

四川宋瓷博物馆藏青瓷残片的对比研究

陈德春 唐华蓉 童蕾旭
丁锦频 李 炎

(成都华通博物馆文物检测研究中心)

摘要：利用现代科学技术对 11 枚青瓷片进行测试分析。结果表明，青瓷胎的主量元素含量（ SiO_2 、 Al_2O_3 和 K_2O ）变化较大，即使是相同窑口的龙泉窑青瓷（南宋和元）稳定性也不高；热膨胀分析表明，南宋和元龙泉窑青瓷胎的烧成温度较其他样品低，这与厚釉高温容易流釉变形和瓷胎使用二元配方有关。根据元素分析结果，可推测样品中南宋、元和明的 6 件青瓷胎的原料可能出自同一地区，而晚唐和北宋青瓷样品则不属于龙泉窑的瓷器。

关键词：EDXRF；青瓷；热膨胀系数；烧成温度

中图分类号：K876.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1003-6962(2011)05-0081-06

青瓷是我国传统瓷器的一种，以瓷质细腻、色泽纯洁而斑斓著称于世。“青如玉，明如镜，声如磬”的赞誉让人对青瓷产生无限遐想。龙泉窑青瓷作为青瓷的杰出代表在宋元时期达到了顶峰。我们有幸从四川宋瓷博物馆获得 11 枚青瓷残片，其中 5 片属典型的龙泉窑青瓷。本研究采用能量色散 X 射线荧光光谱（EDXRF）、热膨胀分析仪（DIL）和环境扫描电镜（SEM）等现代测试技术对这批青瓷残片样品的胎釉进行了分

析，从中找出不同青瓷胎釉差异和变化，为青瓷的发展过程研究和科学鉴定提供参考。

一、样品处理与测试条件

（一）样品情况

所有青瓷样品均来源于四川宋瓷博物馆，包括晚唐、北宋、南宋、元和明时期的青瓷残片共计 11 片。其中能够判断窑口者均属龙泉窑瓷器，其余则判断出大致历史时期。其具体情况见表一。

表一 样品的考古背景及外观特征

编号	名称	时代	窑口	状况
HCS001	壶或瓶残片	晚唐		器物下腹部残片，内侧有多道较粗凸纹（泥条盘筑与轮制结合）；下部未施釉，上部和内侧施浅褐色薄釉，无泪釉和挂釉情况。
HCS002	刻花碗口沿残片	北宋		敞口，略折沿外侈，圆唇，口沿薄，腹下厚；外部纵向划痕，较疏，内部有刻花，近口沿部位有一粗一细两道弦纹；两面施青褐色釉，釉层较薄。
HCS003	荷叶纹盖顶残片	南宋	龙泉窑	盖顶残有一钮，壁表六道叶脉自中心发散开，内壁有多层同心圆痕迹；满施青釉，釉色纯净，釉层肥厚均匀。
HCS004	莲瓣纹碗残片	南宋	龙泉窑	正面有两道凸棱；通体施青釉，釉色纯净，釉层均匀。
HCS005	青釉瓶或壶颈部残片	南宋	龙泉窑	内外均施青釉，釉色纯净，釉层均匀；正面施釉较厚，内部一道凸纹，凸纹以上釉层较薄，以下稍厚。

续表

编号	名称	时代	窑口	状况
HCS006	三足炉底残片	元	龙泉窑	残一矮袋足，平底，直腹；胎较厚（1 厘米）；通体施青釉，釉色纯净，釉层均匀较厚。
HCS007	青釉盘残片	元	龙泉窑	口沿至圈足残片；敞口，卷沿内翻，斜腹，矮圈足，底略凹，矮圈足，圈足下部略内收，通体施青釉，釉色纯净，釉层均匀。
HCS008	碗或钵口沿残片	明		口微侈，圆唇；胎口沿部分稍厚，胎多气孔，有颗粒状杂质；两面施青褐色釉，均有开片。
HCS009	碗或钵口沿残片	明		正面有纵向划纹，较密；内外均施青褐色釉，有开片
HCS0010	八卦纹三足炉底部残片	明		肩或腹部残片，正面上层兽纹，下部八卦纹；胎厚；两面施青釉，有开片。
HCS0011	青瓷残片	明		内部残有两格回形纹，外部有两道横向划纹（弦纹），内外均施青褐色釉。

