第 48 卷第 12 期
2020 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 12
December，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200330

五代耀州窑与北宋汝窑及南宋官窑青瓷釉的对比

施 佩[1]，王 芬[1]，罗宏杰[1,2]，张 彪[1]，朱建锋[1]，王 甜[1]，杨海波[1]

(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院，陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室，西安 710021；
2. 上海大学，文化遗产保护基础科学研究院，上海 20044)

摘 要：对比分析了五代耀州窑、北宋汝窑和南宋官窑青瓷釉的化学组成、玻璃相的分子结构、显微结构以及铁元素的化学状态等，并总结其色彩异化与地域特色形成的本质原因。结果表明：五代耀州窑青瓷釉含有相对较高的 K_2O 和 CaO 含量，有利于绿蓝发色和釉层中气泡的长大与排出，故釉色泛青且釉面透明度和光泽度高。北宋汝窑青瓷釉含有相对较高的 Fe_2O_3 和 P_2O_5 含量，正是由于 P^{5+}对 Fe^{3+}的反极化作用，增强了釉面的蓝色调。同时，釉层中密集的气泡、析晶和分相结构不仅提高了釉面的乳浊度，并形成了蛋白石效果。南宋官窑青瓷釉的基础釉组成与汝窑青瓷釉相近，显微结构也相似，但由于其 SiO_2 含量高，促使釉熔体在非均相成核阶段气泡聚集体的形成，进一步提高了乳浊度，并有利于釉面玉质感的形成。此外，烧成温度、埋藏土壤 pH 值以及制釉原料中铁元素存在形式的差异，也会影响青瓷釉的外观，同时也是地域特色形成的原因。

关键词：青瓷釉；五代耀州窑；北宋汝窑；南宋官窑
中图分类号：TB3216　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)12–1935–09
网络出版时间：2020–10–13



Comparative Study on Celadon Glazes of Five Dynasty Yaozhou Kiln, Northern Song Dynasty Ru Kiln and Southern Song Dynasty Guan Kiln

SHI Pei[1], *WANG Fen*[1], *LUO Hongjie*[1,2], *ZHANG Biao*[1], *ZHU Jianfeng*[1], *WANG Tian*[1], *YANG Haibo*[1]
(1. Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;
2. Research Institute of Cultural Relics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The chemical composition, phase, microstructure and chemical state of iron element of the celadon glazes from the Five dynasty Yaozhou kiln, Northern Song dynasty Ru kiln and Southern Song dynasty Guan kiln, ancient China, were compared and analyzed, and the essential reasons for the color difference and the formation of regional characteristic were summarized. The results indicate that the celadon glaze of the Five dynasty Yaozhou kiln contains relatively high contents of K_2O and CaO, which is beneficial to the formation of green-blue color and the growth and discharge of bubbles in the glaze layer. As a result, the glaze is green-blue with high transparency and glossiness. The celadon glaze of the Northern Song dynasty Ru kiln contains relatively high contents of Fe_2O_3 and P_2O_5. This is precisely because of the anti-polarization effect of P^{5+} on Fe^{3+} that the blue tone of glaze is enhanced. Also, the dense bubbles, crystals and phase separation structures in the glaze increase the opacity and form the opal effect of the Ru glaze. The base glaze composition of Southern Song dynasty Guan kiln celadon is similar to that of the Ru kiln, and their microstructures are also similar. However, a higher SiO_2 content promotes the formation of bubble aggregations in the heterogeneous nucleation stage of glaze, which further improves the opacity and is conducive to the formation of the texture properties of jade. In addition, the differences of firing temperature, pH value of buried soil and existence form of iron in the raw material also affect the appearance of celadon glazes and form the regional features.

Keywords: celadon glaze; Five dynasty Yaozhou kiln; Northern Song dynasty Ru kiln; Southern Song dynasty Guan kiln

收稿日期：2020–05–09。　修订日期：2020–06–04。
基金项目：国家自然科学基金(51972201)；国家重点研发计划(2019YFC1520300)；陕西省重点研发计划(2017TSCXL-GY-08-05)。
第一作者：施 佩(1990—)，女，博士，讲师。
通信作者：王 芬(1959—)，女，博士，教授；
杨海波(1980—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–05–09.　**Revised date:** 2020–06–04.
First author: SHI Pei (1990–), female, Ph.D., Lecturer.
E-mail: shipei7121@163.com
Correspondent authors: WANG Fen (1959–), female, Ph.D., Professor;
YANG Haibo (1980–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: wangf@sust.edu.cn;
yanghaibo@sust.edu.cn

瓷器是中国的伟大发明，青瓷则是中国瓷器的起源。自商代中期至明、清两代，青瓷工艺水平发展迅速，名窑涌现。各地青瓷虽均以铁的氧化物着色，还原焰烧成，呈色却各有千秋。五代耀州窑天青瓷具有“青如天，明如镜、薄如纸、声如磬”等特征与神韵，与史载“柴窑”特点最为相符[1]。汝之特色来自于玛瑙为釉，穷其工而成其色。南宋叶寘《坦斋笔衡》载：“本朝以定州白瓷器有芒，不堪用，遂命汝州造青窑器，故河北、唐、邓、耀州悉有之、汝窑为魁。”，更是彰显了汝窑无可比拟的优势[2]。南宋官窑，继承了越窑的工艺传统，吸收了北方诸名窑特别是汝窑的形制与工艺，创烧出具备薄胎厚釉、紫口铁足等特征的裂纹釉，釉色以粉青为上，另具特色[3]。为了解析各窑口青瓷釉面效果差异性的本质，研究者对其做了深入探究。

关于烧成技术对釉色的影响，过去的观点以南方为龙窑，烟道长而深，不易氧化，釉色偏青蓝；北方为馒头窑，烟窗低而烟道短，釉色偏青绿。另有，南方以柴为薪火焰长，北方烧煤火焰短，而且还原烧成技术也不相同[4]。然而，同有北方窑炉与烧成技术的汝窑天青，即驳正了此观点的偏颇。关于原料组成上，张斌等[5]指出，北宋汝官窑青瓷釉中 CaO 和 Al_2O_3 的含量较汝民窑高，这为釉层中形成较多钙长石微晶簇和较厚釉层提供了物理化学基础。南宋官窑青瓷是在北宋汝官窑青瓷的基础上继承和发展起来的，故两者的化学组成相近。但是，南宋官窑青瓷釉中 Fe_2O_3 的含量仅是汝窑的一半，其釉色更为清雅。此外，胎体中 SiO_2 的含量较低，釉面易于龟裂，造就了南宋官窑独特的艺术特征[3, 6]。关于微观结构与釉色关系的研究，近年来有所突破。虽然，人们早已认识到，青瓷釉的呈色，主要取决于着色元素铁在釉中最终的还原平衡，即 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的占比[7–9]，但也认识到微观结构中非均质微粒(微纳米级晶体、气泡、未熔物以及纳米级分相结构)对入射光线散射、衍射等作用的影响[10–11]，并把这种影响用瑞利散射或非晶光子结构带隙的作用来解释，指出汝官窑青瓷釉层中瑞利散射结构色的作用或非晶光子结构正是天青色乳光的物理起源[12–13]。

