中国景德镇历代官窑青花瓷的断代研究*

吴 隽 李家治 邓泽群

(中国科学院上海硅酸盐研究所古陶瓷实验室，上海 200050)

王昌燧

(中国科学技术大学科技史与科技考古系，合肥 230026)

摘要 采用了无损的 EDXRF-能量色散 X 荧光测试方法，结合最新的考古发掘，对包括元、明和清代的官窑青花瓷进行了系统的主次及微量元素的测试工作，并选择适当的多元统计方法-对应分析方法，研究了景德镇历代官窑青花瓷由于原料、配方以及工艺变化而产生的不同历史阶段其元素组成模式的变化规律，初步建立了一个景德镇历代官窑青花瓷元素组成模式变化的时间模型.

关键词 能量色散 X 荧光分析 官窑青花瓷 对应分析

青花瓷是以钴料在生坯上绘画，上釉一次烧成后呈现白底蓝色彩饰的釉下彩瓷器，具有中国传统水墨画的效果. 青花瓷可以说是中国陶瓷发展史上影响最大、成就最高的陶瓷品种之一. 现有的考古资料表明，我国青花瓷的起源最早可追溯到唐代，至元代青花瓷已开始在景德镇大量生产. 由于景德镇青花瓷所体现出的极高艺术价值和工艺水平，元代官府开始在景德镇设立“浮梁磁局”，正式标志着景德镇官窑瓷器烧造历史的开始，景德镇一跃成为世界上最先进的瓷器产地. 如果说以前景德镇官窑瓷的来源还仅限于“官搭”、“官监”及“官选”等方式，至明代由于宫廷需求的增加和陶瓷制造业自身的要求，明朝廷更在景德镇珠山设立了御窑厂，使中国官窑青花瓷的生产逐渐进入了一个鼎盛时期[1]. 随着景德镇窑的崛起，青花瓷的影响已波及到全国各地，明代开始已成为瓷器生产的主流品种. 郑和下西洋以后，青花瓷大量外销，几乎遍及亚、非、欧和美各洲[2]，其独特魅力为世人所珍爱. 由于青花瓷特殊的地位和影响，青花瓷的研究，尤其

2003-10-30 收稿, 2004-02-18 收修改稿

* 中国科学院知识创新工程方向性项目资助(批准号: KJCX-No4)

是历代官窑青花瓷的断代研究，基于不同年代官窑青花瓷经济价值的巨大差异，除了自身较高的学术研究价值外，实际的经济应用价值都使其一直成为人们关注的焦点，但官窑青花瓷研究样本的稀缺、珍贵以及分析手段的局限性(主要是测试对样品的破坏)严重阻碍了研究工作的开展和深入. 近年来随着景德镇官窑御窑厂的逐步发掘，出土了一批精美的历代景德镇官窑青花瓷残片标本，而无损测试在古陶瓷科技研究中的应用也已日益成熟，给我们提供了一个系统研究的良机. 结合多年的相关研究积累，在本文中我们对景德镇历代官窑青花瓷的元素组成模式特征和形成机理进行了系统的研究和探索.

1　试验

在古陶瓷组成的无损测试方法中，EDXRF-能量色散 X 荧光法是一种比较实用的方法. 其特点是无损、动态范围宽、快速、适用于各种形态的样品，可以进行钠(Z11)至铀(Z92)的多元素的同时分析. 测定的浓度范围可以从 10^{-6} 级至 100%，制样要求低，甚至不必制样就可以直接测定. 本实验采用的是 Philips DX-95 能量色散仪、钼靶和硅锂探测器. 使用了束径为 50 mm^2 的准直器以尽可能避免由样品表面形状的不规则所带来的误差，尤其是为了确保无损测试的准确性和可比性，经过 2 年的研制，针对古陶瓷的元素和物相组成特点，我们采用传统陶瓷的烧制工艺研制了一套古陶瓷无损测试的 13 个专用系列标准参考物质，并用该仪器随带的软件 Delta-Ⅰ建立了各元素的标准曲线. 曲线计算的有关方程如下:

$$C_i = KI_i[1+\sum(S_jI_j)]+P+\sum(B_jI_j),$$

其中，C_i 和 I_i 分别是元素 i 的含量和强度，I_j 是元素 j 的激发强度，S 和 B 是元素 j 的基体和本底的影响因子($j\neq i$). K 和 P 是常数.