（二）测试条件及样品处理方法

元素分析采用美国 EDAX 的 EAGLE - III 型大样品室能量色散型 X 射线荧光光谱仪，实验测试条件：X 光管管压—管流 40KV—400mA，死时间为 30 ~ 40%。每个样品随机测试 7 个点，利用 VISION32 软件进行收谱和谱分析，所得数据利用标准样品进行元素含量校正。

瓷胎热膨胀分析采用德国耐驰 DIL 402C 热膨胀分析仪，测试条件：最高温度 1400℃，升温速率 5℃ / min，50ml/minN₂ 作保护气。

电镜分析采用美国 FEI 的 Quanta600 环境扫描电镜，测试条件：高压 23Kv，束斑 4.0，工作距离 10 毫米，探测器为背散射探头和二次电子探头。

EDXRF 试样是将清洗晾干后的样品用精密切割机将一侧断面磨平，然后在蒸馏水中用超声波清洗干净，并将磨平的待测剖面水平放置于样品架上，釉则清洗后直接无损测试。扫描电镜（SEM）试样是将瓷片纵切后利用抛磨机将切面磨平后观察，样品均进行喷金处理。热膨胀分析（DIL）试样是利用精密切割机将胎（确保每个面都无釉）切割成直径 2 ~ 4、长度 25 毫米左右的样条后测试。所得数据均在 Excel 和 Sigmaplot 分析软件中计算和处理。

二、结果与讨论

（一）青瓷胎的对比分析

1. 元素分析

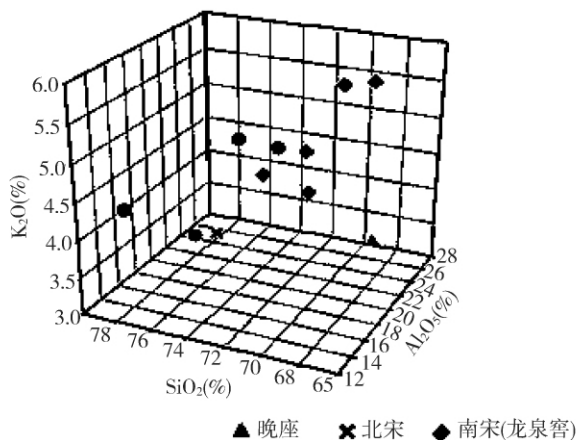
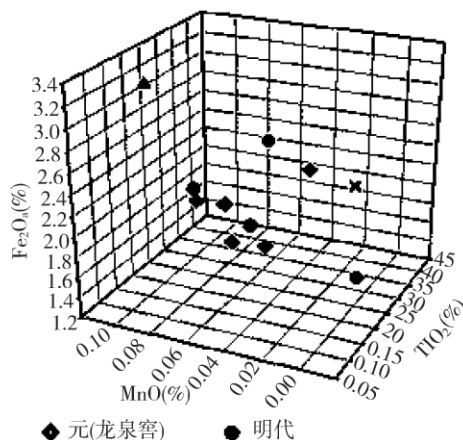
Al₂O₃、SiO₂ 和助溶剂 K₂O 是构成瓷胎的主要成分，它们的比例主要体现瓷胎的原料配制工艺特点。测试结果表明，不同青瓷胎的成分含量

变化范围较大，SiO₂ 含量为 68 ~ 79%，Al₂O₃ 含量为 14 ~ 26%，K₂O 为 3 ~ 6%。三个元素成分的变幅分别达到 56.40%、13.78% 和 52.73%，表明古时青瓷胎的原料配制要求不是非常严格。图一为以上三种元素含量的散布图，除南宋和元龙泉窑青瓷外，其他时期原料配置工艺均无明显的相似性。龙泉窑青瓷原料配制相对稳定，但南宋和元也有明显的区分，其中南宋 HCS004 还落入了元青瓷区域内。元时期的 SiO₂ 有所提高，而 K₂O 有所降低。另外明代的 HCS009、HCS0011 也与元青瓷主量元素特点相近似。