基于以上分析发现，有关五代耀州窑、北宋汝窑和南宋官窑青瓷釉的呈色，以单线研究为多，而且主要集中在或分析其化学色或是结构色方面。本研究通过对五代耀州窑、北宋汝窑和南宋官窑青瓷釉进行对比分析，总结不同时期、不同窑口青瓷釉的组成与结构特点，并分析各自色彩异化与地域特色形成的本质原因。揭示瓷釉艺术外观背后隐藏的科学规律，为各窑口青瓷的工艺研究、断源断代、复仿制研究以及系列颜色青瓷釉的开发提供依据。

1 实验

1.1 样品介绍

青瓷标本的来源及特征介绍如表 1 所示，样品的待测面均为釉面。

表 1 五代耀州窑、北宋汝窑和南宋官窑青瓷标本的来源及特征介绍

Table 1 Introduction to the sources and characteristics of celadon samples from Five dynasty Yaozhou kiln, Northern Song dynasty Ru kiln and Southern Song dynasty Guan kiln

Sample No.	Kiln, unearthed place, provider	Introduction
Y1	Y	White body, bright and transparent glaze surface, full of cracks, green-blue glaze
Y2	Y	White-gray body, translucent and matte glaze surface, sky-green glaze
Y3	Y	White with slight gray body, bright and transparent glaze surface, light sky-green glaze
Y4	Y	White body, fine and smooth glaze surface, green-yellow glaze
R1	R	Gray-white body, matte glaze surface, fine cracks, sky-blue glaze
R2	R	Gray-white body, bright and fine glaze surface, full of cracks, sky-blue glaze
R3	R	White-gray body, bright glaze surface, green-yellow glaze
R4	R	White-gray body, bright and fine glaze surface, sparse cracks, sky-green glaze
G1	G	Beige body, bright glaze surface, sparse cracks, gray-green glaze
G2	G	Black-gray body, smooth and elegant glaze surface, sky-green glaze
G3	G	Beige body, fine and smooth glaze surface, ice cracks, pink-green glaze
G4	G	Beige body, matte glaze surface, sparse cracks, green-yellow glaze
G5	G	Beige body, bright glaze surface, sparse cracks, green-yellow glaze
G6	G	Gray-white body, matte glaze surface, green-yellow glaze

Y: Five dynasty Yaozhou kiln, West street in Xi'an, Chai Kiln Culture Museum in Xi'an; R: Northern Song dynasty Ru kiln, Ru kiln site in Qingliangsi, Palace Museum; G: Southern Song dynasty Guan kiln, Guan kiln site in Jiaotanxia, Zhejiang University.

1.2 样品表征

首先，用 X-Rite Ci7800 型分光光度计对青瓷釉进行颜色测试，测试条件：测量孔径 6 mm，测量时间 3 s。用 XGT-7200V 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)

分析青瓷釉的化学组成，测试条件：Rh 靶，管电压 50 kV，管电流 1 mA，测量时间 300 s。用 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪对青瓷釉中的物相进行分析，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 100 mA。用 Renishaw-invia 型显微共焦激光拉曼光谱仪(Raman)研究青瓷釉中玻璃相的分子结构，测试条件：激光波长 532 nm，激光能量 3.35 mW。然后，以浓度为 1%(体积分数)的 HF 腐蚀样品 10 s，后在蒸馏水中超声清洗 30 min，干燥。用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)和能量色散 X 射线谱仪(EDS)检测青瓷釉的微观结构和元素组成，加速电压 15 kV。最后，用 Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计研究釉面呈色与铁元素化学状态之间的关系，带宽 1 nm。

2　结果与讨论

2.1　典型窑口青瓷釉的呈色及组成

图 1 和表 2 分别为五代耀州窑、北宋汝窑和南宋官窑青瓷釉的颜色分布图及色度值。由图 1a 可见，五代耀州窑青瓷釉的明度值分布集中且较高，皆在 65~70 之间，而北宋汝窑和南宋官窑青瓷釉的明度值则相对分散且较低。由图 1b 可见，五代耀州

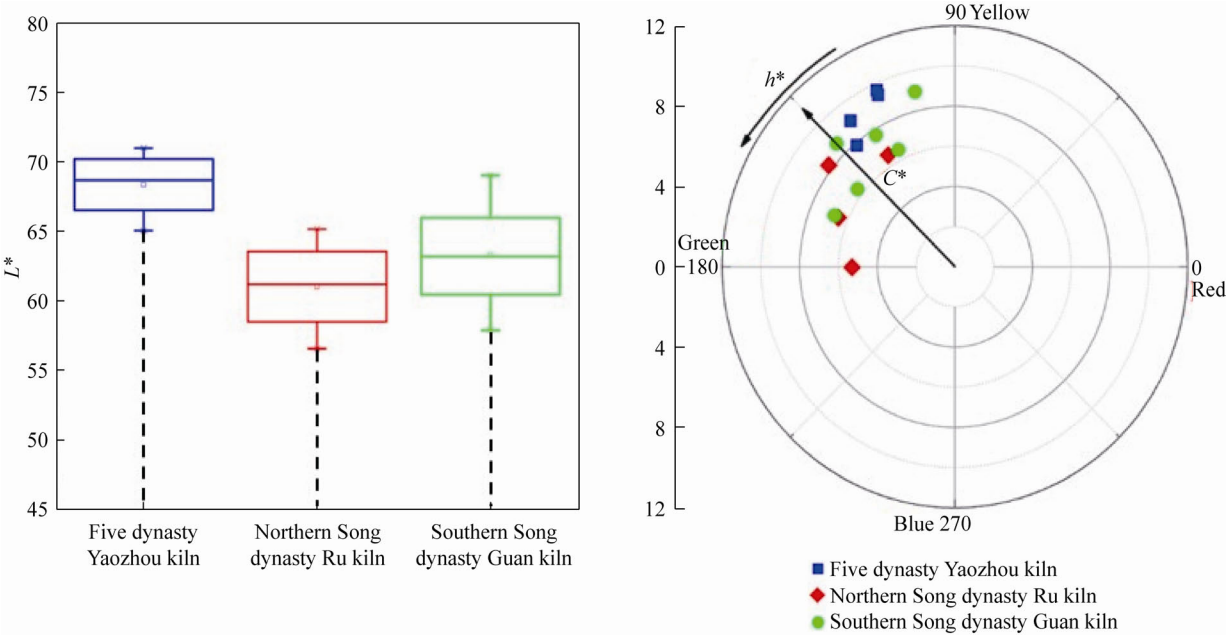


图 1　古青瓷标本中釉面的明度值 L^*和 C^*、h^*值分布图

Fig. 1　Distribution maps of L^* (lightness) and C^* (color saturation), h^* (hue) of glaze surfaces in the ancient celadon samples

