

对故宫博物院藏宋代官窑青瓷的拉曼光谱无损分析

赵 兰 赵小春 郑 宏 杨百瑞 苗建民

内容提要 本文通过对瓷釉玻璃态中 Si-O 结构弯曲、拉伸振动拉曼光谱的测量与分析,对故宫院藏的 28 件宋代官窑青瓷和 12 件明清仿官青瓷的表面釉层进行了研究。通过计算拉曼光谱中位于 500cm^{-1} 附近宽带与位于 1000cm^{-1} 附近宽带的面积比值(Ip 值),可以看出明清仿官青瓷的特征与院藏宋官窑瓷器有明显不同,而院藏宋官窑瓷器又可依照烧成温度分为两大类,该结果得到了 X-射线荧光分析结果的支持。另一方面,通过瓷釉玻璃相中未熔晶相拉曼光谱的研究,对青瓷釉面效果的成因有所揭示。

关键词 拉曼光谱 宋代官窑 玻璃结构 Ip 值

一 前言

宋代官窑青瓷以其精美的器形、莹润的釉色堪称中国古代瓷器中的珍品,其完整器在世界范围内仅约200件,主要收藏在两岸故宫。这些传世的宋代官窑青瓷没有明确的窑址、年代记录,而官窑窑址的研究尚与古代文献记载有出入,因此这些传世品青瓷之间存在何种类群关系,归属于哪个瓷窑,有无北宋官窑青瓷等问题都显得扑朔迷离。因为样品十分珍贵且数量很少,故目前对宋代官窑青瓷的科学仪器分析多局限在窑址出土的残片上^{〔1〕〔2〕},对传世品完整器官窑青瓷进行的无损科学分析十分有限。

拉曼光谱在分析珍贵文物时有很多优势:首先它是无损分析,实验过程不需要样品制备;其次它能对样品的晶相和玻璃相进行微区分析。近年来,拉曼光谱作为一项无损分析技术在考古与艺术品领域的应用发展迅速^{〔3〕},由于激光对瓷釉的穿透能力不强,所以其在对古陶瓷整器无损研究中的应用主要涉及

〔1〕 杭州南宋官窑博物馆:《南宋官窑文集》,文物出版社,2004年。

〔2〕 秦大树、杜正贤:《南宋官窑与哥窑——杭州南宋官窑老虎洞窑址国际学术研讨会论文集》,浙江大学出版社,2004年。

〔3〕 Gregory D. Smith, Robin J.H.Clark, "Raman microscopy in archaeological science", *J. Archaeological Sci.*, PP.1137—3361, 31, 2004.

釉上彩的颜料分析和瓷釉玻璃相结构两方面^{〔1〕,〔2〕}。瓷釉的玻璃相拉曼谱图中弯曲、拉伸振动对应的特征峰的振动强弱与釉的原料组成、烧成温度和分类之间的关系已有很多讨论^{〔3〕,〔4〕}。

本文利用激光拉曼光谱技术对故宫院藏的28件传世品宋代官窑青瓷釉面进行了无损分析,无论是方法上还是样品系统性上本项研究都属首次,为了便于更好的理解宋代官窑青瓷的特征,同时还对12件院藏明清仿官青瓷进行了比较研究。本文通过对青瓷釉玻璃相拉曼谱图振动特点的分析研究,结合X-射线荧光分析的结果,在宋代官窑青瓷的分类、釉烧温度及釉面效果等方面展开了相关讨论。

二 基本理论

富硅瓷釉在 $300-1350\text{cm}^{-1}$ 范围的拉曼光谱与玻璃的振动有关,这里面主要有两个宽带:一个在 $300-600\text{cm}^{-1}$ 之间,中心位于 500cm^{-1} 附近,对应玻璃中Si-O的弯曲振动;另一个在 $900-1300\text{cm}^{-1}$ 之间,中心位于 1000cm^{-1} 附近,对应其拉伸振动,这两个区域准确的峰形和峰位与原料中助熔剂元素(钠,钾,钙和铅原子)的含量有关^{〔5〕},下文中分别用 500cm^{-1} 带与 1000cm^{-1} 带表示这两个拉曼宽带。

拉曼谱线的聚合指数(The polymerisation index, 简写为Ip)被定义为: $I_p = A_{500}/A_{1000}$ (A表示面积,数值表示宽带的中心位置),即拉曼光谱上 500cm^{-1} , 1000cm^{-1} 两个宽带的面积比,Ip值与瓷釉的釉烧温度相关,Ip 值越大所对应陶瓷的釉烧越高,以此区分不同的硅酸盐网络结构^{〔6〕}。法国学者Phillippe Colomban及其合作者十年来已发表近30篇应用这种方法研究各种玻璃、瓷釉的论文,内容涉及亚洲、欧洲各类不同助熔剂含量的玻璃、陶器和瓷器^{〔7〕,〔8〕}。本文参考前人的研究方法,在已有对宋代官窑青瓷研究

〔1〕 Ph. Colomban, Ge. Sagon, X. Faurel, "Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their colored glazes and paintings" *J. Raman Spectrosc.*, PP.351—360, 32, 2001.