将待分析样品置于酒精溶液中作超声清洗后测试，测试时间为 600 s，对元素 Na~Zn，工作电压及电流为 18 kV 和 500 μA，而元素 Pb-Zr 的工作电压及电流则为 50kV 和 45 μA. 本实验共新测试了 158 个景德镇历代官窑青花瓷样本.

2　讨论和分析

2.1　景德镇历代官窑青花瓷的组成时代特征和模式

根据此次测试分析的结果，结合我们以前的相关工作积累，尤其是元官窑青花瓷研究数据积累，我们选择了对应分析方法进行数据处理. 在多元统计分析中，对应分析是主因子分析方法上的继承和发展，除了尽可能用最少的几个综合因子F_1, F_2和F_3等($F_i = x_1^iA+x_2^iB+\cdots$，其中$A$, B,…是元素含量; x_1^i, x_2^i ,…是通过相应程序计算得到的正负加权因子)去提取研究对象的绝大部分信息外，它不仅可反映样品点间的关系，即邻近样品点具有相似的性质而属同一类，而且可反映出变量(元素)和样品间的关系，即同类型的样品点将被邻近的变量所表征[3].

对样品胎釉的主、次量及微量元素组成分别施行对应分析. 大部分计算分析采用了三维因子载荷图以改进二维因子载荷图信息量不足的问题, 确保因子方差的累计贡献均达到 80%以上. 图 1~3 分别为各阶段景德镇官窑青花瓷主、次量及微量元素组成分析中有代表性的对应分析结果图.