表 2　古青瓷标本中釉面的色度值

Table 2　Colorimetric values of glaze surfaces in the ancient celadon samples

Sample No.	L^*	C^*	h^*
Y1	69.39	9.02	126.53
Y2	67.98	7.86	129.93
Y3	65.06	9.42	114.81
Y4	70.99	9.66	114.62
R1	56.56	6.48	157.90
R2	61.95	5.30	180.30
R3	60.39	6.53	121.71
R4	65.17	8.23	142.14
G1	57.89	6.50	116.47
G2	61.67	6.33	142.44
G3	69.00	6.71	157.69
G4	65.98	8.64	134.88
G5	64.72	7.71	121.82
G6	60.46	8.95	103.23

窑样品的釉色均位于黄绿区域内，靠近黄色轴，饱和度较高，视觉效果偏黄；北宋汝窑样品的釉色位于黄绿蓝区域内，饱和度较低，视觉效果青偏蓝；南宋官窑样品的釉色均位于黄绿区域内，靠近绿色轴，饱和度居中，视觉效果偏青。明度、色相、饱和度主要与瓷釉的化学组成、微观结构及过渡金属离子的含量等密切相关。

表 3 为五代耀州窑、北宋汝窑和南宋官窑青瓷釉的化学组成。由表 3 可见，五代耀州窑青瓷釉含有相对较高的 K_2O 和 CaO 含量。高含量的 K_2O 有利于绿蓝发色，CaO 则在釉中起熔剂的作用，可以提高釉熔体的流动性和釉面的光泽度，故其釉色泛青，釉面透明度和光泽度高[1]。北宋汝窑青瓷釉含有相对较高的 Fe_2O_3 和 P_2O_5 含量。P_2O_5 不仅可以促

表 3 古青瓷标本中釉面的化学组成

Table 3 Chemical compositions of glaze surfaces for the ancient celadon samples *w*/%

Sample No.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	MnO_2
Y1	72.06	12.36	0.30	0.11	9.56	1.53	3.58	0.30	0.17	0.03
Y2	68.42	12.98	1.58	0.12	10.99	1.39	4.09	0.20	0.18	0.05
Y3	67.64	11.72	1.28	0.34	13.43	1.28	3.70	0.34	0.23	0.04
Y4	70.10	12.52	1.60	0.07	10.18	1.60	3.63	0.07	0.18	0.05
R1	70.65	14.08	1.54	0.16	8.26	1.97	2.58	0.02	0.63	0.11
R2	71.63	14.79	1.48	0.13	6.52	2.00	2.44	0.37	0.52	0.12
R3	74.35	12.27	1.87	0.18	7.59	0.93	1.90	0.35	0.39	0.17
R4	75.24	11.56	1.20	0.11	8.24	1.09	1.82	0.10	0.52	0.12
G1	75.70	12.83	0.66	0.10	7.04	1.02	2.04	0.07	0.33	0.21
G2	75.89	12.57	0.75	0.07	6.25	0.18	3.27	0.80	0.16	0.06
G3	77.33	11.48	0.75	0.02	6.18	0.53	2.88	0.44	0.29	0.10
G4	72.87	13.16	0.84	0.13	8.67	1.64	2.07	0.07	0.29	0.26
G5	73.11	12.28	0.94	0.18	9.74	0.73	1.88	0.68	0.21	0.25
G6	72.45	14.06	1.16	0.16	8.82	0.72	1.90	0.07	0.37	0.29

w—Mass fraction.

进分相结构的普遍形成，导致铁元素的偏聚，加深汝瓷釉色，还可以通过 P^{5+}对 Fe^{3+}的的反极化作用，促进 Fe^{2+}的生成，有助于釉色偏蓝[14]。南宋官窑青瓷釉的基础釉组成与汝窑相近，而 SiO_2 含量较高，TiO_2 与 Fe_2O_3 含量较低，釉色较汝窑青瓷釉浅。比较所有样品的釉面效果，选择样品 Y2、样品 Y3、样品 R2、样品 R4、样品 G2 和样品 G3 做进一步的分析，样品照片如图 2 所示。

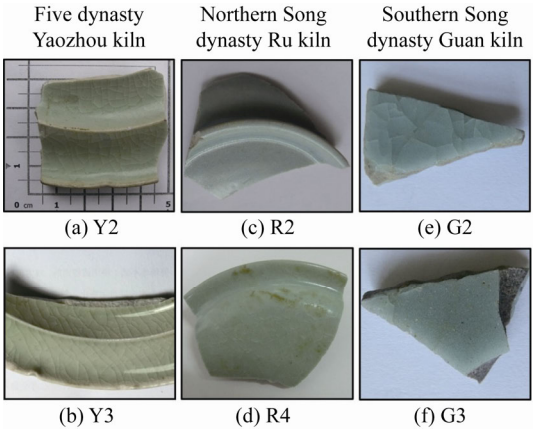


图 2 五代耀州窑、北宋汝窑和南宋官窑青瓷标本

Fig. 2 Celadon shards of Five dynasty Yaozhou kiln, Northern Song dynasty Ru kiln and Southern Song dynasty Guan kiln

2.2 化学组成对青瓷釉结构及烧成温度的影响

图 3 为所选样品釉面的 XRD 谱。由图 3 可以看出，所有样品在 15°~35°之间均存在明显的馒头峰。除此之外，还存在一些晶态的衍射峰，衍射峰的强度按照五代耀州窑、北宋汝窑、南宋官窑的顺序依次减弱，表明五代耀州窑青瓷釉的结晶性最强，北宋汝窑次之，南宋官窑最弱。陶瓷釉的结晶性主要由化学组成决定，由于五代耀州窑青瓷釉中含有相对较高的 CaO 含量，故其有利于钙长石晶体的析出。北宋汝窑和南宋官窑青瓷釉的基础釉组成相近，所以所含物相种类相同，而含量略有差异，这可能与烧成温度的不同有关。