〔2〕 Ph. Colomban, "Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses", *Applied Physics-Materials Science & Processing*, PP.160—170, 79, 2004.

〔3〕 Nguyen Quang Liem, Ge. Sagon, etc., "Raman study of the microstructure, composition and processing of ancient Vietnamese(Proto) Porcelains and celadons(13—16th centuries)", *J. Raman Spectrosc.*, PP.933—942, 31, 2000.

〔4〕 Ph. Colomban, etc., "Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide", *J. Raman Spectrosc.*, PP. 841—852, 37, 2006.

〔5〕 Ph. Colomban, "On-site Raman identification and dating of ancient glasses: A review of procedures and tools", *J. Cult. Herit.*, PP.55—60, 9, 2008.

〔6〕 Ph. Colomban, "Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide", *J. Raman Spectrosc.*, PP.841—852, 37, 2006.

〔7〕 Ph. Colomban, F. Treppoz, "Identification and differentiation of ancient and modern European porcelains by Raman macro- and micro-spectroscopy", *J. Raman Spectrosc.*, PP.93—102, 32, 2001.

〔8〕 Nguyen Quang Liem, Ge. Sagon, "Raman study of the microstructure, composition and processing of ancient Vietnamese(Proto) Porcelains and celadons(13—16th centuries)", *J. Raman Spectrosc.*, PP.933—942, 31, 2000.

的基础上，利用拉曼光谱无损分析对传世品宋代官窑青瓷釉的玻璃相结构进行测试研究，进而对宋代官窑青瓷的类群关系进行了探索。

三 实验

3.1实验方法

本次实验应用的是法国Jobin-Yvon-Horiba公司生产的HR800型激光拉曼光谱仪，装配有532nmNd:YAG激光器，Pelteier-cooled CCD，显微镜为Olympus的共聚焦显微镜(目镜为10*，50*长焦，100*，放大倍数分别为100，500，1000)，本次样品测试均用波长为532nm的激光器，50倍长焦物镜，样品表面能量约2mw，光谱的分辨率为1cm⁻¹，样品采集时间为600s。拉曼光谱主要用300—1350cm⁻¹范围与玻璃结构有关的谱图。采谱后先通过仪器自带的Labspec软件对光谱去背底，再利用该软件的面积计算工具计算500cm⁻¹和1000cm⁻¹处宽带的面积，计算Ip值。

3.2样品

本次实验对28件故宫院藏官窑样品及12件故宫院藏明、清仿官样品进行了测试，样品釉色描述信息见[表一]。

[表一]实验样品信息表

实验室编号	样品名称	样品描述
GCQS-1584	官窑小水丞	釉色偏黄，玉质感
GCQS-1586	官窑方洗	略有玉质感
GCQS-1593	官窑葵瓣口盘	釉色不匀，玉质感
GCQS-1594	官窑葵瓣口盘	略有玉质感
GCQS-1595	官窑葵瓣口盘	釉色不匀，玉质感
GCQS-1596	官窑葵瓣口洗	略有玉质感
GCQS-1597	官窑葵瓣洗	多细纹
GCQS-1598	官窑洗	略有玉质感
GCQS-1599	官窑葵瓣口洗	玉质感
GCQS-1600	官窑葵瓣口盘	略有玉质感
GCQS-1601	官窑葵瓣口盘	略有玉质感
GCQS-1602	官窑暗波浪纹葵瓣口洗	略有玉质感
GCQS-1603	官窑葵瓣小碗	略有玉质感
GCQS-1604	官窑葵瓣口盘	略有玉质感，颜色偏黄处玉质感强
GCQS-1605	官窑葵瓣小洗	玉质感
GCQS-1606	官窑方花盆	玉质感
GCQS-1607	官窑葵瓣口折沿盘	玉质感

(续[表一])

