

## 元代都城琉璃瓦釉层的 EDXRF 和 SEM-EDS 分析

石若瑀<sup>1</sup>, 温睿<sup>1\*</sup>, 高翔<sup>2</sup>, 王文轩<sup>1</sup>, 宝力格<sup>3</sup>, 赵学锋<sup>4</sup>,  
李梓轩<sup>1</sup>, 曹昆<sup>1</sup>, 肖薇<sup>1</sup>, 李昱龙<sup>1</sup>

1. 西北大学文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 西北大学文化遗产学院, 陕西 西安 710127
2. 西北大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710075
3. 元上都文化遗产管理局, 内蒙古 锡林郭勒盟 027200
4. 元中都遗址保护区管理处, 河北 张家口 076450

**摘要** 元代的琉璃瓦制作技术承自宋辽, 对明清产生重要影响, 是中国琉璃瓦制作技术发展的过渡时期。元上都与元中都所使用的琉璃瓦, 代表了元代早期和中期琉璃瓦制作技术的最高水平。为探索元代不同时期琉璃瓦的制作技术和工艺特点, 结合考古资料与相关文献, 以 X 射线荧光光谱法(EDXRF)为基础, 结合扫描电镜与能谱仪(SEM-EDS), 对元上都遗址、元中都遗址出土琉璃瓦样品釉层组成进行了测定。分析结果显示, 元上都与元中都釉层包括釉与化妆土, 化妆土厚度在 122~260  $\mu\text{m}$  之间。元上都孔雀蓝釉琉璃瓦釉料属于  $\text{PbO-K}_2\text{O-SiO}_2$  体系, 和元大都孔雀蓝釉组成相似, 原料组成为石英、硝、铅末、铜末; 蓝釉琉璃瓦化妆土结构致密,  $\text{CaO}$  与  $\text{SiO}_2$  含量大于 20%, 原料可能是钙长石与黏土, 应是釉料的一部分。元上都绿釉与元中都绿釉黄釉琉璃瓦釉同为  $\text{PbO-SiO}_2$  体系, 基本原料组成都为石英, 铅末, 着色剂分别为铜与铁。元上都绿釉配方与北宋时期的接近, 釉料配方也符合《营造法式》记载, 但逐渐减少铅的比例为获得更浅的釉色, 在元中期逐渐稳定; 元中都黄釉琉璃瓦釉料铅硅比与元大都相近, 配方在元中期探索中逐渐固定, 沿用至明代早期, 是提升明中期釉料的基础; 两处遗址绿釉琉璃瓦与元中都黄釉琉璃瓦化妆土与胎釉结合紧密,  $\text{Ca}$  含量很高, 厚度较薄, 很可能是石灰浆 [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], 工匠在施加化妆土时既节约成本又能提高产品质量。三种釉色分别属于  $\text{PbO-K}_2\text{O-SiO}_2$  与  $\text{PbO-SiO}_2$  两种体系, 组成原料差异明显, 都用于建筑装饰, 极大丰富了琉璃釉色, 化妆土的应用在琉璃技术中也是一项创新。能量色散 X 射线荧光光谱具有分析快速、状态稳定的特点, 已在琉璃瓦测试研究中得到普及, 而元上都元中都琉璃瓦釉层的研究结果, 补充了元代琉璃瓦的研究资料, 并对探索中国琉璃瓦工艺发展历程提供一定科学依据。

**关键词** 琉璃瓦; 能量色散 X 射线荧光; 釉层; 制作工艺

**中图分类号:** K876.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3808-07

### 引言

琉璃瓦是建筑釉陶的一种, 其制作与使用标志着釉陶技术在古代建筑装饰上应用的重大突破。据文献《北史·大月氏传》记载:“魏太武时, 月氏人商贩京师, 自云‘能铸石为五色琉璃’。于是采矿石于山中, 即京师铸之。既成, 光泽乃美于西方来者。”自北魏开始, 来自西域的工匠成功烧制琉璃瓦, 并装饰在宫殿庙宇上。在不同历史时期的考古工作中均

有琉璃瓦的发现, 主要集中在宫殿陵墓等建筑中, 反映出琉璃瓦是阶层等级的重要象征。在元代, 琉璃局的设立与匠籍制的产生表明官方生产体系的建立<sup>[1]</sup>, 这一举措不仅使得元代在琉璃瓦的制作技术上能够汇集前朝的精华, 而且为明清的琉璃瓦生产技术与制度奠定了基础。