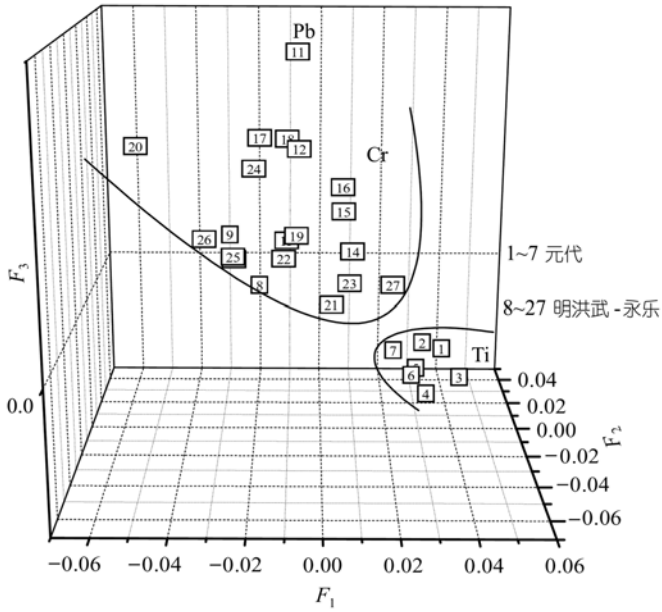

图 1 元代至明代永乐期间样品胎的元素组成三维因子载荷图

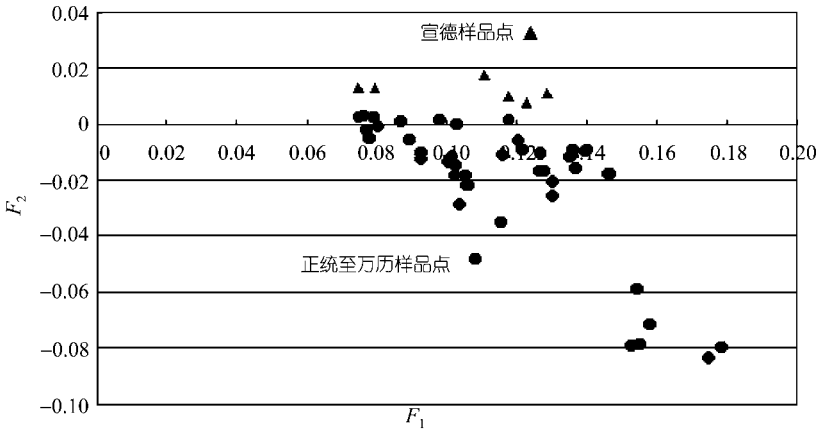

图 2 明代宣德至万历期间样品釉的元素组成二维因子载荷图

按照历代官窑青花瓷在不同时期组成模式的变化特点, 在其差异性可以保证结果应用的可靠性和预报性的前提下, 历代官窑青花瓷拟分为 3 个大阶段和 7

个小阶段. 如图 4 所示. 其中, 第 1 和 2 个阶段的划分与宣德前后进口青花料和国产青花料的改变相关[4]. 由于明宣德时期景德镇官窑青花瓷开始使用国产青花料, 其组成明显不同于进口青花料, 青花料中某些特征元素的比值产生了明显的差异, 如图 5 所示, 宣德前样本的Mn∶Fe比值都小于 0.1, 而宣德后都在 0.3 以上. 我们对历代官窑青花瓷青花料作了进一步的显微结构分析, 根据对青花料中所析出晶体的电子衍射分析结果, 宣德前样品所用青花料中析出的是铁的氧化