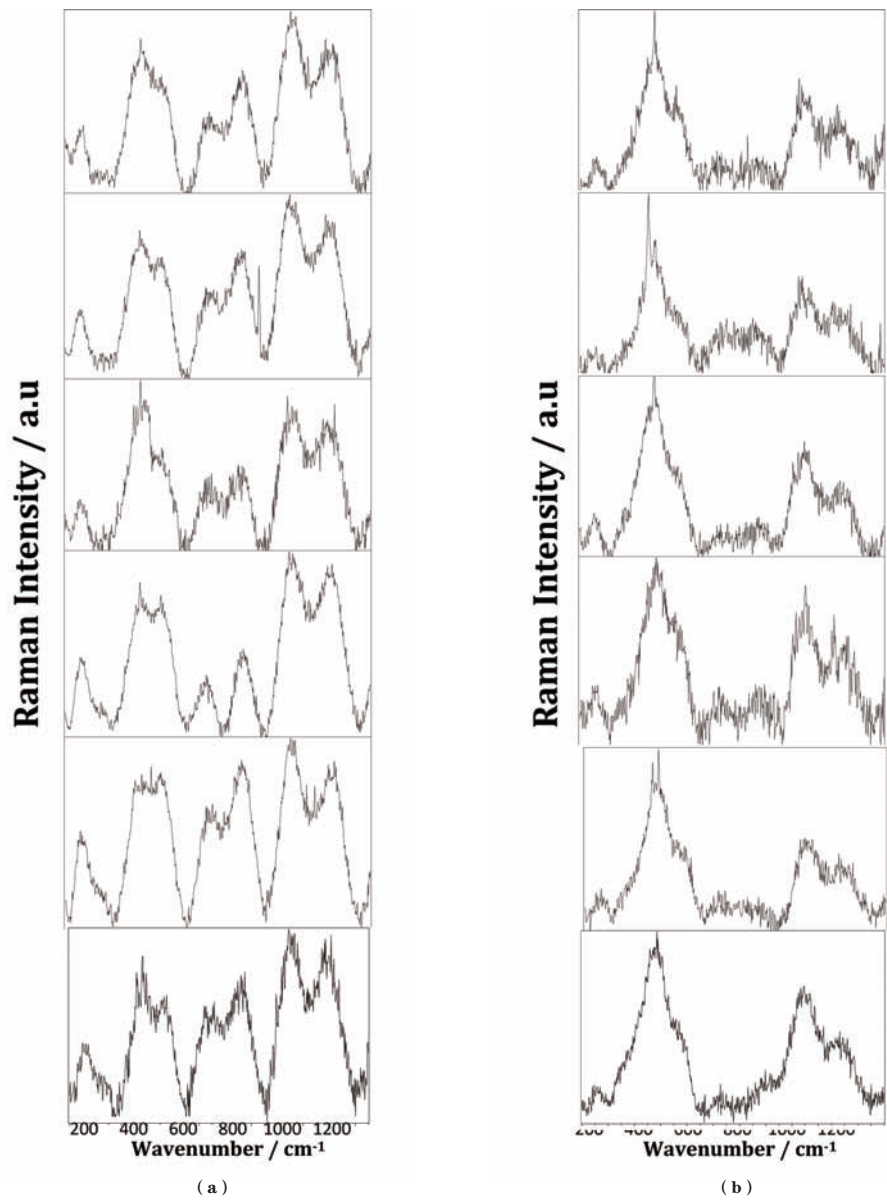
GCQS-1608	官窑折沿洗	器物天青色，底部米黄，玉质感
GCQS-1609	官窑三足炉	略有玉质感
GCQS-1610	官窑撇口瓶	玉质感
GCQS-1611	官窑大圆洗	玉质感
GCQS-1612	官窑八方委角洗	略有玉质感
GCQS-1613	官窑洗	略有玉质感
GCQS-1614	官窑波罗子	玉质感，釉色不匀
GCQS-1615	官窑波罗子	颜色偏绿，气泡小而疏
GCQS-1616	官窑洗	略有玉质感
GCQS-1617	官窑葵瓣口盘	玉质感
GCQS-1618	官窑圆洗	略有玉质感
GCQM-1631	明仿官温器	略有玉质感
GCQM-1632	明仿官贯口瓶	略有玉质感
GCQM-1633	明仿官葵花式洗	略有玉质感
GCQM-1634	明仿官笔架	略有玉质感
GCQM-1635	明仿官笔架	略有玉质感
GCQM-1636	明仿官盘	颜色偏绿，天青，玉质感
GCQQ-1641	清雍正仿官三足鼎炉	玉质感
GCQQ-1642	同治仿官笔筒	略有玉质感
GCQQ-1643	同治款仿官杏园贯耳瓶	玉质感
GCQQ-1644	雍正款仿官天圆地方葫芦瓶	玉质感
GCQQ-1645	雍正款仿官三足洗	玉质感
GCQQ-1646	雍正仿官钵缸	颜色蓝绿，玉质感

四 结果和讨论

4.1样品玻璃结构特征

本次测试宋代官窑青瓷样品的拉曼谱图按500cm⁻¹和1000cm⁻¹处宽带的相对强弱关系可以分为两类，这两类典型拉曼谱图见[图一]。从图一中可以看出，第一类[图一：a)谱图特征为1000cm⁻¹的宽带较500cm⁻¹处强，这两个宽带间的拉曼信号也比较强；第二类[图一：b)谱图特征为500cm⁻¹处的宽带较1000cm⁻¹处强。24个样品中有18个样品为第一类，6个样品的谱图特征符合第二类。釉的结构中除了玻璃相还有少量石英、长石等晶相，为了保证结果的可比性，本次测试部位的选择避开残留晶相和玻璃相中凹凸不平的地方，多选在玻璃相均匀光滑的部位测试。从玻璃相的谱图中仍能发现少数样品中有未完全熔融的石英在460cm⁻¹处和长石在505cm⁻¹处的主峰[图二]，其中宋代官窑青瓷釉的玻璃相中普遍有未熔石英，而明清