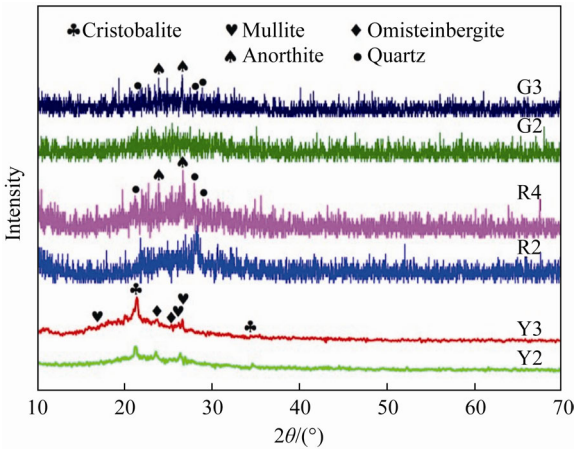


图 3 样品表面的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns on glaze surfaces of samples

图 4 为样品釉面的 Raman 光谱。由图 4 可以看出，所有样品在 483.6 和 1 031.4 cm^{-1} 处均存在 2 个明显的 Raman 峰，前者对应[SiO_4]四面体中 Si—O 键的弯曲振动，后者则为[SiO_4]四面体中 Si—O 键的伸缩振动。Phillippe 等[15]研究得出，这 2 个峰的面积比($Ip=A_{500}/A_{1000}$)与玻璃的聚合度($\sum[1/2Na_2O+1/2K_2O+CaO]/\sum[1/2Al_2O_3+SiO_2]$的摩尔比)成正比，

而聚合度作为釉烧熔融温度的一个重要结构参数，能够反映玻璃的熔融温度。因此，可以通过对比不同样品 Raman 光谱的 *I*p 值，间接判断陶瓷釉的烧成温度，*I*p 值越大，烧成温度越高。对所有样品[SiO_4]四面体中 Si—O 键的弯曲振动峰和伸缩振动峰进行 Gaussian 拟合，并计算其对应的 *I*p 值，结果如图 5 所示。对比发现，样品 Y2 和样品 Y3 的 *I*p 值明显大于其它样品，且样品 R2、样品 R4 与样品 G2、样品 G3 相近，表明五代耀州窑青瓷的烧成温度相对较高，而北宋汝窑和南宋官窑青瓷的烧成温度相近且较低。

除此之外，汝窑青瓷釉在 3 395.0、3 604.7 cm^{-1} 和 3 850.0 cm^{-1} 处也存在 Raman 峰，其为 Si—OH 键中—OH 的伸缩振动所致[16−17]。由于古陶瓷埋藏于地下数年，瓷釉中的玻璃相受到土壤中水分及土壤本身的腐蚀，形成了 Si—OH 键。玻璃的腐蚀与材料孔隙和结构、腐蚀介质关系密切。五代耀州窑青瓷的烧成温度相对较高，釉面致密，难于腐蚀。北宋汝窑与南宋官窑青瓷的烧成温度均较低，釉面疏松，较易腐蚀。此外，清凉寺汝官窑遗址位于河南宝丰县大营镇清凉寺村内及村南台地，此地土壤为褐土，由中性到微碱性，碳酸钙含量高[18]；南宋郊坛下官窑遗址位于杭州乌龟山，土壤以红壤为主，呈酸性[19]。由于碱性环境可加快腐蚀过程，故汝窑青瓷釉表面易于形成 Si—OH 键。

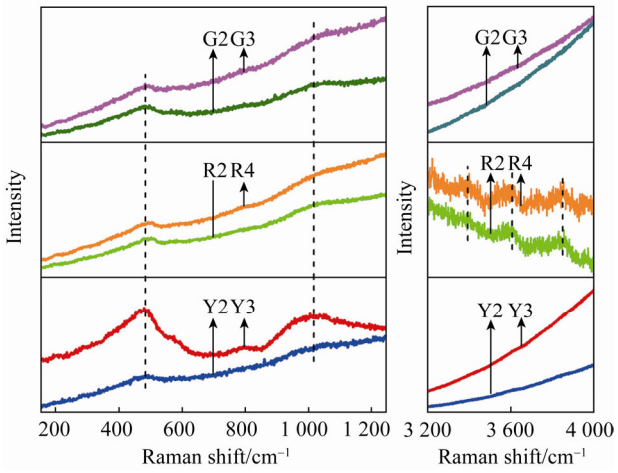
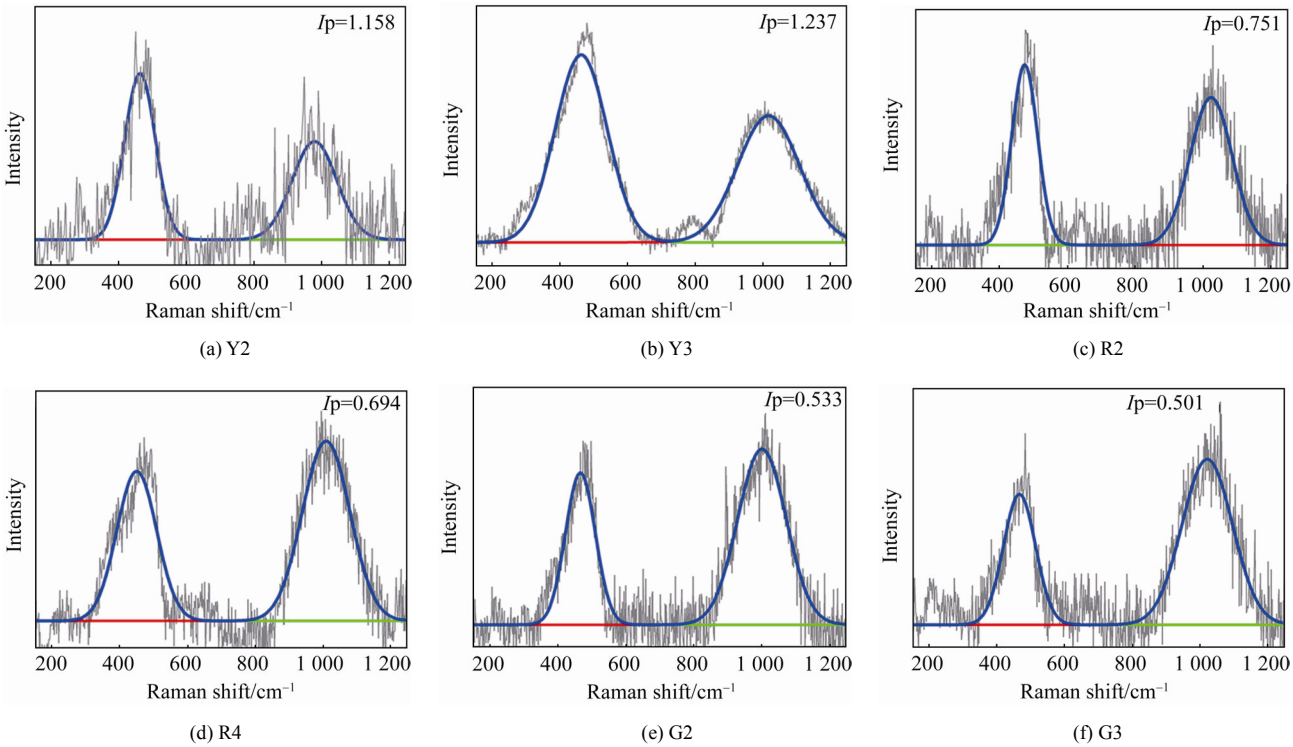