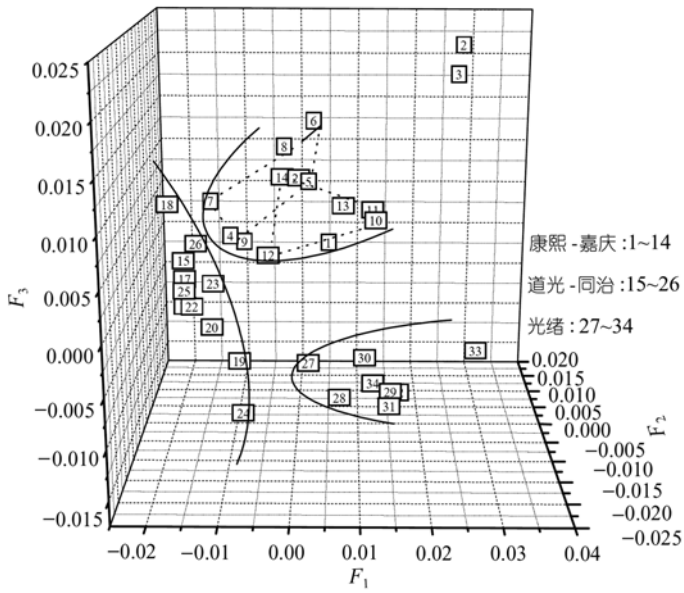

图 3　清代样品胎的元素组成三维因子载荷图

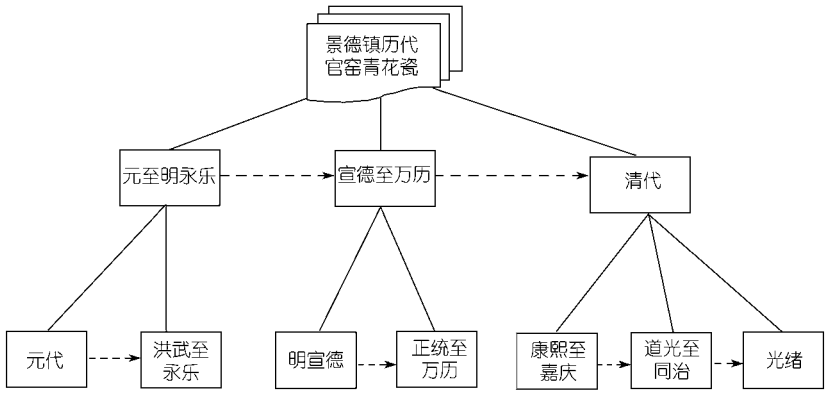

图 4　历代官窑青花瓷组成模式的阶段性变化图

物晶体，而宣德以后样品析出的则主要是锰及铁氧化物晶体. 图 6(a)和(b)分别是具有代表性的明宣德前后样品青花料中所析出的不同类型的晶体，这种差异性无疑也是宣德前后样品青花料组成变化的反映.

第 2 和 3 个阶段的划分与清代官窑青花瓷胎配方中高岭土用量的明显增加相关. 如图 7 所示，由于清代官窑青花瓷胎配方中含高铝的高岭土用量明显增加，其样品中的 Si∶Al 值明显低于元、明代样品.

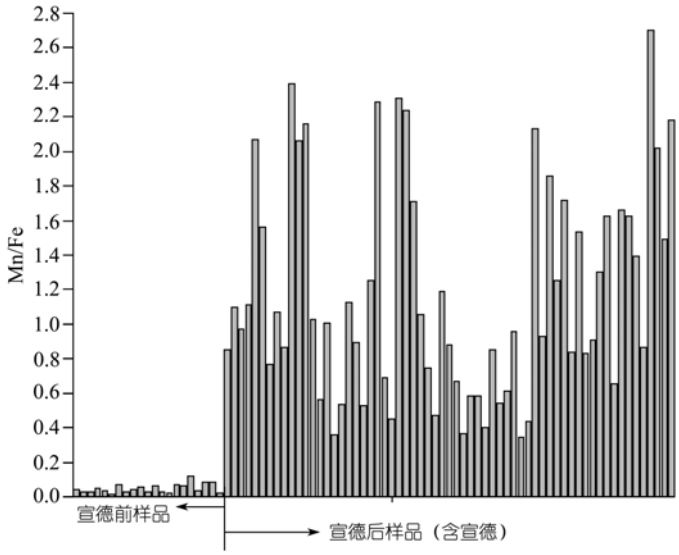

图 5 明代宣德前后景德镇官窑青花瓷青花料中的特征元素比值图

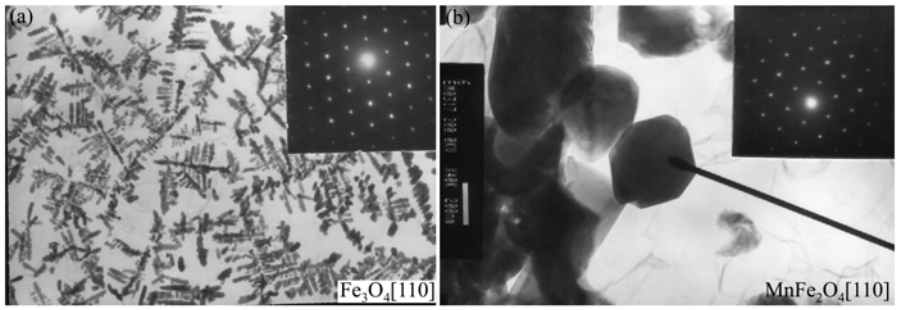

图 6 明洪武样品青花料显微结构图(a)和明宣德样品青花料显微结构图(b)

在第 1 个阶段元代至明永乐期间，依据其胎中微量元素组成我们可以把该期间的样本进一步细化为 2 个阶段，即元代和明洪武至永乐，见图 1. 由图 1 可以看到，元代和明初期样品有明显的分界线，Pb 和 Cr 在明洪武至永乐样品范围内，而元代样品被 Ti 所表征，根据对应分析原理，即说明元代样品胎中 Ti 含量较高，而 Pb 和 Cr 含量较低.