[图一] 院藏宋代官窑瓷器典型激光拉曼谱图



仿官样品釉的玻璃相中多有未熔钙长石。具体样品拉曼数据整理后的Ip值及玻璃相中未熔晶相见[表二]，[表三]。其中宋官窑青瓷样品测试结果见[表二]，明清仿宋官青瓷的数据见[表三]。

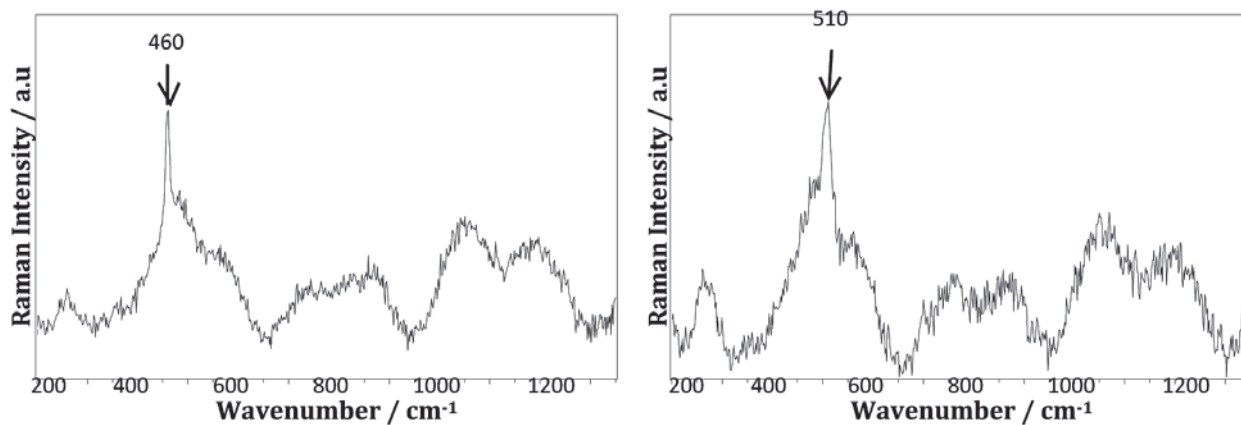
[表二] 宋代样品激光拉曼测试结果

实验室No	Ip值	石英主峰 (460cm ⁻¹ 附近)	长石主峰 (505cm ⁻¹ 附近)
GCQS-1605	0.59	一般	无
GCQS-1603	0.61	一般	无
GCQS-1616	0.62	一般-	无

(续[表二])

GCQS-1604	0.65	无	无
GCQS-1606	0.67	一般	无
GCQS-1617	0.7	一般	无
GCQS-1600	0.74	很弱	无
GCQS-1595	0.74	强	无
GCQS-1614	0.74	强	无
GCQS-1598	0.8	较弱	一般
GCQS-1613	0.81	无	无
GCQS-1596	0.84	无	无
GCQS-1611	0.87	一般	一般
GCQS-1594	0.89	较弱	无
GCQS-1597	0.95	一般	无
GCQS-1601	0.95	无	无
GCQS-1608	0.95	一般	无
GCQS-1599	0.99	一般	无
GCQS-1593	1.12	一般	无
GCQS-1615	1.12	一般	无
GCQS-1609	1.14	无	无
GCQS-1618	1.24	无	无
GCQS-1610	1.29	一般	很弱
GCQS-1607	1.49	较弱	无
GCQS-1586	1.3	无	无
GCQS-1584	1.37	一般	一般
GCQS-1612	1.47	无	无
GCQS-1602	1.49	无	无

(图二) 釉中典型的残留物相(左图为石英,右图为钙长石)



[表三] 明清仿宋官窑样品激光拉曼测试结果

实验室No	Ip值	年代	石英主峰 (460cm ⁻¹ 附近)	长石主峰 (505cm ⁻¹ 附近)
GCQM-1631	0.93	明	无	无
GCQM-1632	1.88	明	无	无
GCQM-1633	1.15	明	无	无
GCQM-1634	1.2	明	无	较弱
GCQM-1635	1.41	明	无	无
GCQM-1636	1.5	明	无	一般
GCQQ-1641	1.02	清	无	一般
GCQQ-1642	1.68	清	无	无
GCQQ-1643	1.3	清	无	一般
GCQQ-1644	1.24	清	一般	无
GCQQ-1645	1.38	清	无	一般
GCQQ-1646	0.78	清	一般	一般