图 4　样品表面的 Raman 光谱

Fig. 4　Raman spectra on glaze surfaces of samples



(a) Y2　(b) Y3　(c) R2

(d) R4　(e) G2　(f) G3

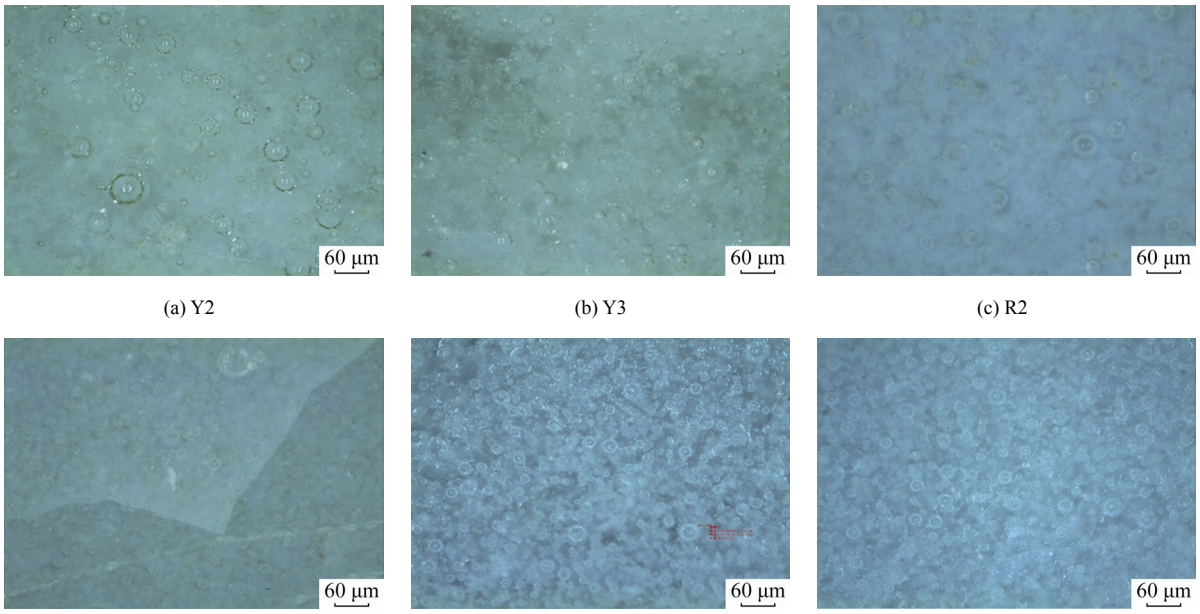
图 5　样品的拟合 Raman 光谱

Fig. 5　Fitting Raman spectra of samples

样品表面的光学照片如图 6 所示。比较发现，五代耀州窑青瓷釉的气泡最为明显，密度低且尺寸大，故釉面光洁明亮；北宋汝窑青瓷釉中气泡的密度和尺寸居中；南宋官窑青瓷釉的气泡密度最高且尺寸小，所以釉面的乳浊度高。釉熔体中溶解气体的过饱和度愈大，这种气体在气泡中的分压愈低，

则气体就愈容易从熔体进入气泡。气泡体积增大后，其上升速度加快，能够迅速地漂浮于釉面。根据气泡尺寸和密度的不同，推断五代耀州窑青瓷釉的过饱和度最高，北宋汝窑次之，南宋官窑最低。釉熔体的过饱和度与黏度成反比，化学组成中碱金属和碱土金属的含量越高或烧成温度越高，熔体黏度越小，则过饱和度越高[20]。

图 7 为五代耀州窑、北宋汝窑和南宋官窑样品腐蚀釉面的 SEM 照片。由图 7 可以看出，所有样品中均存在一些晶体。除此之外，南宋官窑青瓷釉的表面还分布一些类气泡结构。由于非均相成核，即在熔化过程中，石英颗粒附近的过饱和熔体析出气体，而不断产生新的气泡。过饱和析出的气体可以形成新的气泡，也可能扩散到已存在的气泡中，从