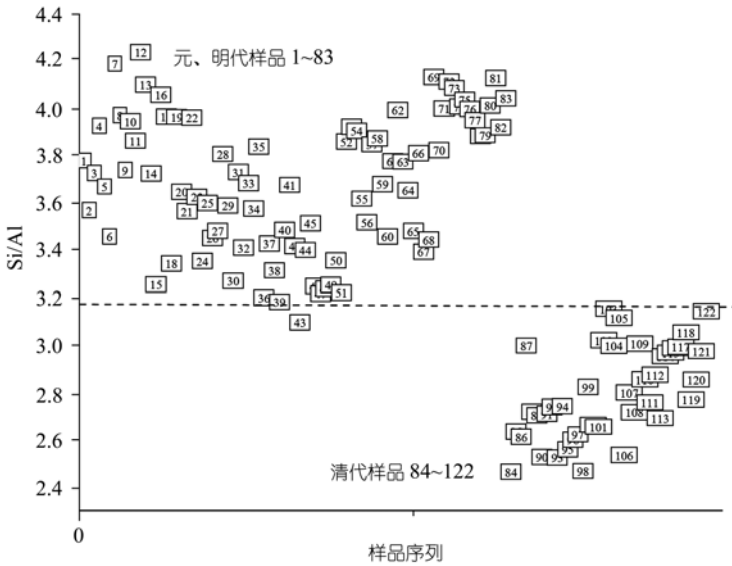

图 7　历代官窑青花瓷胎中硅铝比值图

在第 2 个阶段明宣德至万历期间, 其釉的元素组成模式也存在明显的分界线, 可以进一步细化为明宣德和明正统至万历 2 个阶段, 见图 2.

在第 3 个阶段清代, 根据现在所掌握的数据分析结果, 共可以划分为 3 个子类, 即清康熙至嘉庆、道光至同治和光绪. 见图 3. 其中, 相对其他各时期样品, 光绪样品的差异性最大. 在第 1 子类中, 尽管乾隆和嘉庆样品存在部分交叉和重叠现象, 但总体上还是能各聚一小类.

2.2　景德镇历代官窑青花瓷特定时期不同化学组成模式存在的原因和背景

2.2.1　制瓷配方的变化

景德镇瓷器的胎釉配方并不是一成不变的, 如景德镇瓷胎从早期的瓷石一元配方到后期的瓷石加高岭二元配方就是一个明显的佐证. 就瓷胎而言, 元代以后景德镇青花瓷已经在胎料配方中逐步加入高岭土. 由于在瓷石中掺以含高铝的高岭土, 能使得瓷胎中的玻璃相相对减少, 莫来石含量增加, 瓷器的变形、强度以及热稳定性也随之得到改善. 因而随着陶瓷烧制技术的进步以及器型的变化(胎体的大小、厚薄等), 为了使制品的烧成范围增宽, 减少变形, 保证制品的成品率, 高岭的用量逐渐增高. 到了清康熙时期, 高岭土的用量已显著提高, 达到了 40%, Al_2O_3 含量已超过了 26%, 其烧成温度已由初期的 1150℃左右提高到 1300℃以上. 此外, 因为瓷石是石质原料, 采掘困难且需经长时间的粉碎才能使用, 而高岭土为土质原料, 只需要淘洗即可使用. 随着土质原料的引进和增加, 瓷器制作的成本也会相应降低[5].

就瓷釉而言，景德镇瓷釉历来是用釉果，即风化较浅的瓷石掺以釉灰配成，釉中的 CaO 含量主要来自釉灰，而 K_2O 和 Na_2O 的含量则主要来自釉果. 同样，随着不同时期的审美情趣、烧制工艺的不同以及与瓷胎相匹配，釉果和釉灰的比例也有所变化. 如在元代，由于釉灰用量较多，瓷釉配方中 CaO∶(K_2O+Na_2O)比值较大(~1.32)，而明洪武年间瓷釉中 CaO∶(K_2O+Na_2O)比值则低得多(~0.84). 釉灰用量比元代减少[6].