4.2 讨论

根据[表二][表三]的数据可从院藏宋代官窑的类群关系、釉烧温度、釉面效果等方面做如下讨论：

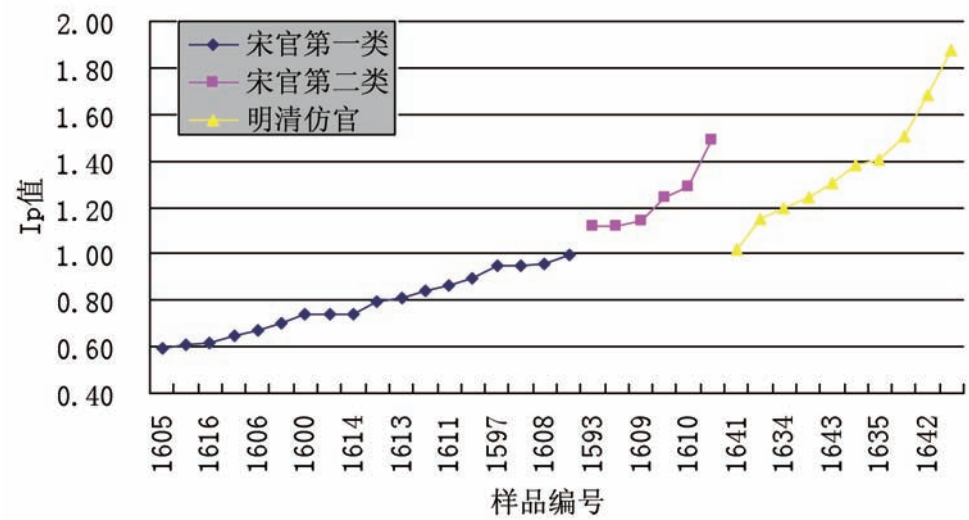
4.2.1 院藏宋代官窑青瓷分类

根据拉曼光谱特征[图一]及相应的Ip值[表二]，我们能将宋代青瓷样品试分为两类[图三]：一类是1000cm⁻¹处宽带较500cm⁻¹强，Ip值小于1[图一：a]对应的样品，共18个占样品的2/3；一类是1000cm⁻¹处宽带较500cm⁻¹强，与图一b对应的Ip值大于1.1的样品，共6个，占样品的1/3。由[表三]可知，明清仿青瓷的Ip值基本高于1.2，均值为1.37，较宋代两类样品的Ip值高，应为单独一类。这一分类结果得到了X-射线荧光分析所得数据的支持。其中有几个特殊样品将在4.3节中讨论。

宋代官窑青瓷样品的拉曼光谱Ip结果和青瓷釉的元素分析结果^{〔1〕}的对比见表四，由表四可知，两类宋官窑青瓷样品的助熔元素也有各自相应的特征，Ip值小的第一类样品的Na，Mg，K和Mn元素含量普遍高于第二类，而Ip值高的第二类样品Ca的含量普遍高于第一类样品。由表四同时可知明清仿品不同于宋代青瓷，其Na、K元素含量较高，Mg、Ca元素含量较低，自成一类。为了便于比较，分别对各元素求其摩尔平均值作折线图[图四]，能更好的看出不同类别青瓷的元素含量特点。

〔1〕 李合：《EDXRF对院藏宋代官窑瓷器无损分析研究》，参见本期《故宫博物院院刊》。

[图三]宋代两类官窑青瓷的Ip值折线图

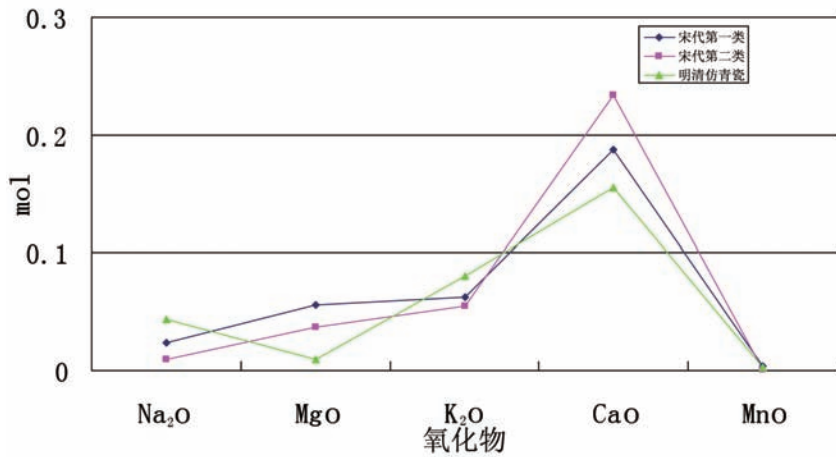


[表四] 两类宋官窑及明清仿官青瓷Ip值与相应的助熔元素组成及平均值(%)

