

辽代绿琉璃瓦残块的分析研究

孙 凤^{1,2}, 王若苏¹, 许惠攀¹, 刘 成^{1,2}, 黄凤升¹

1. 西北大学文化遗产学院, 陕西 西安 710069

2. 文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710069

摘 要 琉璃瓦作为古代高等级的建筑材料, 从北魏时期就在宫殿、皇家寺庙上开始应用, 辽宋时期除了应用在皇室建筑上, 并且开始在陵园建筑上使用琉璃瓦。现存的明清时期琉璃瓦普遍存在釉层大量脱落的情况, 但研究的这件辽代的绿琉璃瓦残块上, 虽然釉层极薄、冰裂纹遍布、表面发白, 釉层却整体保存十分完好, 几乎没有明显起翘脱落, 且具有很好的强度。采用超景深显微观察、扫描电镜能谱分析和 X 射线衍射分析, 结合文献资料, 对辽宁北镇医巫闾山辽代帝陵遗址中的新立遗址出土绿琉璃瓦残块进行胎、釉的成分分析, 研究其烧造工艺, 并对其保存现状和釉层保存完好的原因进行深入探讨。结果表明该绿琉璃瓦胎体原料为优质瓷土加上少量小颗粒砂石, 其晶相有石英、 α -方石英、硅线石、刚玉, 是瓷土作胎的较早范例, 为我国使用瓷土烧制琉璃瓦的早期历史和工艺发展提供了佐证。绿色釉层属于 $PbO-SiO_2-Al_2O_3$ 基础釉体系, 以 Cu 为呈色元素, Pb 含量低于明清琉璃瓦, 其成分中 ZnO 的缺失可能是釉面青绿色深浅不一、光泽度较低的原因。绿釉几乎无剥离, 胎釉结合强度很好, 是由于低铅薄釉降低了热膨胀系数、缓解了应力, 胎釉热膨胀系数相配, 表层浅裂缝不易联通内部与外界环境。加之其使用和保存环境都较为干燥, 降低了水的影响, 几乎没出现吸湿膨胀和冰冻膨胀。该工作可为相似文物样品的研究、辽代建筑琉璃构件工艺的研究和琉璃文物的病害和保存提供参考。

关键词 医巫闾山辽代帝陵遗址; 新立遗址; 绿琉璃瓦; 工艺研究

中图分类号: K878.8

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)12-3839-05

引 言

琉璃瓦是采用优质粘土高温($\geq 1000^\circ\text{C}$)烧制, 表面有低温铅釉的屋顶构件。釉层降低了瓦的吸水率, 增加了琉璃瓦屋面的防水性能。琉璃瓦在古代是高等级的建筑材料, 是色彩等级在建筑上的体现。据考古发掘^[1-2], 琉璃瓦从北魏时期就在宫殿、皇家寺庙上开始应用; 经历朝历代的发展, 辽宋时琉璃瓦进一步发展和成熟, 南宋《营造法式》首先详叙琉璃瓦制造和使用, 北辽的琉璃技术相当发达, 除了应用在皇室建筑上, 并且开始在陵园建筑上使用琉璃瓦^[3]; 琉璃瓦烧造技术在明清时期臻于成熟。辽宁北镇医巫闾山辽代帝陵中的新立遗址是一座四合院式建筑基址, 证明为帝陵玄宫前的祭殿, 遗址出土大量高级建筑材料如花斑石、绿琉璃瓦件^[4], 本文所研究绿琉璃瓦残块即其中之一。

现存的大量明清时期琉璃瓦件, 都有着轻重不一的病

害, 如表面腐蚀、龟裂, 釉层开裂、起翘脱落等, 其中釉层开裂脱落病害严重影响了琉璃瓦的外观和保存^[5]。但是在这件辽代的绿琉璃瓦残块上, 虽然釉层极薄、冰裂纹遍布、表面发白, 釉层却整体保存十分完好, 几乎没有明显起翘脱落, 且具有很好的强度, 这是一个值得探讨的现象。