2.2.2 原料来源的不同

由于景德镇制瓷历史长、规模大加之许多瓷土矿床较小，因此景德镇青花瓷的原料来源相当复杂. 所用瓷石按产地有浮梁窑里、三保蓬、东流、寿溪坞；波阳陈湾、焦源坞；乐平礼林里；余干黄金埠、梅港；余江流源和安徽祁门横路头等区. 高岭则多用高岭、李黄及大洲等地的所谓麻仓、明砂及星子高岭. 各地所产原料化学和矿物组成差异不容忽视. 见表 1 和表 2[7,8]. 除了主次量元素的组成差异外，由于各类矿物对某些痕量元素的选择性吸收，微量元素组成模式的差异也就在所难免.

表 1 部分典型瓷石的化学组成(质量分数)

名称	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	TiO_2	MnO_2	烧失
祁门瓷石	73.05	15.61	1.82	0.34	3.75	0.58	0.56	0.09	0.02	3.87
三宝蓬瓷石	73.7	15.34	0.7	0.16	4.13	3.79	0.70	–	0.04	1.13
南港瓷石	76.12	14.97	1.45	–	2.77	0.42	0.76	–	0.06	3.71

表 2 部分典型瓷石的矿物组成(质量分数)

名称	石英	云母类	长石类	高岭石	碳酸盐
祁门瓷石	52	26	21	–	微量
三宝蓬瓷石	49	30	21	–	微量
南港瓷石	62	25	–	10	微量

此外，即使是同一矿床其上下层位也可能存在差异，就景德镇所用瓷石为例，据考证景德镇南河和小南河一带的古瓷石矿床可分为“蚀变”与“风化”两种类型[9]:

(Ⅰ) 蚀变型瓷石矿床可分两个层位:

(ⅰ) 接近地表的上层，三氧化二铝的含量一般高达 18~19%，钾和钠氧化物的总量一般低于 3%. 由于铝氧含量较高，在 1200℃左右烧成不易变形，故景德镇称它为“高温(或硬质)瓷石”.

(ⅱ) 下层瓷石的铝氧含量为 15~17%，钾钠氧化物含量一般为 4~6%，莫氏硬度 5.5~6 度，掺入高岭土为理想的制胎原料.

(Ⅱ) 风化型瓷石矿床可分 3 层:

(ⅰ) 第 1 层为半松散之岩石，铝氧以及钾钠物质含量与蚀变型上层矿石相近.

(ⅱ) 第 2 层与蚀变型下层相近.

(ⅲ) 第 3 层的铝氧仅 13~15%，钾钠氧化物高达 5~7%，硬度为莫氏 6~7 度，焙烧时容易变形，当地称为“低温(软质)瓷石.”

因此，不同的矿料来源甚至是同一矿床的不同层位，其化学组成的差异都是不可忽视的.

2.2.3　原料加工的影响

原料的处理和精制也将对制品的最终化学组成产生影响. 在景德镇青花瓷的原料加工过程中，淘洗是必不可少的一环，目的是一方面尽可能去掉影响成型、烧制的粗颗粒，提高可塑性和活性，另一方面提高原料中Al_2O_3的含量. 同时淘洗也会使TiO_2，Fe_2O_3和MnO_2等着色杂质以及碱金属氧化物含量产生变化，见表 3[10]. 淘洗是利用沉降的漂洗法进行的，淘洗后留下的粗颗粒部分称为“ 渣滓 ”，不同的矿物其“ 渣滓 ”也不尽相同，但基本上是石英及白云母等. 由于不同时期陶工们对淘洗的认识及淘洗的程度不尽相同，必然会对原料的组成产生不同的影响.