分类	编号	Ip值	Na2O	MgO	K2O	CaO	MnO
第一类	GCQS-1605	0.59	2.29	2.28	4.86	9.06	0.34
	GCQS-1603	0.61	0.97	1.26	5.09	5.89	0.29
	GCQS-1616	0.62	1.41	0.99	4.61	5.58	0.26
	GCQS-1604	0.65	0.82	1.23	5.01	7.43	0.3
	GCQS-1606	0.67	1.48	1.18	4.95	5.84	0.24
	GCQS-1617	0.70	1.68	1.29	5.29	6.1	0.28
	GCQS-1600	0.74	1.25	2.14	4.24	7.4	0.38
	GCQS-1595	0.74	0.78	1.77	5.58	6.79	0.32
	GCQS-1614	0.74	0.47	1.33	4.25	10.12	0.1
	GCQS-1598	0.80	1.81	1.29	5.47	6.24	0.19
	GCQS-1613	0.81	0.58	1.04	3.95	10.95	0.13
	GCQS-1596	0.84	1.34	1.3	5.76	6.84	0.26
	GCQS-1611	0.87	0.4	0.89	3.9	9.78	0.06
	GCQS-1594	0.89	1.3	1.15	5.11	6.27	0.3
	GCQS-1597	0.95	0.87	1.18	5.08	6.38	0.29
	GCQS-1601	0.95	0.71	1.12	5.32	4.61	0.27
	GCQS-1608	0.95	0.36	1.14	3.85	11.76	0.12
	GCQS-1599	0.99	1.24	1.82	5.28	7.79	0.36
第二类	GCQS-1593	1.12	0.42	0.87	3.09	10.11	0.09
	GCQS-1615	1.12	0.45	0.79	4.3	9.25	0.07
	GCQS-1609	1.14	0.25	0.92	4.97	8.17	0.07
	GCQS-1618	1.24	0.42	0.64	4.79	9.36	0.07
	GCQS-1610	1.29	0.3	1.5	3.72	10.68	0.11
	GCQS-1607	1.49	0.78	0.61	4.65	8.54	0.07

(续[表四])

明清仿青瓷	GCQM-1632	1.88	2.44	0.32	3.42	6.11	0.05
	GCQM-1633	1.15	2.75	0.18	3.60	5.43	0.07
	GCQM-1634	1.20	1.14	0.31	3.92	6.78	0.06
	GCQM-1635	1.41	1.33	0.54	4.30	6.87	0.05
	GCQM-1636	1.50	1.05	0.61	3.91	10.76	0.07
	GCQQ-1641	1.02	2.84	0.36	4.00	8.82	0.10
第一类摩尔平均值		0.8	0.024	0.056	0.062	0.187	0.004
第二类摩尔平均值		1.2	0.009	0.037	0.055	0.234	0.001
明清仿青瓷		1.4	0.04	0.01	0.08	0.156	0.003



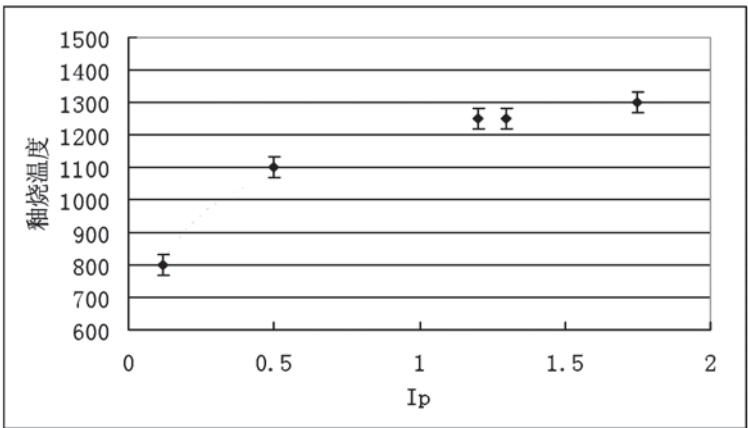
(图四) 两类宋代及明清仿官青瓷样品助熔剂元素摩尔含量的折线图

为了定性的了解不同类别样品助熔剂的助熔效果，依据公式¹⁾计算了它们的平均釉熔融温度系数K，计算结果表明宋代第一类样品的K值为0.143，第二类为0.137，明清仿青瓷为0.129，由此可知宋代第一类青瓷釉正烧时所需的温度相对较低，明清仿青瓷釉所需温度最高，这与 T_p 值的结果恰好吻合。从元素组成上看釉的熔融温度低的样品实际上对应低的烧成温度，釉的熔融温度高的样品对应高的烧成温度，这说明当时的工人为了达到近似的釉面效果，对不同配方采用了不同的烧成温度。需要注意的一点是青瓷为了追求釉面的玉质效果，多明显欠烧，故实际的釉烧温度低于理论值。

$$K = \frac{a_1n_1 + a_2n_2 + \cdots + a_in_i}{b_1m_1 + b_2m_2 + \cdots + b_jm_j} \cdots \cdots \text{公式1}$$