表二 青瓷胎中元素的百分含量

编号	元素含量（%）					
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
HCS001	25.45	68.76	3.32	0.19	0.11	3.18
HCS002	18.76	75.35	3.74	0.40	0.02	1.99
HCS003	23.40	68.32	5.69	0.11	0.06	2.39
HCS004	22.09	71.35	4.20	0.28	0.03	2.39
HCS005	22.16	69.54	5.69	0.16	0.06	2.26
HCS006	21.73	71.40	4.78	0.12	0.05	2.02
HCS007	20.17	73.24	4.52	0.14	0.03	1.98
HCS008	14.25	78.43	4.30	0.38	0.07	2.36
HCS009	18.53	73.90	5.08	0.17	0.05	2.07
HCS0010	18.37	76.37	3.69	0.26	—	1.47
HCS0011	19.89	72.28	4.94	0.19	0.08	2.25

微量的 TiO₂、MnO 并不反映胎原料配方上意义，而更能代表某个地区或某类瓷器的特征。^[1] 龙泉窑青瓷胎中添加紫金土以提高铁含量主要是为了衬托釉色和降低烧成温度。^[2] 图二为以上三种特征元素含量的散布图。由图可以看出，南宋和元龙泉窑青瓷基本属于同一区域（除

图一 青瓷胎中 Al_2O_3 、 SiO_2 和 K_2O 含量散布图图二 青瓷胎中 TiO_2 、 MnO 和 Fe_2O_3 含量散布图

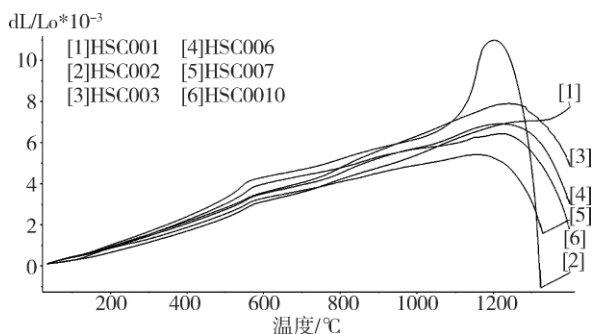
HCS004 外), 但元青瓷胎的铁、锰含量要更低一些, 使得胎质更白, 这似与元代人们崇尚白色和受景德镇白瓷影响有关。^[3] 另外, 明代两个样品 HCS008、HCS009 的特征元素也与宋元龙泉窑接近。

以上分析表明, 南宋和元龙泉窑青瓷胎的配方和原料具有相对的相似性, 这与宋元时期为龙泉窑鼎盛期, 工艺传承良好有关。两者相比, 元瓷胎铁、锰含量更低, 这与元时“尚白”的喜好和受景德镇白瓷影响有密切关系。在所测试的瓷片中, 明代青瓷胎部分样品 (如 HSC009) 以及部分元素含量与宋元龙泉窑青瓷相似, 可以推断这批瓷器中明代的瓷片与龙泉窑关系很近, 表明龙泉窑的制瓷工艺在明代得到一定的延续。而部分青瓷样品 (如 HSC0010) 与宋元龙泉窑青瓷相差甚远, 也表明明时青瓷的工艺不稳定和衰退。根据元素含量推测, 晚唐、北宋这两块瓷器残片不属于龙泉窑系。

(二) 瓷胎烧成温度分析

由于所得瓷片相当珍贵, 且部分瓷片很小, 以致于部分样品无法制作能够用于热膨胀分析的样条, 仅对 HCS001、HCS002、HCS003、HCS006、HCS007、HCS010 这 6 个样品进行了热膨胀分析 (图三)。瓷器在烧成后又重新加热, 当未达到它原来烧成温度以前所发生的长度变化应该是该瓷器的受热膨胀; 而在超过原来烧成温度后所发生的长度变化应该由该瓷器在重烧中所产生的变化引起的, 也就是原烧成中所发生变化的继续。因此, 当瓷器原来是“欠烧”时, 重新加热达到超过它的原来烧成温度就会发生收缩,