本文以辽代琉璃瓦残块为研究对象, 通过对其进行超景深显微观察、扫描电镜能谱分析和 X 射线衍射分析, 研究其胎、釉的成分和烧造工艺, 判断其保存现状和釉层保存完好的原因, 为相似文物样品的研究、辽代建筑琉璃构件工艺的研究和琉璃文物的保存提供参考。

1 实验部分

1.1 样品

实验样品为辽宁北镇医巫闾山辽代帝陵中的新立遗址发掘工地收集的一块琉璃瓦残件, 整体呈长方形, 边角略残

收稿日期: 2019-06-05, 修订日期: 2019-10-05

基金项目: 教育部人文社会科学研究青年基金项目(18YJCZH154), 中国博士后科学基金面上项目(2017M613182), 陕西省教育厅哲学社会科学重点研究基地项目(16JZ070), 西北大学科学研究基金项目(15NM25)资助

作者简介: 孙 凤, 1986年生, 西北大学文化遗产学院讲师 e-mail: sunfeng@nwu.edu.cn

缺, 表面有弯曲弧度, 施绿色釉, 长边可见浅褐色整齐断裂面, 样品照片见图 1。文物整体保存较好, 状态稳定, 除了一处明显的断裂面外基本没有被破坏的情况。断面暴露的琉璃瓦胎体呈现白至浅褐色, 不同于疏松的红色、黄褐色陶胎, 此件辽代绿琉璃瓦胎体已经有了瓷化的趋势, 类似于白刚胎, 硬度较高, 虽然大孔隙明显但细部结构致密。釉层呈不

均匀青绿色, 光泽度低, 厚度较小但结构致密, 强度较好, 与胎体结合力强, 表面遍布细密冰裂纹, 裂缝浅, 表面和裂缝内有明显的泛白现象, 应为铅溶出形成的腐蚀物^[7]。琉璃瓦绿釉几乎没有明显的剥釉现象, 釉层保存十分完整, 硬度非常高。

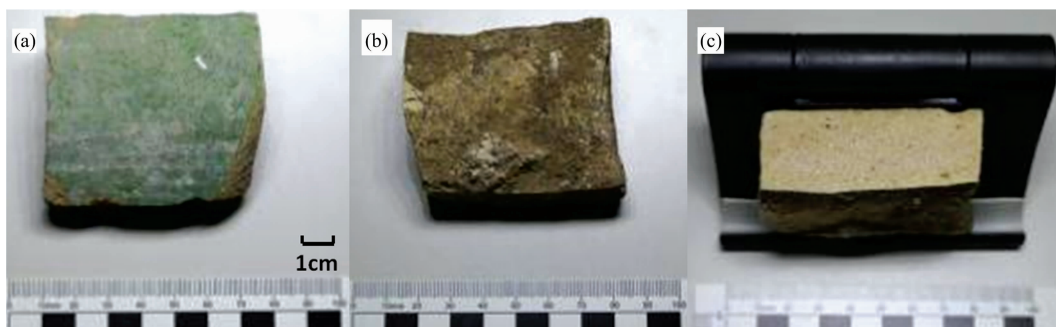


图 1 绿琉璃瓦样品照片

(a): 正面; (b): 背面; (c): 侧面

Fig. 1 Multi-angle photos of green glazed tile sample

(a): The front; (b): The back; (c): The side

1.2 仪器及方法

1.2.1 超景深三维视频显微系统

日本浩视公司 KH-7700 型超景深三维视频显微系统采用先进的金属卤素冷光源, 放大倍数 0~7 000 倍, 具有多种测量模式(2D, 3D 图像)。使用各种透镜和适配器, 用于观察样品表面及剖面细节。

1.2.2 扫描电子显微镜和能谱分析仪

捷克 TESCAN 公司生产的 VEGA3XM 钨灯丝型扫描电镜, 结合美国 EDAX 公司制造的 Genesis2000XMS 型 X 射线能谱仪, 用于观察样品微观表面及琉璃瓦胎、釉的元素定性、定量分析。为防止污染样品, 实验时未进行金属膜喷镀直接进行观察。