近年来有学者对元大都遗址出土琉璃瓦做了部分研究, 有报道发现元大都神武门遗址绿釉琉璃瓦釉配方中铅作助熔剂, 胎体原料与明清有差异; 康葆强等分析发现元大都琉璃瓦使用了高铝高钾化妆土, 釉与火硝、马牙石预熔玻璃做法

收稿日期: 2020-12-10, 修订日期: 2021-03-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(11575142), 国家级大学生创新创业训练计划项目(201710697005), 西北大学文化遗产学院研究生自主创新项目(2020wyycy-10)资助

作者简介: 石若瑀, 1997 年生, 西北大学文化遗产学院硕士研究生 e-mail: sruoyu97@163.com

\* 通讯作者 e-mail: rwen80@163.com

相似<sup>[2]</sup>；有研究发现元大都琉璃瓦化妆土厚度为 160~460  $\mu\text{m}$ ，包括高钾低铅与高铅低钾两种。上述研究为探讨元大都琉璃瓦工艺提供了重要科学依据，但对元代其余两座都城，即元上都、元中都出土的琉璃瓦迄今未开展系统研究，故无法较为全面地评估元代琉璃瓦的工艺水平。

元上都，位于内蒙古自治区锡林郭勒盟正蓝旗，始建于元宪宗六年(1256 年)，初名开平府，是元代最早建立的都城<sup>[3]</sup>。元中都，始建于大德十一年(1307 年)，位于今河北省张家口市张北县，建造与持续时间较短<sup>[4]</sup>。元大都、元上都与元中都分别是元代不同时期建立的都城，无论在城市规划、都城营建等方面都具有重要的研究价值，遗址出土的琉璃瓦作为都城宫殿营建中的建筑材料，对探索元代建筑釉陶工艺有重要的研究价值。在目前已知对古代不同时期琉璃瓦的科技分析中，都采用了 X 射线荧光光谱法(XRF)测试，该方法具有便捷性、准确性，对体积较大样品也能进行快速检测，非常适合琉璃瓦的科技分析，故本研究在采用能量色散性 X 射线荧光光谱法(energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF)的基础上，结合扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)与 X 射线能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)，对两处遗址出土琉璃瓦釉层，包括表面彩釉与化妆土的化学组成及显微结构等进行分析，与元大都琉璃瓦测试数据进行比对，研究结果可为充分了解元代琉璃瓦的工艺特点水平提供科学资料。

## 1 实验部分

### 1.1 样品

元上都琉璃瓦样品由元上都文化遗产管理局提供，在考古发掘工作中获得，共有样品 12 件。其中，样品编号 YSDB-001—YSDB-003 为孔雀蓝釉琉璃瓦，表面孔雀蓝釉，胎釉结合较紧密，有一层白色化妆土，砖红色胎体。胎体背面有布纹，经纬线明显。样品编号 YSDG-001—YSDG-009 为绿釉琉璃瓦，表面为深绿色釉，胎釉结合不紧密，有部分釉脱落，样品中有浅白色化妆土，深红色胎体。胎体背面有布纹。见图 1。



图 1 元上都遗址样品 YSYG-005

Fig. 1 Sample YSYG-005 at site of Yuan Shangdu

元中都琉璃瓦样品由元中都遗址保护区管理处提供，为考古发掘出土的文物样品，共有样品 19 件。其中，样品 YZDG-001—YZDG-013 为绿釉琉璃瓦，胎釉结合不紧密，胎釉中有一层白色化妆土，多个样品有釉层脱落现象。胎色较浅，呈浅红色。YZDY-001—YZDY-006 为黄釉琉璃瓦。胎釉