而当瓷器是“正烧”或“过烧”时, 就会发生“过烧”膨胀 (原瓷坯烧成范围较宽的, “正烧”瓷器变化较不显著)。不论是发生收缩或膨胀, 都会在瓷器的重烧胀缩曲线上出现一个“转折点”。^[4] 根据这个理论, 可以判断除 HCS001 为正烧外余均为欠烧。



图三 6 个青瓷胎的热膨胀曲线

根据以上理论, 利用 proteus Analysis 分析软件分别计算出各瓷胎的烧成温度 (表三)。南宋和元龙泉窑青瓷烧成温度在 $1150 \sim 1250^\circ\text{C}$ 之间, 烧成温度较为宽泛。我们所分析的南宋和元样品烧成温度差异达到 84.7°C , 其中的 HCS007 烧成温度仅为 1157°C , 而 HCS001 (晚唐) 的烧成温度达到了 1293°C 。南宋和元龙泉窑青瓷的这种烧制工艺与为了达到厚釉而不流釉, 避免厚釉变形有关,^[5] 郭演义、叶宏明等认为这是为了克服采用瓷石配方容易发生烧踏而采取的措施,^[6] HCS003、HCS007 这两个龙泉窑青瓷在重烧至 1350°C 左右均发生了崩塌现象印证了他们的观点 (图三)。

表三 6 个青瓷胎烧成温度及玻璃态物质软化温度

编号	HCS001	HCS002	HCS003	HCS006	HCS007	HCS0010
烧成温度 (°C)	1293. 4	1202. 7	1241. 7	1221. 2	1157. 0	1226. 2

(三) 青瓷釉的对比分析

1. 元素分析

釉是最能代表青瓷品质的部分，古人对青瓷的赞美之词也集中在釉方面。青瓷釉面的颜色与铁的含量和烧成气氛等多种因素有关系。有些青瓷因含有其他杂质，或还原气氛不充足，色调便呈现黄色或黄褐色。^[7] 我们所获得的 11 枚青瓷残片中，南宋和元龙泉窑青瓷的釉面均为纯净的青釉，其他样品釉面则为浅褐色或青褐色，色泽不纯净。元素分析来看，釉中 Al_2O_3 、 SiO_2 这两种主量元素的变幅相对胎要小些，分别为 28. 89% 和 13. 64%，而助溶剂 K_2O 、 CaO 变幅则较胎要大的多，分别为 68. 77% 和 74. 37%。助溶剂的这种变化与青瓷釉的施釉工艺和釉的玉质感都有密切的关系。

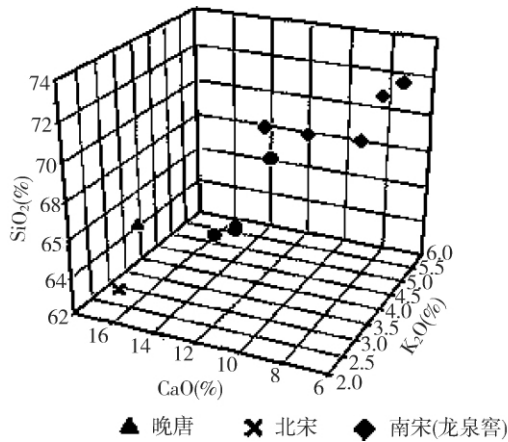
已有研究表明，龙泉窑青瓷的玉质感与釉层厚度、釉层中气泡和釉中存在的未熔融的石英残留物等因素有密切关系，^[8] K_2O 和 CaO 的含量是影响釉色泽的重要因素。^[9] 图四是釉中 SiO_2 、 K_2O 和 CaO 含量散布图，可以看出同一个时期元素比例相对稳定，不同时期则有明显的差异。南宋和元龙泉窑青瓷均属于高硅低钙高钾区，钾钙

的这种特点又以元代龙泉窑更为突出。相对南宋和元龙泉窑青瓷而言，晚唐、北宋和明代青瓷则属于低硅高钙低钾区（除 HCS009 外），这种特点以晚唐和北宋青瓷表现突出。明代青瓷在 K_2O 和 CaO 比例方面与南宋和元龙泉窑青瓷更为接近。高硅元素比例有利于釉中产生更多的 SiO_2 残留物，而高钾低钙的特点（从 RO 釉变为 RO - R_2O 釉）则增加了釉的高温黏度，从而有利于形成厚釉达到色泽柔和不透明的效果。^[10]

