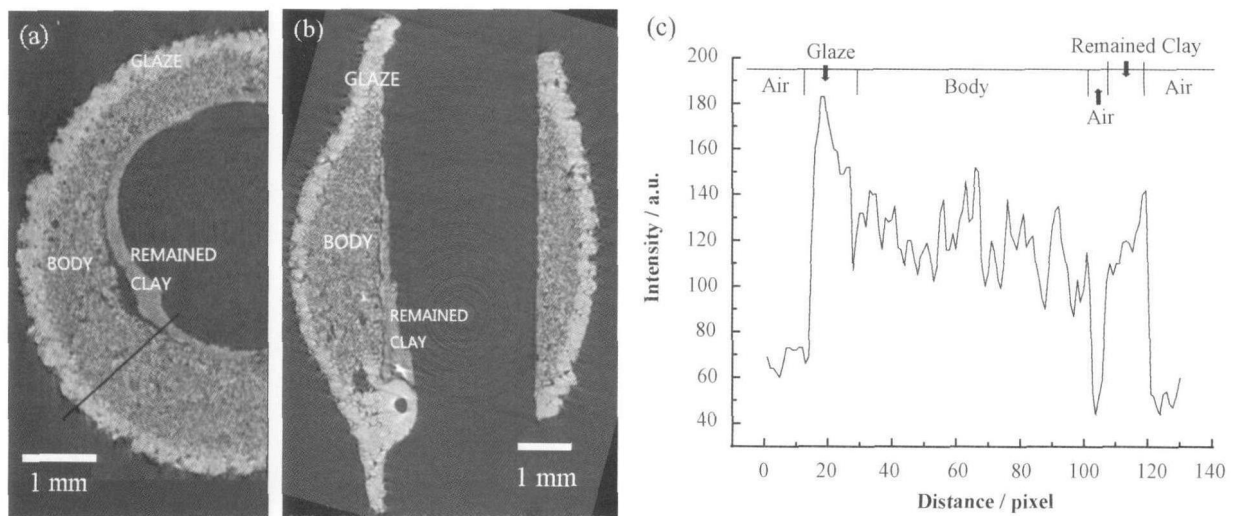


图 2 样品横切面(a)、纵切面(b)和图 2(a)中直线的灰度值变化图(c)

Fig. 2 Cross section (a), longitudinal section (b) of the faience, and changes in grey scale (c) about the straight line in Fig.2(a).

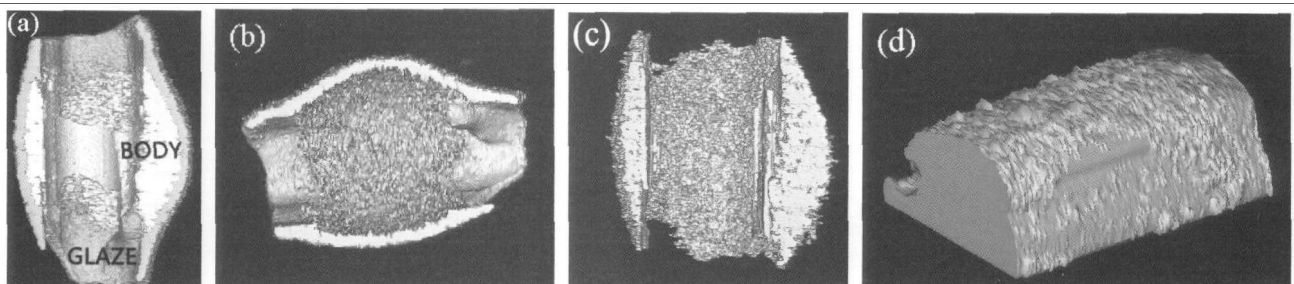


图 3 样品(a)、釉层(b)、胎(c)的三维模型, 穿孔负模(d)

Fig. 3 The entire 3D reconstruction of faience (a), glaze (b), body (c), and the negative model of perforation (d).