表 3　明砂高岭和祁门瓷石淘洗前后的化学组成变化

名称	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	TiO_2	MnO_2	烧失
明砂高岭(淘洗前)	49.65	33.82	0.33	0.23	2.70	1.03	1.13	0.05	0.33	10.84
明砂高岭(淘洗后)	47.69	36.01	0.40	0.25	2.51	0.95	0.99	0.04	0.14	11.12
祁门瓷石(淘洗前)	73.05	15.61	1.82	0.34	3.75	0.58	0.56	0.09	0.02	3.87
祁门瓷石(淘洗后)	69.93	17.65	2.11	0.4	4.61	0.54	0.66	0.07	0.01	4.31

综上所述，在历代景德镇青花瓷制作和发展过程中，在特定的阶段由于制瓷配方、原料的来源和精制等方面的变化和进步，都将在不同程度上反映在该时期制品胎釉的元素化学组成上，从而形成了不同特征的元素组成模式. 除了这些自然的制作工艺中的技术进步以及原料使用造成的旧矿源的枯竭和新矿源的发掘外，因为社会动荡，尤其是朝代更替中的战乱所造成的陶工流失、重招以及瓷土矿的废弃和再选等，同样也是非常重要的影响因素. 这里需要特别强调的是，我们通常所说的断代分析中的代，实际上是按照其不同的化学组成模式的变化规律来划分的，和自然王朝的划分不尽相同，也不可能完全一致.

3　结论

景德镇官窑青花瓷的断代研究工作是古陶瓷研究中一个非常典型和富有挑战性的课题，无论从学术价值还是社会经济价值上看，都具有重要意义，具有良好的应用前景和实用价值. 综合现阶段的研究结果和多年的工作积累，历代官窑

青花瓷的断代可以说已经取得了阶段性成果. 根据历代官窑青花瓷制作的发展过程, 在特定的阶段, 由于制瓷配方、原料的来源和精制等方面的变化和进步等, 反映在该时期制品胎、釉以及青花料的元素组成上, 就形成了各阶段不同特征的元素组成模式. 在保证结果实际应用的可靠性和预报性的前提下, 景德镇历代官窑青花瓷元素组成模式变化的时间模型已初步建立, 可以划分为 3 个大阶段和 7 个小阶段. 在时间模型建立的完整性和细化上比以往有了较大的突破, 为能真正满足于实际鉴定的要求迈出了关键的一步.

致谢 在本文的写作过程中, 香港城市大学的梁宝鎏博士给予了大力的支持和帮助, 在此表示衷心感谢.

参 考 文 献

1 柳新园. 景德镇出土明初官窑瓷器. 台北: 鸿禧美术馆, 1996. 11
2 中国硅酸盐学会主编. 中国陶瓷史. 北京: 文物出版社, 1997. 411
3 罗宏杰. 中国古陶瓷与多元统计分析. 北京: 中国轻工业出版社, 1997. 142
4 李家治, 张志刚, 邓泽群, 等. 景德镇元代及明初官窑青花瓷的工艺研究, 景德镇出土明初官窑瓷器. 台湾: 鸿禧美术馆, 1996. 55
5 李家治. 中国科学技术史 —— 陶瓷卷. 北京: 科学出版社, 1998. 382
6 吴 隽, 李家治. 景德镇历代青花瓷胎釉化学组成的多元统计分析. 陶瓷学报, 1997, 3: 130
7 周 仁, 郭演仪, 李家治. 中国古陶瓷论文集 —— 景德镇制瓷原料的研究. 北京: 文物出版社, 1982. 309~ 311
8 西北轻工业学院等编. 陶瓷工艺学. 北京: 轻工业出版社, 1983. 52
9 柳新园, 白 琨. 高岭土史考 —— 兼论瓷石、高岭与景德镇十至十九世纪制瓷业. 中国陶瓷, 1982, 7: 141
10 周 仁, 郭演仪, 李家治. 中国古陶瓷论文集 —— 景德镇制瓷原料的研究. 北京: 文物出版社, 1982. 308