青瓷釉色主要是由釉中铁氧化物含量决定的，^[11] 因此釉中 Fe_2O_3 的含量是制釉工艺的主要体现之一。 TiO_2 、 MnO 的含量主要影响釉色的纯净度，^[12] 其含量也反映了制釉水平的高低。图五为釉中 Fe_2O_3 、 TiO_2 和 MnO 含量的散布图。可以看出所测试的 11 个样品出现了两个明显分裂的区域：南宋和元龙泉窑青瓷釉属于低铁、低锰、低钛区（三低），其中以南宋表现最为突出，呈色的几个元素比元代还低，因此南宋龙泉窑青瓷的釉色显得最为清幽而纯净；晚唐、北宋和明代青瓷则属于高铁、高锰、高钛（三高，HCS0010 除外），这与其釉色发褐、发黄一致。

表四 青瓷釉中主量元素的百分含量

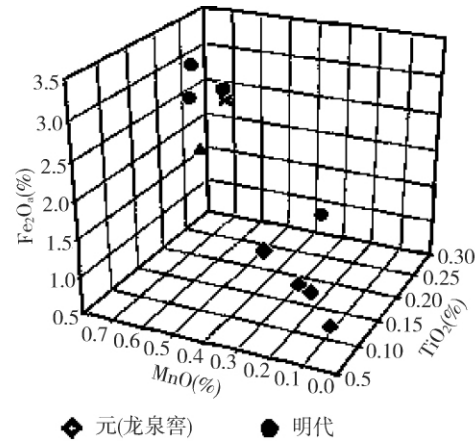
编 号	元素含量 (%)						
	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
HCS001	11. 09	66. 40	2. 65	15. 70	0. 18	0. 61	2. 17
HCS002	13. 47	62. 64	2. 62	16. 79	0. 25	0. 64	2. 52
HCS003	12. 34	69. 72	4. 64	10. 39	0. 07	0. 11	1. 32
HCS004	12. 23	71. 81	5. 73	7. 15	0. 08	0. 15	1. 33
HCS005	11. 80	70. 97	3. 75	11. 27	0. 10	0. 08	0. 71
HCS006	11. 78	71. 07	5. 64	7. 99	0. 07	0. 24	1. 74
HCS007	14. 14	69. 30	5. 03	8. 31	0. 08	0. 26	1. 67
HCS008	13. 57	65. 23	3. 75	12. 71	0. 20	0. 57	2. 93
HCS009	11. 12	69. 39	3. 77	11. 01	0. 22	0. 72	2. 62
HCS0010	14. 84	64. 71	4. 14	13. 25	0. 25	0. 31	1. 13
HCS0011	13. 32	65. 79	3. 15	12. 85	0. 20	0. 68	3. 16



图四 青瓷胎中 SiO₂、K₂O 和 CaO 含量散布图

以上分析表明，晚唐和北宋青瓷样品在胎和釉的元素组成上与南宋和元（龙泉窑青瓷）差别都较大，而明代青瓷在部分指标上与龙泉窑青瓷有相似之处，如 HCS009 在胎釉的主量元素比例（SiO₂ 和 Al₂O₃）方面和南宋和元龙泉窑青瓷相似、HCS009 在釉的着色元素（Fe₂O₃ 和 MnO）与南宋和元龙泉窑青瓷相似。表明所测试的明青瓷继承了宋元龙泉窑青瓷的制瓷工艺，这与龙泉窑青瓷在青瓷中的历史地位是相符合的。