2 结果与讨论

2.1 釉砂的结构分析

图2的釉层呈浅灰色, 胎呈深灰色, 空气呈黑色, 这是由于釉层的重元素较多, 对X射线吸收更强所致。根据表1釉层的化学成分推测, 胎中的 SiO_2 含量应更高; 图1的穿孔内壁上可见明亮的小晶体颗粒, 这应是石英颗粒。釉砂作为一种含有少量玻璃相的石英晶体烧结体^[9,14], 其釉层为玻璃相与石英的混合体^[1]。图4为样品表面的XRD谱, 石英衍射峰较强, 还有非晶体的弥散峰。

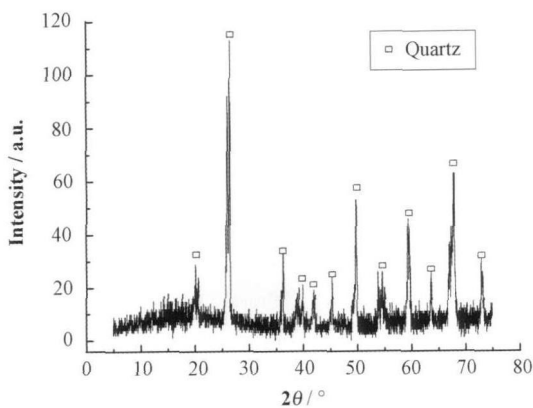


图4 样品表面衍射图
Fig. 4 XRD pattern of the sample.

此釉砂珠的石英胎内部孔隙较少(图2a), 而图2(c)中, 胎的灰度值始终高于空气。这说明此釉砂的内部结构十分致密, 此釉砂的胎料应是磨得十分细腻的石英颗粒。相比之下, 西方釉砂胎体的结构疏松, 石英颗粒较大, 彼此间有明显的空隙^[15]。显然, 此釉砂珠胎料制造工艺明显不同于西方。这种胎料制造工艺在当时是否为普遍现象, 尚须对更多样品作分析后再下结论。

2.2 制作工艺

图2(b)的纵切面上, 此釉砂珠穿孔内壁的右轮廓线从上到下近乎一条直线; 左轮廓线尽管存在一个釉层凸出, 在轮廓线上的胎釉部分基本在一条直线上。显然, 在制作石英胎和上釉时, 其穿孔部位应该存在一个内芯。由于样品只扫描了一部分, 因而图3(a)样品的三维重建模型也仅为样品实际形状的一部分; 图3(d)中穿孔的负模自然也是穿孔实际形状的一部分, 它近似半个圆柱体。图3(b)、(c)是釉层和石英胎的三维模型, 石英胎近似一个椭球体。因而石英胎的成型过程应为: 在一个圆柱体的中段表面将较细的石英颗粒堆塑一个椭球体, 然后上釉。

关于釉砂的上釉法, 西方学者在古埃及釉砂制作工艺研究中, 认为主要有三种方法: 直接施釉法(direct application)、渗透法(cementation)和起霜法(efflorescence)^[10,11]。直接施釉法将釉料涂抹在石英胎上, 干燥后进行烧制。渗透法将石英胎与助熔剂含量较高的釉粉均匀混合后, 再加热烧制; 烧制时釉粉形成玻璃态物质, 渗透至表层形成釉; 烧成后将过多的釉打磨去除。起霜法是一种自发成釉过程, 将石英砂与助熔剂含量较高的釉粉混和, 成型后风干; 在干燥过程中, 由于水蒸发的毛细管作用将助熔剂带到胎表层(类似于析盐碱现象), 烧制时釉形成于胎的表层^[10]。

图2(b)的纵切面显示, 珠子中段釉到胎的距离, 至少比穿孔开口处釉到胎的距离低50%以上, 这不可能是起霜法形成的; 否则釉到胎的距离应该相差不大。此外, 样品表面未见明显的打磨痕迹, 因而上釉法也不大可能为渗透法。因而此釉砂珠的上釉法应为直接施釉法。根据图2(b)纵切面和图3(b)釉层的三维模型上, 釉料在石英胎上涂抹; 而在穿孔的两端开口处, 釉料应是直接涂抹在内芯上。总的说来, 釉层厚度相差不大, 约为300 μm。