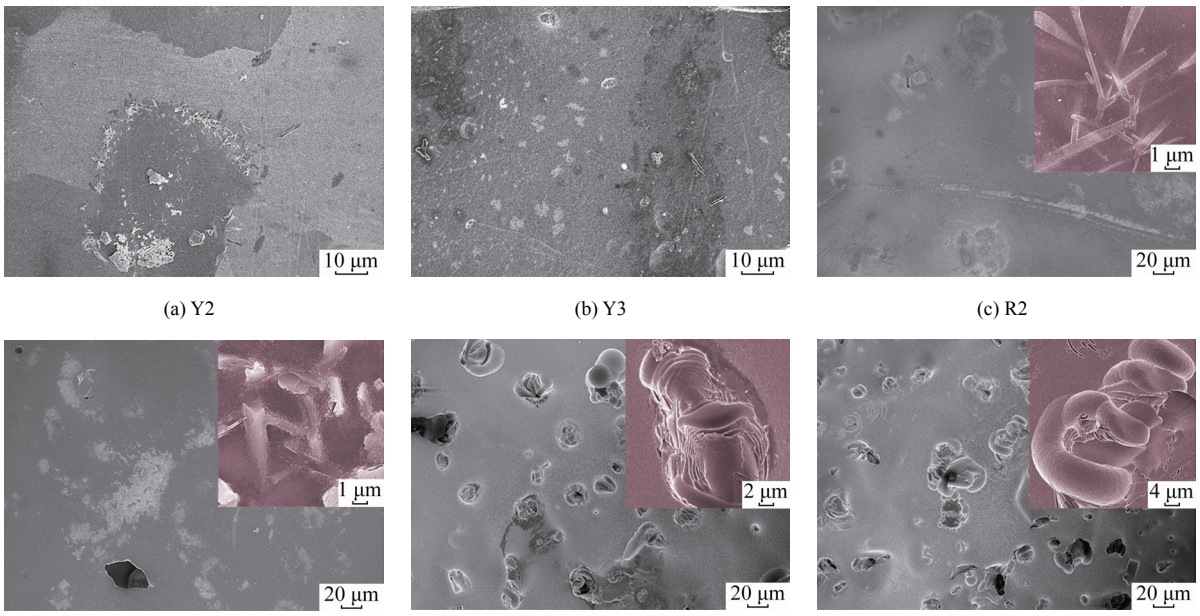


(a) Y2 (b) Y3 (c) R2

(d) R4 (e) G2 (f) G3

图 6 样品表面的光学照片

Fig. 6 Optical images on glaze surfaces of samples



(a) Y2 (b) Y3 (c) R2

(d) R4 (e) G2 (f) G3

图 7 样品腐蚀表面的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of etched glaze surfaces of samples

而表现出气泡团聚在石英晶体的周围[20]。因此，类气泡结构的形成与瓷釉化学组成的关系密切，增加 SiO_2 含量有利于该结构的形成。由于南宋官窑青釉中 SiO_2 的含量最高，从而促进了类气泡结构的形成，提高了釉面的乳浊度。

图 8 为样品腐蚀釉面中玻璃相区的 SEM 照片。由图 8 可以看出，所有样品中均含有液–液分相结构，但分相液滴的尺寸不同。五代耀州窑青瓷釉中分相液滴的尺寸最大，而北宋汝窑和南宋官窑青瓷釉的分相液滴密度高且尺寸小。Yasumoli 等[21]分析了不同 Al_2O_3 加入量对 $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ 三元玻璃系统中分相结构的影响，研究得出，随着 Al_2O_3 含量的增加，分相液滴的尺寸变小，从微纳尺寸到纳米尺寸，这是由于 Al_2O_3 的引入提高了富钙相和富硅相的互溶能力。对比五代耀州窑、北宋汝窑和南宋官窑青瓷釉中 Al_2O_3 的含量和对应的分相液滴尺寸，两者的变化规律一致，进一步验证了 Yasumoli 的实验结果。此外，应用成核–生长理论分析，分相液滴的成核和生长与瓷釉的化学组成和烧成制度密切相关，提高 SiO_2 和 Al_2O_3 的摩尔比和 P_2O_5 的含量可