〈1〉 李家驹：《陶瓷工艺学》页154，中国轻工业出版社，2001年。

〔图五〕Ip值与釉烧温度的关系图



式中：
 a_1, a_2, \dots, a_i ——易熔氧化物
 熔融温度系数；
 b_1, b_2, \dots, b_j ——难熔氧化物
 熔融温度系数；
 n_1, n_2, \dots, n_i ——易熔氧化物
 质量，%；
 m_1, m_2, \dots, m_j ——难熔氧化
 物质量，%。

原料与烧成特征共同印证了目前院藏宋代官窑青瓷可分为两大类，且明显与明清仿青瓷不同，但因缺乏相应的不同地区、不同窑址及其不同地层窑址瓷片的相关数据，故不能对其进行进一步产地分析的讨论。此外，因为玻璃结构受原料、釉烧温度等多种因素的综合影响，本次实验结果中仍有个别样品结果例外，还有待进一步讨论。

4.2.2 Ip值与烧成温度关系：

Ip值与玻璃相的组成及釉烧温度有关，Ip值越高釉烧温度也相应越高。本文将几个实验和文献中典型的已知釉烧温度范围的陶瓷釉与Ip值进行了对比研究〔表五〕，初步建立了Ip值与釉烧温度范围的趋势关系〔图五〕。

〔表五〕Ip值与釉烧温度对应关系表

样品编号	样品名称	烧成温度范围 C	温度来源	Ip值
SI-1	现代瓷釉试板	1250，保温1小时	电炉 ¹	1.3
SI-2	光绪黄釉瓷器	750-830	文献 ¹	0.12
SI-4	定窑白瓷	1300左右	文献 ²	1.75
SI-5	修内司、郊坛下窑址残片	1100-1260	文献 ³	
SI-6	宋官窑院藏青瓷			0.6-1.2

根据〔表五〕、〔图五〕的结果，可推测Ip值范围主要在0.6—0.99的第一类宋代官窑青瓷对应的釉烧温度范围可能为1100—1200℃，Ip值范围主要在1.12—1.3左右的第二类宋官窑青瓷对应的釉烧温度范围可能为1200—1270℃。明清仿官样品平均Ip值为1.3，对应的釉烧温度应在1250度以上。

〈1〉 吴俊明：《景德镇历代低温黄釉的初步研究》页48，硕士论文，2007年。

〈2〉 李家治：《中国科学技术史》页168，科学出版社，1998年。

〈3〉 周少华、梁宝镗等：《南宋官窑青瓷原料的研究与中国瓷器二元配方起源的探讨》页231—240，《ISAC'02古陶瓷科学技术5国际讨论会论文集》，2002年。

本次实验给出的青瓷釉Ip值对应釉烧温度的关系与Phillippe Colomban等^{〔1〕}的结论趋势一致，但实际对应的釉烧温度值存在系统误差，其原因一方面是他们的研究对象多侧重欧洲陶瓷和各种玻璃，与中国典型陶瓷之间原料配方、烧制技术不同的影响，另一方面也有不同仪器的校正问题。关于这一问题，我们将在今后的工作中做进一步的讨论。

4.2.3 釉面效果：

青瓷的釉面效果多为两类：一类是透明釉，一类是玉质感釉，宋官窑青瓷以其玉质感的釉为佳，其玉质感的成因已有诸多讨论^{〔2〕〔3〕}。本文利用釉玻璃相拉曼光谱中残留的未熔物相结果[表二][表三]对宋官窑青瓷釉及明清仿品青瓷釉的玉质感效果讨论如下。

由[表二][表三]可知，宋官窑青瓷釉的玻璃相拉曼光谱普遍能看到残留的未熔石英在460cm⁻¹附近的主峰，基本看不到钙长石的残留，而明清仿青瓷釉中的玻璃相光谱多数能看到未熔的钙长石物相在505cm⁻¹附近的主峰，却少有石英的主峰。这对上节对烧成温度的分析也是一个佐证，宋代官窑青瓷釉烧温度较低，釉面存在一定程度的欠烧，釉面中普遍存在的未熔石英晶体对其玉质感有主要贡献，而明清仿官青瓷烧成温度较高，釉面玻璃相中未熔石英较少，未熔的钙长石较多是其釉面玉质感的一个主要特征，两者效果类似，作用机理存在差异。少数宋代及明清青瓷釉的玻璃相中几乎无未熔晶相，相应的釉面玻璃质程度较高。这一讨论结果与李家治等^{〔4〕}用无损方法对窑址残片分析得到的结论基本一致。