利用内芯的成型工艺, 在先秦时代的青铜铸造工艺中较为普遍^[16,17]。另一方面, 已有研究表明, 我国最晚在商代就开始生产原始瓷, 用草木灰做助熔剂, 运用涂刷、浸釉等方法对器物上釉^[18]。因此, 这颗釉砂珠的制作工艺流程大抵是: 利用内芯制作穿孔, 直接施釉法上釉, 最后完成烧制。其技术渊源应来自当时的青铜铸造工艺和原始瓷生产工艺。

3 结论

西周倬国墓地出土的一枚釉砂珠, 其胎料为研磨很细的石英颗粒, 结构较为致密, 明显不同于西方釉砂的内部结构, 暗示该釉砂珠不是源自西方的舶来品。

此釉砂珠制作工艺为: 首先围绕圆柱形内芯制作石英胎, 直接施釉法上釉, 完成烧制后去除内芯; 这种工艺可能受当时青铜器铸造工艺和原始瓷制作工艺的影响。

运用CT扫描技术对古代釉砂珠开展内部结构分析, 可以无损地获取样品不同角度的切面图像; 同时能够构建釉层、胎或穿孔的三维模型, 并从任意角度加以观察。这是传统薄片法不能实现的, 从而为了解古代釉砂制作工艺提高了更多的信息。因此显微CT在釉砂研究中有着广阔的应用前景。