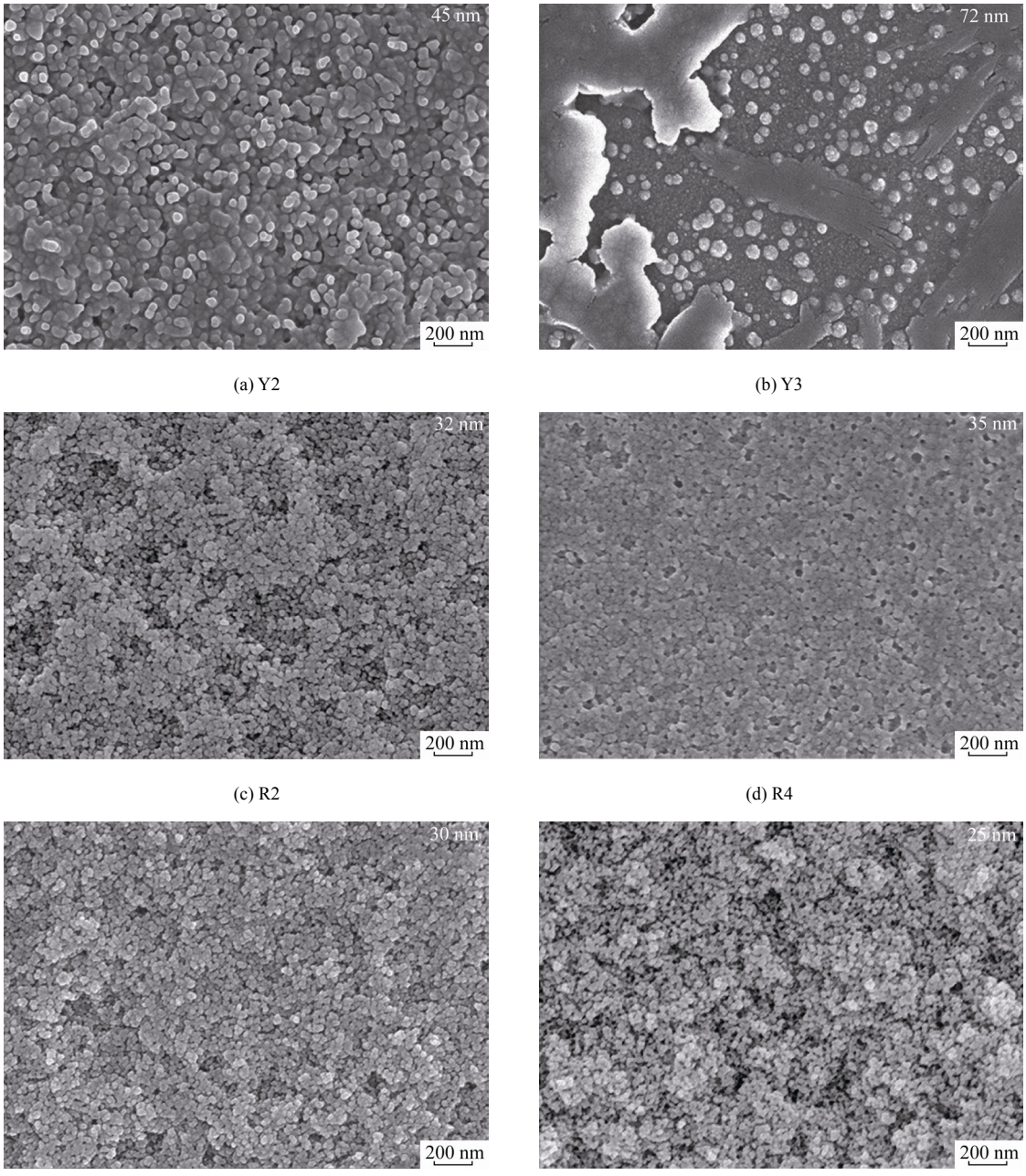


图 8　样品中非晶区域的 SEM 照片

Fig. 8　SEM photographs of samples in amorphous regions

以促进分相液滴的成核[22]；提高碱金属和碱土金属氧化物的含量以及延长中火保温时间(800~1 100 ℃)可以促进分相液滴的长大[20]。五代耀州窑青瓷釉中 K_2O 和 CaO 的含量相对较高，有利于分相液滴的长大，而北宋汝窑和南宋官窑青瓷釉中 SiO_2/Al_2O_3 的摩尔比和 P_2O_5 的含量较高，有利于分相液滴的成核。由于 3 个窑口的青瓷釉中分相液滴的平均尺寸均小于 106 nm，故形成的非晶光子结构色较弱，但分相液滴的散射作用增添了瓷釉的乳浊效果[14]。

2.3　制釉原料与釉色的关系

图 9 为样品表面的紫外-可见-近红外吸收光谱图。由图 9 可见，所有样品均在 225~380、840、1 050 nm 和 1 910 nm 处存在明显的吸收带。其中，225~380 nm 处的吸收由 Fe^{3+}的电荷转移和特征吸收引起的；840 nm 处的吸收对应 Fe^{3+}—O—Fe^{2+}的特征吸收；1 050 nm 和 1 910 nm 处的吸收则对应 Fe^{2+}的特征吸收[9, 23]。对比发现，样品中 Fe^{3+}的吸收峰强度相近，而 Fe^{3+}—O—Fe^{2+}与 Fe^{2+}的吸收峰强度相差较大，按照从高到低样品 R2、样品 R4、样品 G3、样品 G2、样品 Y2、样品 Y3 的顺序排列，与釉面蓝色调的深浅不完全一致，说明 3 个窑口青瓷釉的呈色主要由铁元素产生的化学色决定。

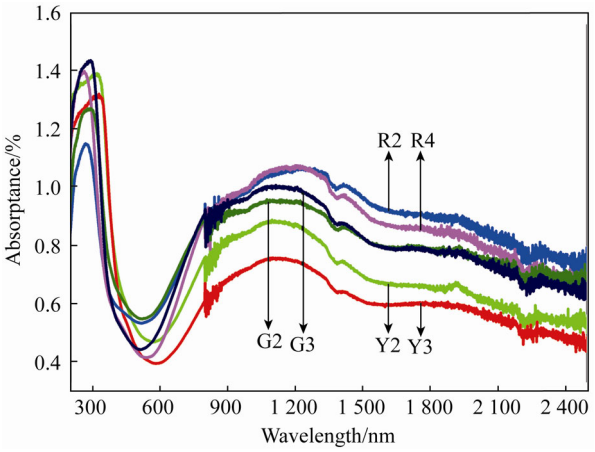


图 9　样品的紫外-可见-近红外吸收光谱

Fig. 9　UV-vis-NIR absorption spectra of samples

青瓷釉中铁离子的氧化还原平衡不仅由烧成温度、气氛和基础釉配方决定，而且与釉用原料中铁元素的存在形式有关[8]。图 10 为不同窑口青瓷釉原料的 XRD 谱。从图 10 可以看出，五代耀州窑青瓷釉以富平釉石和黄土作为制釉原料[24]，其中主要含有石英、方解石以及少量的高岭石，仅通过黏土矿物中铁的杂质矿物提供铁元素，其难于还原。北宋汝窑青瓷釉以青石头和红石头作为釉用原料[25]，主要矿物有石英、方解石、蒙脱石、3T 型多硅白云母以及少量的高岭石，通过 3T 型多硅白云母($(K,Na)(Al,Mg,Fe)_2(Si_{3.1}Al_{0.9})O_{10}(OH)_2$)和少量黏土矿物中铁的杂质矿物提供铁元素[26]。由于 3T 型多硅白云母属于熔剂矿物，易于熔融，故其中的铁元素易于还原。南宋官窑青瓷釉以紫金土作为釉用原料，主要矿物为石英，还含有少量的 3T 型多硅白云母、高岭石、赤铁矿，并通过 3T 型多硅白云母、赤铁矿和黏土矿物中铁的杂质矿物提供铁元素，其中的铁元素较易还原[27]。因此，釉用原料的不同也是导致不同时期、不同窑口青瓷釉色差异性的原因，同时也形成了其独有的地域特色。

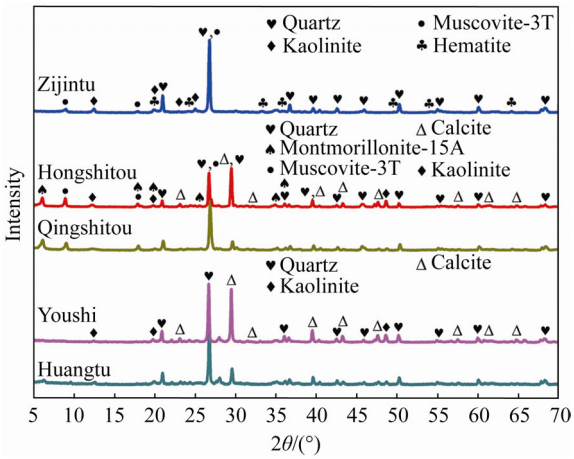


图 10　不同窑口青瓷釉原料的 XRD 谱

Fig. 10　XRD patterns of raw materials for celadon glazes from different kilns

3　结论

1) 五代耀州窑青瓷釉含有相对较高的 K_2O 和 CaO 含量，故其釉色青绿，釉面透明度和光泽度高；北宋汝窑青瓷釉含有相对较高的 Fe_2O_3 和 P_2O_5 含量，P_2O_5 促进汝瓷釉的分相，导致铁元素的偏聚，加深汝瓷釉的青蓝色调；南宋官窑青瓷釉的基础釉组成与汝窑相近，而 SiO_2 含量较高，TiO_2 和 Fe_2O_3 含量较低，釉色较汝窑青瓷釉浅。

2) 五代耀州窑青瓷的烧成温度高，釉中气泡密度低且尺寸大，故釉面光洁明亮；北宋汝窑青瓷釉中气泡的密度和尺寸居中，微晶乳浊为主；南宋官窑青瓷釉的气泡密度最高、尺寸小，且气泡聚集体分布在表面，所以釉面的乳浊度最高。此外，密布的分相结构对自然光散射作用产生的乳浊效果增添了瓷釉温润、柔和之美。

3) 釉用原料的不同导致了五代耀州窑、北宋汝窑和南宋官窑青瓷釉中铁元素存在形式的不同，致使其还原的难易程度也不同，从而导致了釉色的差异性，同时也形成了其独有的地域特色。

参考文献:

[1] 王芬, 施佩, 罗宏杰, 等. 五代耀州窑天青瓷的研究[J]. 文物保护与考古科学, 2018, 30(5): 15–23.
WANG Fen, SHI Pei, LOU Hongjie, et al. Sci Conserv Archaeol (in Chinese), 2018, 30(5): 15–23.