1.2.3 X 射线衍射仪

日本理学 SmartLAB 转靶型 X 射线衍射仪。仪器最大功率为 9 kW, 金属铜转靶, 标准 Z 样品台。刮取适量样品粉末研磨均匀, 进行粉末模式测试。测试条件为: 扫描范围 $5^{\circ} \sim 90^{\circ}$, 步长 0.01° , 扫描速度 $10^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$, 电压 40 kV, 电流 150 mA。

2 结果与讨论

2.1 超景深显微观察

通过对辽代绿琉璃瓦残件进行 50 倍超景深显微观察, 琉璃瓦釉表面照片如图 2, 可见釉呈不均匀的青绿色, 表面泛白, 遍布细密的冰裂纹, 裂纹很浅, 交叉处有少量釉脱落; 琉璃瓦胎表面照片如图 3, 胎体照片呈浅褐色, 孔隙较明显但细部结构致密, 夹杂有小颗粒砂石, 应是在制胎时加入粘土内的^[7]。

在角落上取约 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 样品, 清洁表面后断面朝下, 以环氧树脂固定在 PVC 管内制成树脂样品。对断面上的釉



图 2 釉表面

Fig. 2 Glaze surface

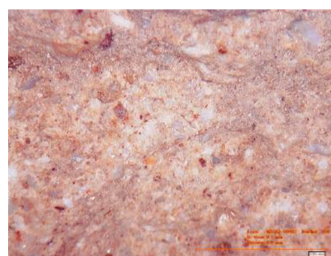


图 3 胎表面

Fig. 3 Body surface

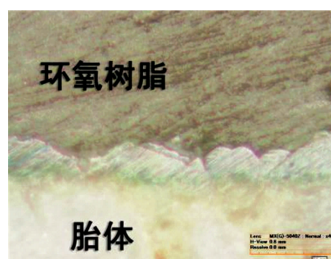


图 4 釉层剖面

Fig. 4 Profile of glaze

层剖面进行 400 倍显微观察,如图 4,可见釉层薄且致密,表面凹凸不平,纵向裂纹未贯通胎体。测量得釉层厚度约在 70~100 μm ,小于大多数明清琉璃瓦。釉与胎体结合处较紧密,具有明显的分界线。

2.2 扫描电子显微镜观察

取样位置为琉璃瓦残件残缺边角,取带釉层的 1 mm 左右小块样品,粘在导电胶上进行扫描电镜显微观察,不进行喷镀以防止影响表面信息。图 5 为样品整体照片,显示了琉璃瓦胎和釉的情况,可见薄薄一层釉贴在胎体上,分界线明显。在下部边缘处,因为取样方法的影响,有部分胎体破碎,但釉层并没有一同脱落而是悬空在空洞上方,边缘清晰而锋利,由此可见釉层强度较好,具有很高的完整性和独立性。图 6 为图 5 标示处放大细节图片,显示在分界处,胎和釉具有不同的表面特征。左侧胎体断面粗糙,具有多孔隙的特征。右侧釉层表面比较光滑,附着有小颗粒。