参考文献

- 1 伏修锋, 干福熹. 中国古代釉砂和玻砂[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(4): 427-431
FU Xiufeng, GAN Fuxi. Chinese faience and frit[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(4): 427-431
- 2 干福熹. 中国古代玻璃技术的发展[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005
GAN Fuxi. Development of Chinese ancient glass [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technologic Press, 2005.
- 3 杨伯达. 西周玻璃器的初步研究[J]. 故宫博物院院刊, 1980(2): 14-24
YANG Boda. Preliminary study on Western Zhou glass[J]. Palace Museum Journal, 1980(2): 14-24
- 4 李飞, 李青会, 干福熹, 等. 一批中国古玻璃化学成分的质子激发 X 射线分析[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(7): 581-586
LI Fei, LI Qinghui, GAN Fuxi, *et al.* PIXE analysis for ancient Chinese glasses[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(7): 581-586
- 5 ZHANG Z G, MA Q L. Faience beads of Western Zhou Dynasty excavated in Gansu Province, China: A technical study [A]. In: Gan Fuxi. Ancient Glass Research along the Silk Road[M]. Singapore: Stallion Press, 2009: 275-290
- 6 干福熹, 胡永庆, 董俊卿, 等. 河南平顶山应国墓地出土料珠和料管的分析[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(6): 1005-1016
GAN Fuxi, HU Yongqing, DONG Junqing, *et al.* Analysis of glass items excavated from the Yingguo tomb in Pingdingshan, Henan Province[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(6): 1005-1016
- 7 张福康, 程朱海, 张志刚. 中国古琉璃的研究[J]. 硅酸盐学报, 1983, 11(1): 67-76
ZHANG Fukang, CHENG Zhuhai, ZHANG Zhigang. An investigation of ancient glaze in China[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1983, 11(1): 67-76
- 8 李青会, 董俊卿, 干福熹. 中国早期釉砂和玻璃制品的化学成分和工艺特点探讨[J]. 广西民族大学学报(自然科学版), 2009, 15(4): 31-41
LI Qinghui, DONG Junqing, GAN Fuxi. Research and discussion on chemical composition and techniques of the early faience and glass artifacts unearthed in China[J]. Journal of Guangxi University for Nationalities (Natural Science Edition), 2009, 15(4): 31-41
- 9 干福熹. 玻璃和玉石之路-兼论先秦前硅酸盐物质文物的中、外文化和技术交流[J]. 广西民族大学学报(自然科学版), 2009, 15(4): 6-16
GAN Fuxi. The Glass and Jade Road—The cultural and technical exchange of silicate based artifacts with outside China before Qin Dynasty[J]. Journal of Guangxi University for Nationalities (Natural Science Edition), 2009, 15(4): 6-16
- 10 Moorey P S. Ancient Mesopotamian Materials and Industries: The Archaeological Evidence [M]. Eisenbrauns: Oxford University Press, 1994: 184
- 11 Nicholson P L. Ancient Egyptian Materials and Technology[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006: 190
- 12 Yang Y M, YANG M, XIE Y T, *et al.* Application of micro-CT: A new method for stone drilling research [J]. Microscopy Research and Technique, 2009, 72(4): 343-346
- 13 Roemich H, Lopez E, Mees F, *et al.* Microfocus X-ray computed tomography (μ CT) for archaeological glasses. In: Van R, Janssens K. Cultural heritage conservation and environmental impact assessment by non-destructive testing and micro-analysis. Lei-den: AA Balkema, 2005: 37-47
- 14 李青会, 干福熹, 顾冬红. 关于中国古代玻璃研究的几个问题[J]. 自然科学史研究, 2007, 26(2): 234-247
LI Qinghui, Gan Fuxi, GU Donghong. Some questions related to the research of ancient Chinese glasses[J]. Studies in History of Natural Sciences, 2007, 26(2): 234-247
- 15 Tite M S, Manti P, Shortland A J. A technological study of ancient faience from Egypt[J]. Journal of Archaeological Science, 2007, 34: 1568-1583
- 16 韩汝芬, 柯俊. 中国科学技术史·矿冶卷[M]. 北京: 科学出版社, 2007
HAN Rufeng, KE Jun. History of Science and Technology in China: volume of mining and metallurgy[M]. Beijing: Science Press, 2007
- 17 谭德睿, 许惠康, 黄龙. 中国青铜时代陶范铸造技术研究[M]. 考古学报, 1999(2): 211-263
TAN Derui, XU Huikang, HUANG Long. A study on techniques of bronze casting with clay molds in Bronze Age of China[J]. Acta Archaeologica Sinica, 1999, (2): 211-263
- 18 吴隽, 张茂林, 吴军明, 等. 中国陶瓷釉的多元化起源与初步发展探析[J]. 中国科学: 技术科学, 2011, 41(2): 223-228

WU Jun, ZHANG Maolin, WU Junming, *et al.* Study on the diversification of origins and primary development of

Chinese porcelain glazes[J]. Science China: Technological Sciences, 2011, 41(2): 223–228

A micro-CT research on early faience: a case study of Peng state faience

GU Zhou^{1,2} XIE Yaotin³ YANG Yimin^{1,2} WANG Ning^{1,2} XIAO Tiqiao⁴ WANG Changsui^{1,2}

1(Laboratory of Human Evolution and Environmental Dynamics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

2(Department of Science History and Archaeometry, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3(Institute of Archaeology of Shanxi Province, Taiyuan 030001, China)

4(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Faience is supposed to be the precursor of ancient glass. Studies on Chinese faience are of help in understanding the origin and development of Chinese ancient glass. In this paper, non-destructive methods of SR- μ CT, XRD and EDXRF are used to analyze a faience bead from Peng state in Western Zhou period (BC1046–BC771). The results show that the bead body is composed of micro quartz particles, and the body is denser than that of Western faience. The manufacture procedure can be deduced as follows: based on a cylinder core, the quartz particles were piled to form the body, which was then glazed and heated; after that the core was stripped. This technology was influenced by the bronze and protopcelain production. Micro CT has great potential to study microstructure of ancient faience.

Key words Faience, Micro-CT, Three-dimensional reconstruction, Manufacturing process

CLC K854.2