2. 釉层厚度和气泡分析

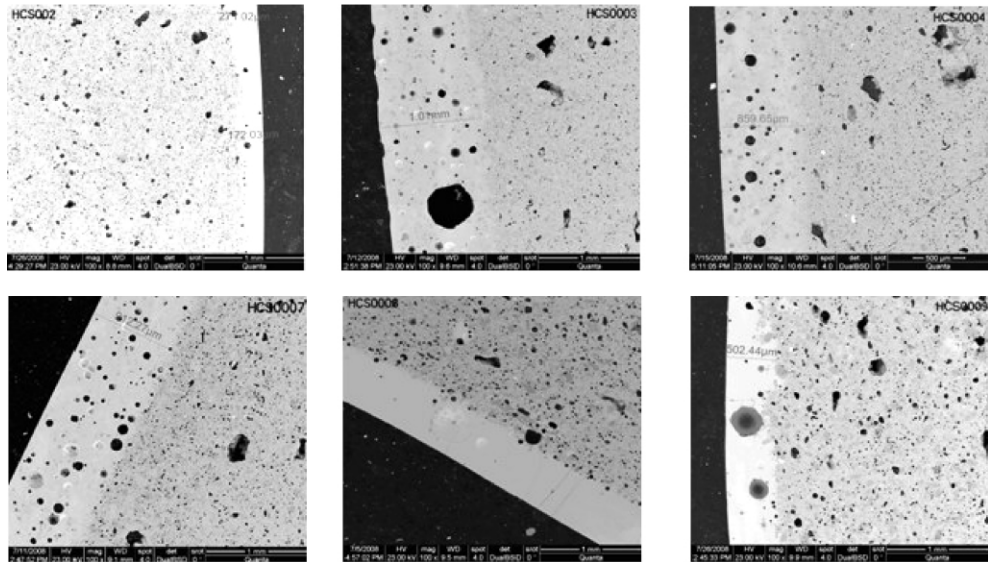


图五 青瓷胎中 TiO₂、MnO 和 Fe₂O₃ 含量散布图

利用环境扫描电镜的测距功能计算每个样品的釉层厚度（表五）。南宋和元龙泉窑青瓷的釉层厚度均在 850μm 以上，最厚达到 1120μm，远厚于晚唐和北宋青瓷，也比明代青瓷要厚 1 倍左右。其中晚唐和南宋青瓷样品釉层厚度均低于 300μm，而明代青瓷样品釉层在 400 ~ 600μm 左右。另一方面，南宋和元龙泉窑青瓷的釉层也较其他样品要均匀得多。其中北宋样品的釉层厚度范围为 170 ~ 270μm，明青瓷釉层厚度的均匀性相对北宋要好，但部分样品（如 HCS009）厚度均匀性也较差。

表五 青瓷样品釉层的平均厚度

样品编号	HCS001	HCS002	HCS003	HCS004	HCS005	HCS006
釉层厚度 (μm)	160	230	1000	859	1120	1000
样品编号	HCS007	HCS008	HCS009	HCS0010	HCS0011	
釉层厚度 (μm)	910	600	500	550	430	



图六 6个青瓷釉的扫描电镜图片

南宋、元龙泉窑青瓷釉除厚度较其他高外, 气泡特征也与其他样品不同。表现为气泡数量多, 且常伴有大气泡存在 (图六)。气泡直径范围在 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 之间, 多数在 $50 \mu\text{m}$ 左右, 可发现直径达 $400 \mu\text{m}$ 的大气泡。晚唐、北宋样品则气泡数量很少, 直径范围为 $5 \sim 100 \mu\text{m}$, 未发现大气泡存在。明代样品气泡数量稍多一些, 但相比南宋、元的龙泉窑青瓷则明显少得多, 气泡直径范围为 $5 \sim 100 \mu\text{m}$, 偶尔能找到几乎横贯整个釉层的大气泡 ($400 \mu\text{m}$ 左右)。另外, 南宋、元龙泉窑青瓷釉层中还残留较多的 SiO_2 晶体, 这些晶体分布在气泡周围和釉层内部。晚唐、北宋和明青瓷釉面则仅有微量的石英晶体存在, 且晶体很小, 不易发现。

三、结论

通过以上的研究, 可得出以下结论:

一、南宋龙泉窑青瓷和元龙泉窑青瓷胎釉的元素比例相近。区别在于元青瓷胎中铁含量更低, 而南宋青瓷釉中的着色元素 (铁、锰和钛) 更低。前者与元代“尚白”有关, 而后者与元龙泉窑开始走下坡路, 制釉工艺逐渐衰退有关。^[13] 本研究中的晚唐和北宋样品胎釉元素都与龙泉窑截然不同, 推测它们不属于龙泉窑系的瓷器。明代的 4 个瓷片中有部分指标与南宋和元龙泉窑青瓷有相似之处, 表明这几个瓷片与龙泉窑青瓷有密切关系, 在原料和烧制工艺上继承或模仿了龙泉窑青瓷, 但制作工艺上已经退步了很多。

二、青瓷釉质比胎质更受到古人的重视。胎元素比例的离散性比釉高的多, 同一时期和同一窑口胎的元素含量差异也比釉大的多。青瓷胎多数为生烧, 烧成温度一般在 $1150 \sim 1250^\circ\text{C}$ 之间, 处于鼎盛时期的南宋和元龙泉窑青瓷胎烧成温度相对较低, 且变化范围比较大 (80°C 左右), 一方面是胎料的二元配方造成的, 另一方面也说明人们对青瓷胎的重视程度不如釉, 为了得到玉质、清幽和纯净的釉色而不得不降低胎的烧成温度。我们所测试青瓷的烧成温度并不高, 其胎质不会过于致密和坚硬, 而与现代瓷器不同。

三、釉色受多种因素影响。南宋和元龙泉窑青瓷的高硅低钙高钾元素配比是釉玉质感的化学

基础, 而低铁低锰低钛则创造出釉色纯净的效果, 高 TiO_2 是难以获得粉青和梅子青釉的,^[14] 从这个方面来评价, 南宋龙泉窑青瓷釉色最佳。釉的扫描电镜结果显示, 采用多次上釉以增加釉层厚度的工艺为“三低釉”实现纯净的玉质青釉提供了可能性, 釉层厚度提高后有利于增加单位面积石英残留物的总量, 增加光线反射、折射过程, 同时厚度增加后必须通过降低着色元素来克服釉层越厚釉色越深的变化,^[15] 这就解释了南宋和元龙泉窑青瓷为何是“三低釉”。

四、青瓷在我国古代是一个庞大的体系, 烧制时间上千年, 区域遍布大半个中国, 仅龙泉窑青瓷的窑口都数百个。由于样品数量少, 因此我们所得出的结论限于这 11 枚青瓷片的特点, 不可做广泛推论。

注释:

[1] 熊樱菲等 《历代龙泉青瓷釉的初步研究》, 《文物保护与考古科学》2004 年第 2 期。

[2] 浙江省轻工业厅 《龙泉窑青瓷研究》, 第 114 ~ 123 页, 文物出版社, 1989 年。

[3] 同 [2]。

[4] 单洁等 《秦陵兵马俑矿料来源及烧结方式的初步研究》, 《核技术》2003 年第 4 期。

[5] 同 [2]。

[6] 叶宏明等 《宋代龙泉青瓷的研究》, 《陶瓷学报》1999 年第 2 期。

[7] a. 周少华 《宋代龙泉青瓷釉的再认识》, 《中国陶瓷》1999 年第 4 期; b. 李国帧、叶宏明 《龙泉青瓷釉的研究》, 《硅酸盐学报》1963 年第 1 期; c. 李家治等 《从工艺技术论越窑青瓷兴衰》, 《陶瓷学报》2002 年第 3 期。

[8] 同 [6]; a. 李家治等 《杭州凤凰山麓老虎洞窑出土瓷片的工艺研究》, 《建材学报》2004 年第 3 期; b. 叶宏明等 《宋代龙泉青瓷工艺恢复研究》, 《天津大学学报》1999 年第 1 期。

[9] 同 [1]。

[10] 周丽丽 《关于龙泉青瓷几个问题的认识》, 《文物研究》2006 年第 3 期。

[11] 同 [8] b; 赵青南、张谷兰 《青瓷釉色显色过程研究》, 《陶瓷工程》1994 年第 6 期。

[12] 同 [6]、[7] a; 冯向前等 《河北三大白瓷名窑精细白瓷的 SRXRF 无损分析及界定标准的初步研究》, 《核技术》2000 年第 10 期。

[13] 同 [2], 第 29 页。

[14] 同 [8] b。

[15] 同 [8] b。