[2] 王团乐. 试析汝窑的性质及相关问题[J]. 中原文物, 2005(4): 76–81.
WANG Tuanle. Cult Relics Central Plains (in Chinese), 2005(4): 76–81.

[3] WOOD N, LI H. A study of the techniques used to make Laohudong Guan ware in China in the southern Song dynasty[J]. Archaeometry, 2015, 57(4): 617–635.

[4] ZHU T Q, HUANG H, WANG H M, et al. Comparison of celadon from the Yaozhou and Xicun kilns in the Northern Song Dynasty of China by X-ray fluorescence and microscopy[J]. J Archaeol Sci, 2011, 38(11): 3134–3140.

[5] ZHANG B, CHENG H S, ZHAO W J, et al. PIXE analysis of Chinese Ru celadon made in the 11-12th centuries[J]. X-ray Spectrom, 2006, 35(1): 27–32.

[6] LI H, DING Y Z, LV C L, et al. A supplement to the non-destructive analysis of Guan wares from the Palace Museum (Beijing) collection, based on their body compositions[J]. Archaeometry, 2015, 57: 90–109.

[7] HOU J Y, PRADELL T, LI Y, et al. Jun ware glazes: Chemistry, nanostructure and optical properties[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(12): 4290–4302.

[8] WANG F, YANG C A, ZHU J F, et al. Effect of iron oxide and phase separation on the color of blue Jun ware glaze[J]. J Nanosci Nanotechno, 2015, 15(9): 7363–7366.

[9] 陈福, 武丽华, 赵恩录. 颜色玻璃概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

[10] 李伟东, 李家治, 邓泽群, 等. 杭州凤凰山麓老虎洞窑出土瓷片的显微结构[J]. 建筑材料学报, 2004, 7(3): 245–251.
LI Weidong, LI Jiazhi, DENG Zequn, et al. J Build Mater (in Chinese), 2004, 7(3): 245–251.

[11] LI W D, LI J Z, DENG Z Q, et al. Study on Ru ware glaze of the Northern Song dynasty: One of the earliest crystalline-phase separated glazes in ancient China[J]. Ceram Int, 2005, 31(3): 487–494.

[12] 殷海玮. 结构色成色机理与制备方法研究[D]. 上海: 复旦大学, 2008.
YIN Haiwei. Study on the coloring mechanism and preparation method of structural color (in Chinese, dissertation). Shanghai: Fudan University, 2008.

[13] SHI P, WANG F, ZHU J F, et al. Amorphous photonic crystals and structural colors in the phase separation glaze[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 2228–2233.

[14] 施佩, 王芬, 赵广民, 等. 磷酸钙含量对青瓷釉色的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(12): 1775–1781.
SHI Pei, WANG Fen, ZHAO Guangmin, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(12): 1775–1781.

[15] PHILIPPE C, OVE P. Non-destructive determination of the structure and composition of glazes by Raman spectroscopy[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(2): 390–395.

[16] 卢保奇, 亓利剑, 夏义本. 四川软玉猫眼的谱学综合鉴定[J]. 上海地质, 2008(3): 57–60.
LU Baoqi, QI Lijian, XIA Yiben. Shanghai Geol (in Chinese), 2008(3): 57–60.

[17] LI G Z, JI H M, LV C, et al. Aging study on the modern imitation glaze and ancient glaze of the Ming and Qing dynasties based on FTIR decomposition spectra[J]. J Non-Cryst Solids, 2019, 505: 102–108.

[18] 杨锋. 河南省土壤数据库的构建及其应用研究[D]. 河南农业大学, 2008.
YANG Feng. Study on building and application of Henan province soil database (in Chinese, dissertation). Henan Agricultural University, 2008.

[19] 马庆旭, 王峻, 曹小闯, 等. 土壤 pH 对玉米与微生物竞争吸收氨基酸的影响[J]. 应用生态学报, 2017, 28(7): 2277–2284.
MA Qingxu, WANG Jun, CAO Xiaochuang, et al. Chin J Appl Ecol (in Chinese), 2017, 28(7): 2277–2284.

[20] 赵彦钊, 殷海荣. 玻璃工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[21] YASUMORI A. Preparation of functional glasses and glass ceramics using stable immiscibility[J]. J Ceram Soc Jpn, 2013, 121(6): 47–479.

[22] 王芬, 罗宏杰, 李强, 等. 分相呈色陶瓷釉的特性及呈色机理[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(2): 181–186.
WANG Fen, LUO Hongjie, LI Qiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(2): 181–186.

[23] 张超武. 玻璃中铁着色的结构分析及配位场理论探讨[J]. 玻璃与搪瓷, 2004, 32(6): 38–42.
ZHANG Chaowu. Glass Enamel (in Chinese), 2004, 32(6): 38–42.

[24] 申静怡, Julian Henderson. 不同时期耀州窑青瓷制釉原料探讨[J]. 西部考古, 2018(1): 232–241.
SHEN Jingyi, JULIAN Henderson. Western Archaeol (in Chinese), 2018(1): 232–241.

[25] 丁银忠, 李合, 孙新民, 等. 清凉寺汝官窑青瓷釉料的科技探讨[J]. 中国文物科学研究, 2017(4): 54–62.
DING Yinzhong, LI He, SUN Xinmin, et al. China Cult Herit Sci Res (in Chinese), 2017(4): 54–62.

[26] 李映琴. 略阳地区泥盆纪地层中 3T 型多硅白云母的成因机理及找矿意义[J]. 陕西地质, 1991, 9(2): 69–75.
LI Yingqin. Geol Shaanxi (in Chinese), 1991, 9(2): 69–75.

[27] 叶国珍, 叶佳星. 南宋官窑制瓷科学研究[J]. 中国陶瓷工业, 2015, 22(6): 1–14.
YE Guozhen, YE Jiaxing. China Ceram Indus (in Chinese), 2015, 22(6): 1–14.