4.3特殊样品：

本次实验测试的院藏宋代官窑青瓷样品共35件，其中有7件釉色、器形基本一致的青瓷小碟因玻璃化程度不高，本方法所得结果的误差较大，故未参与本文的讨论。另外在这次测试的宋代官窑样品中有5个样品在元素分析中较为特殊^{〔5〕}：原标定为宋代官窑的GCQS-1586，GCQS-1584，GCQS-1612，GCQS-1602这四个样品在元素上与景德镇的样品较为类似，其Ip值普遍偏高，与明清样品的Ip值结果十分接近，原标定为GCQM-1631样品又与宋代样品结果较为类似，其Ip值为0.93，也与宋代样品较为接近，这5个样品与元素结果判断的一致性也为该分析方法在瓷器类群关系研究的可行性上提供了依据。

〔1〕 Ph. Colomban,“On-site Raman identification and dating of ancient glasses: A review of procedures and tools”, *J. Cult. Herit*, PP55—60, 9, 2008.

〔2〕 李家治,《中国科学技术史陶瓷卷》页301, 科学出版社, 1998年。

〔3〕 Vandiver,P.B., Kingery W.D,“Song Dynasty Celadon Glazes from DaYao near Langquan, Scientific and Technological Insights on Ancient Chinese Pottery and Porcelain”, *Science Press*, PP187, 1986.

〔4〕 李家治:《中国科学技术史陶瓷卷》页301, 科学出版社, 1998年。

〔5〕 李合:《EDXRF对院藏宋代官窑瓷器无损分析研究》, 参见本期《故宫博物院院刊》。

五 结论

综合以上分析，本文可得以下结论：

依照釉烧温度和元素分析结果，目前院藏宋代官窑样品可分为两类：大部分样品是一类具有较低的熔融温度系数，在较低烧成温度下烧制而成的样品；另一类具有相对较高的熔融温度系数，在相对高一点的烧成温度下烧制而成。宋官窑青瓷的釉烧温度范围预测为1100—1270℃。院藏明清仿官青瓷具有较高的 I_p 值，其釉烧温度也相应较高。

院藏宋代官窑青瓷样品的釉面玻璃相中未熔的晶相普遍为残留的石英，而明清仿青瓷釉中的玻璃相多有未熔的钙长石，两者釉面效果类似，实质不同，这刚好也佐证了宋代烧成温度较低，而明清烧成温度较高的事实。

激光拉曼对玻璃结构的分类研究表明该方法对宋代官窑瓷器类群关系的研究具有一定的指示作用：GCQS-1586，GCQS-1584，GCQS-1612，GCQS-1602这四个样品在元素组成上与景德镇的样品较为接近，从激光拉曼的结果看，其 I_p 值普遍偏高，与明清样品的 I_p 值结果十分接近，GCQM-1631疑为宋代样品，相应的其 I_p 值也较低。

[作者单位：故宫博物院文保科技部、古器物部，
古陶瓷保护研究国家文物局重点科研基地]
(责任编辑：张 露)

Nondestructive Raman Analysis of Song Dynasty Guan Wares Collected in the Palace Museum

Zhao Lan Zhao Xiaochun Zheng Hong Yang Bairui Miao Jianmin

*The article Chinese appears
from page 153 to 164.*

ABSTRACT: Nondestructive Raman analyses have been made on 28 pieces of Guan ware of the Song dynasty and 12 pieces of Guan-typed ware of the Ming and Qing periods which are all collected in the Palace museum. Raman spectra of the glassy phase network were discussed to find the compositions, processing temperature of the glaze. As a result of their glassy features of the Raman spectra, it has been found that the collected Song-dynasty Guan wares of the Palace Museum are composed of two classes in accordance to their different processing temperatures, which is also in agreement with the X-ray fluorescence data. On the other hand, Raman peaks of the remained crystals such as quartz and feldspar are of significance to unveil the cause-and-effect relation of the glazes.

KEY WORD: Raman spectra, the Song-dynasty Guan ware, glass structure, Ip

The Microstructure Characteristic Research on Song-dynasty Guan Wares and Guan-typed Wares of the Ming and Qing Dynasties Collected in the Palace Museum

Duan Hongying, Dou Yicun, Cai Yi, Sun Yue, Miao Jianmin

*The article Chinese appears
from page 165 to 183.*

ABSTRACT: In this paper, 33 pieces of the Song Guan ware and 12 pieces of the Ming and Qing Guan-typed ware collected in the Palace Museum were for the first time nondestructively analyzed by microscope. Based on intensive observation of the microstructure of each article, careful records and statistical analyses of the bubbles and crackles, a comparative study was made as for the similarities and differences between the Song Guan wares and the Ming and Qing Guan-typed wares, upon which was a preliminary conclusion arrived at regarding their microstructure characteristics of the two kinds of wares concerned.

KEY WORDS: Song-dynasty Guan wares; Ming and Qing Guan-typed wares; microstructure characteristics, glaze bubbles, crackles