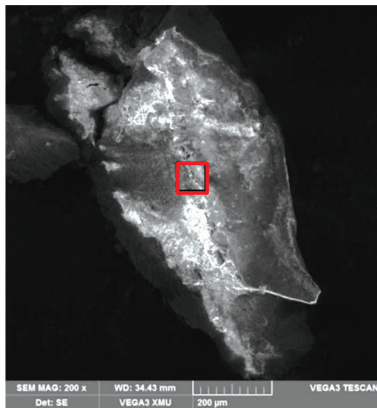


图 5 带釉层样品电镜照片

Fig. 5 SEM image of sample in 200 times

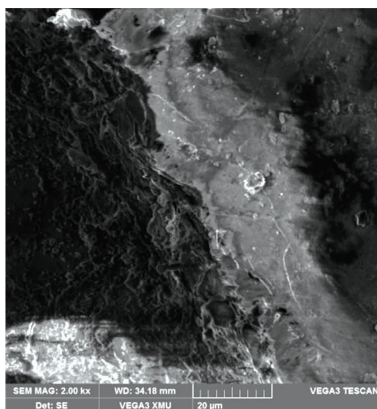


图 6 标注处放大细节照片

Fig. 6 SEM image of sample in 2 000 times

2.3 能谱分析

以手术刀在琉璃瓦胎、釉上分别刮下粉末作为样品,用导电胶粘在样品台上,进行能谱元素分析,每个样品随机选取 4 个点进行测试,具体数据见表 1、表 2。

从表内数据可见,琉璃瓦胎的化学组成与陶瓷基本相符,含有约 25% 的 Si, Al 含量在 10%~20% 波动,同时还含

有作为助熔剂的金属氧化物, Si 和 Al 的较高含量显示琉璃瓦胎烧制原料应为优质瓷土。显色为青绿色的釉层除了 SiO_2 和 Al_2O_3 等氧化物,还具有一定的 Cu 元素和高含量的 Pb 元素,其中 Cu 是影响绿色呈色的主要元素,高含量的 Pb 表示该琉璃瓦釉属于铅釉。根据明瓦的釉层分析^[8],明代绿釉的 Pb 含量为 46%~56%,总体高于此件辽瓦。

表 1 胎样品能谱分析结果(Wt%)

Table 1 EDS results of the body of sample

编号	O	Al	Si	Ca	Na	K
1	56.49	12.31	25.27	0.80	1.01	1.08
2	58.06	17.80	20.03	0.55	0.34	0.76
3	55.74	19.01	19.18	4.06	0.96	0.38
4	56.73	10.64	24.05	5.37	1.76	0.59

表 2 釉样品能谱分析结果(Wt%)

Table 2 EDS results of the glaze of sample

编号	O	Al	Si	C	Cu	Pb
1	31.67	1.04	12.40	9.62	1.82	43.46
2	31.32	1.68	12.69	8.25	1.81	44.25
3	36.53	1.00	11.62	11.41	1.36	38.07
4	36.27	0.87	12.10	8.80	1.54	40.43

2.4 X 射线衍射分析

以手术刀刮取琉璃瓦胎粉末少许,进行 X 射线衍射分析。胎样品的衍射信号总体不强,表明样品结晶度不高,分析结果如图 7。可知,琉璃瓦胎晶相有石英(SiO_2)、 α -方石英(SiO_2)、硅线石($\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$)、刚玉(Al_2O_3)。

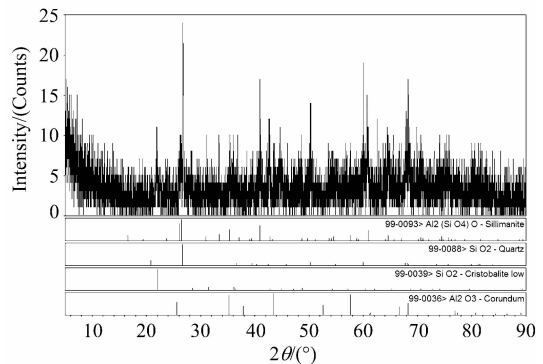


图 7 琉璃瓦胎 XRD 分析图

Fig. 7 The result of phase identification of the body of sample

2.5 辽代琉璃瓦残件工艺分析及保存状况原因探讨

2.5.1 琉璃瓦残件工艺分析

文物样品来自医巫闾山辽代帝陵中的新立遗址,此遗址出土了大量高等级的建筑材料,已经被确定为辽代帝陵的陵前祭殿。绿琉璃瓦本身也是高等级建筑和皇室建筑专用的一种构件,所以这件绿琉璃瓦残件代表了当时琉璃瓦制造技术的最高水平。

从分析结果可知,琉璃瓦胎原料为优质瓷土,是瓷土作胎的较早范例。我国琉璃面砖、瓦早期使用黏土作胎,直到

明代才开始全面普及瓷土作胎,此件辽代中期帝陵出土的绿琉璃瓦,为我国使用瓷土烧制琉璃瓦的早期历史和工艺发展提供了佐证。作为皇室陵墓的建筑构件,使用最好的原料是自然而然的事情,我国北方地区优质高岭土矿储量多、分布广泛,为北辽工匠烧制质地坚硬、细腻、不易吸水的琉璃瓦胎提供了条件。

对琉璃绿釉的分析结果中出现了铜和铅,绿釉属于 $PbO-SiO_2-Al_2O_3$ 基础釉体系, Cu 元素是影响绿釉呈色的主要元素。明代琉璃瓦绿釉^[8]中有相当含量的 ZnO,釉色比较精致,光泽度较辽代琉璃瓦更好。此件辽代琉璃瓦绿釉中未见 Zn 元素的存在,证明原料中未加入 ZnO,这可能是釉面青绿色深浅不一,光泽度较低的主要因素。

2.5.2 琉璃瓦残件釉层保存状况原因探讨

此件辽代绿琉璃瓦件的釉层保存完整,强度较好,几乎没有大部分琉璃瓦常见的剥釉病害,其影响是多方面的。

一是胎釉的膨胀系数较匹配。辽代绿釉中铅含量较少,虽然表面光泽度不足,但是低铅釉的热膨胀系数远低于高铅釉^[9],不易产生裂纹,这与胎体一般较低的热膨胀系数较匹配,减少了胀缩应力的破坏。

二是琉璃瓦釉层的影响。此件琉璃瓦釉层较薄,约在 70~100 μm 区间,厚度小于大部分的明清琉璃瓦件。相同的坯釉结合层厚度对厚釉和薄釉所起的缓解应力的作用是不同的,相对而言对薄釉更为有利^[10],即过厚的釉层更易于开裂,同时薄釉中使热膨胀系数降低的化学变化更明显,使坯釉热膨胀系数更为接近。釉表层裂缝浅,没有深入内部,不能为水等外界物质进入提供通道。

三是琉璃瓦胎的影响。瓷土作胎及在制胎时加入少量小颗粒的石英原料,减小干燥后坯胎的收缩,防止干裂^[7],大大提高了瓦胎的强度,降低了吸水率,使得此件琉璃瓦胎的

干燥度很高;而且坚硬、致密、稳定的胎体为釉层保存提供了保障。

四是保存环境的影响。此件琉璃瓦残块为医巫闾山辽代帝陵中的新立遗址发掘工地上收集,为地上建筑屋顶的遗留,在其使用和保存过程中,有暴露在外界环境中的时间段,也有埋藏在土壤内的时间段。辽宁北镇位于我国东北部地区,气候较干燥,大风天气多,风速大。在绿琉璃瓦的使用过程中暴露于较干燥的外界环境,加之风的吹拂,一定程度上减少了水在琉璃瓦上的积聚和渗透。后来建筑倒塌,琉璃瓦件被埋入地下,北方黄土较南方的淤泥更加干燥。较干燥的环境为琉璃瓦提供了较好的保存条件,降低了水的影响,几乎不出现吸湿膨胀和冰冻膨胀。

3 结 论

研究的绿琉璃瓦残块胎体致密坚硬、干燥度很高,原料为优质瓷土加上少量小颗粒砂石,其晶相有石英、 α -方石英、硅线石、刚玉,是瓷土作胎的较早范例,为我国使用瓷土烧制琉璃瓦的早期历史和工艺发展提供了佐证。绿色釉层属于 $PbO-SiO_2-Al_2O_3$ 基础釉体系,以 Cu 为呈色元素, Pb 含量低于明清琉璃瓦,其成分中 ZnO 的缺失可能是釉面青绿色深浅不一、光泽度较低的原因,釉层表面溶铅形成白色物质。绿釉几乎无剥离,胎釉结合强度很好,出现这种现象的原因是低铅薄釉降低了热膨胀系数、缓解了应力,胎釉热膨胀系数相配,表层浅裂缝不易联通内部与外界环境,干燥、硬质瓦胎强度大,吸水率小,加上其使用和保存环境都较为干燥,降低了水的影响,几乎没出现吸湿膨胀和冰冻膨胀。本文为辽代琉璃建筑构件生产工艺的研究、琉璃瓦件的病害和保存研究提供了范例。

References

- [1] YANG Gui-mei, YANG Yu-zhang, YAO Zheng-quan, et al(杨桂美, 杨玉璋, 姚政权, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(4): 1280.
- [2] YANG Yu-zhang, CUI Wei, ZHANG Ju-zhong, et al(杨玉璋, 崔 伟, 张居中, 等). Cultural Relics of Central China(中原文物), 2014, (4): 113.
- [3] HUO Yu-hong(霍宇红). Steppe Cultural Relics(草原文物), 1998, (2): 80.
- [4] WAN Xiong-fei, SU Jun-qiang, ZHOU Da-li, et al(万雄飞, 苏军强, 周大利, 等). China Heritage News(中国文物报), 2018-09-21.
- [5] LIU Wan-xiang(刘晚香). Friend of Science Amateurs(科学之友), 2013, (7): 113.
- [6] DUAN Hong-ying, MIAO Jian-min, LI Yuan(段鸿莺, 苗建民, 李 媛). Palace Museum Journal(故宫博物院院刊), 2013, (2): 114.
- [7] FAN Gui-min(樊桂敏). Nanjing University(南京大学), 2011.
- [8] YANG Gui-mei, YANG Yu-zhang, YAO Zheng-quan, et al(杨桂美, 杨玉璋, 姚政权, 等). China Ceramics(中国陶瓷), 2018, 54(9): 66.
- [9] Research Group on Protection and Research of Ancient Coloured Glaze Components(古代琉璃构件保护与研究课题组). Palace Museum Journal(故宫博物院院刊), 2008, (5): 115.

Technological Analyses and Research of the Green Glazed Tile Fragments in Liao Dynasty

SUN Feng^{1, 2}, WANG Ruo-su¹, XU Hui-pan¹, LIU Cheng^{1, 2}, HUANG Feng-sheng¹

1. School of Cultural Heritage, Northwest University, Xi'an 710069, China

2. Key Laboratory of Cultural Heritage Research and Conservation, Northwest University, Xi'an 710069, China

Abstract As an ancient high-class building material, glazed tiles have been used in palaces and royal temples since the Northern Wei dynasty. In the Liao and Song dynasties, glazed tiles were not only used in royal buildings, but also used in cemetery buildings. The existing glazed tile in Ming and Qing dynasties is characterized by a large number of glaze layers falling off. However, on this remnant of green glazed tile in Liao dynasty studied in this paper, although the glaze layer is extremely thin, ice cracks are all over the surface and the surface is white, the glaze layer is completely well preserved, almost no obvious warping and falling off, and has a good strength. In this paper, the super depth of field microscopy, scanning electron microscopy and energy spectrum (SEM-EDS) and X-ray diffraction (XRD) were used to study the technology and preservation of green glazed tile fragments unearthed from Xinli site of Liao dynasty imperial mausoleum site in Yiwulu Mountain of Beizhen Town in Liaoning province. Combining with literature materials, the results show that the raw material of green glazed tile in Liao dynasty is high quality porcelain clay with a few small grains of sand. Its phases include quartz (SiO_2), cristobalite low (SiO_2), sillimanite ($\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$) and corundum (Al_2O_3), which is an early example of ceramic clay as body. The green glaze layer belongs to the basic $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glaze system, which takes Cu as the color element, and the Pb content is lower than that of the glazed tiles of Ming and Qing dynasties. The lack of ZnO in the composition may be the reason why the glaze is of different shades of turquoise and low gloss. Green glaze has almost no peeling, and the bond strength of the glaze is very good, which is because the low lead thin glaze reduces the thermal expansion coefficient, eases the stress, the glaze thermal expansion coefficient matches, and shallow surface cracks are not easy to connect the internal and external environment. In addition, its use and storage environment are relatively dry, reducing the impact of water, almost no hygroscopic expansion and freezing expansion. This paper provides a reference for the study of similar cultural relic samples, the research on the construction technology of colored glaze in Liao dynasty and the preservation of colored glaze cultural relic, and promotes the related research work.

Keywords Liao dynasty emperor mausoleum site in Yiwulu Mountain; Xinli site; Green glazed tile; Technological research

(Received Jun. 5, 2019; accepted Oct. 5, 2019)