结合紧密，部分样品有一层白色化妆土，淡红色胎体。胎体背面有布纹。见图 2。

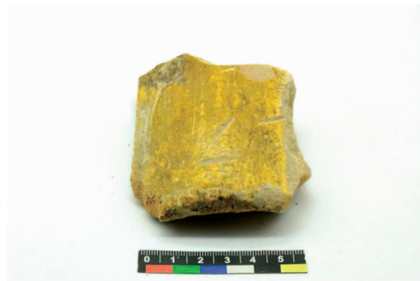


图 2 元中都遗址样品 YZDY-011

Fig. 2 Sample YZDY-011 at site of Yuan Zhongdu

样品剖面的光学照片见图 3、图 4。

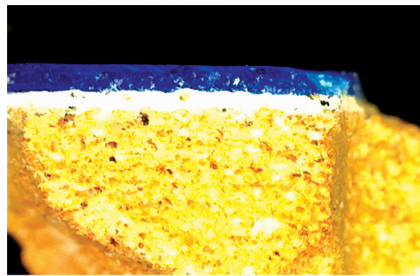


图 3 元上都遗址样品 YSDB-003

Fig. 3 Sample YSDB-003 at site of Yuan Shangdu

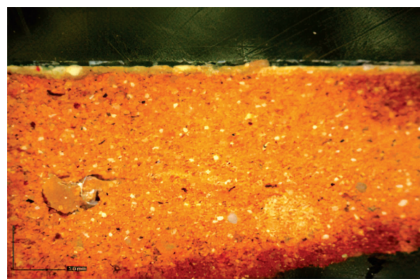


图 4 元上都遗址样品 YSYG-002

Fig. 4 Sample YSYG-002 at site of Yuan Shangdu

### 1.2 方法

#### 1.2.1 EDXRF 分析

实验在西北大学文化遗产学院完成。采用德国 BRUKER 公司生产的 ARTAX 400 能量色散型微区 X 射线荧光光谱分析仪，测试条件均为：锆(Rh)靶，电压 30 kV，电流 900  $\mu\text{A}$ ，氦气环境，测试时间 300 s，束斑直径 1 mm，测试精度为 0.01%。以康宁玻璃(corning glass A, B, C, D)为标样，制作标准曲线对被测样品元素含量标定。康宁玻璃成分的主要元素包括： $\text{Na}_2\text{O}$ ， $\text{CaO}$ ， $\text{K}_2\text{O}$ ， $\text{MgO}$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{PbO}$ ， $\text{CuO}$ ， $\text{BaO}$ ，微量元素包括： $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{TiO}_2$ ， $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ， $\text{MnO}$ ， $\text{SnO}_2$ ， $\text{V}_2\text{O}_5$ ， $\text{ZnO}$ ， $\text{P}_2\text{O}_5$ 。琉璃瓦样品用脱脂棉加无水乙醇擦拭表面，放置于样品台直接进行釉层表面的成分测试。

#### 1.2.2 SEM-EDS 分析

实验在西北大学化学与材料科学学院完成。将琉璃瓦样

品部分切割,制成断面 1 cm 的小块,背面粘导电胶带置于样品台上观察测试。采用日本日立公司生产的 SU8010 型冷场扫描电镜对琉璃瓦样品的剖面化妆土进行显微观察,实验条件为:加速电压 0.1~30 kV,二次电子分辨率为 1.3 nm。配合日本 HORIBA 公司 EMAX 系列的 X 射线能谱仪对琉璃瓦样品的剖面化妆土进行测试,实验条件为:加速电压在 10~20 kV 之间,选取过压比  $U=2\sim 3$ 。电子束流选用  $2\times 10^{-8}$  nA,束流相对变化小于  $\pm 1\times 10^{-3}$  nA $\cdot$ h $^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 釉料组成配方

中国古代建筑所使用的琉璃瓦自诞生之初,就与低温釉陶技术密不可分。如北魏与唐代宫殿上使用的琉璃瓦,其烧造并使用标志着北方釉陶技术已逐步对建筑材料产生影响。唐宋时期,琉璃瓦制作技术的发展日趋成熟,不仅被使用在高等级建筑中区分社会阶层,而且形成了一套完整的制作工序,记录在北宋的《营造法式》中,有明确的原料选择、制胚

配釉、上釉装烧等流程。制作工序的建立规范了琉璃瓦的生产,即使不同地区在生产琉璃瓦时,都有相同的技术规范,这为辽金元的琉璃瓦生产提供了技术保障。据其化学组成,琉璃瓦釉由基础物质 SiO<sub>2</sub>,助熔剂与着色剂三个部分组成。

元上都、元中都琉璃瓦釉层化学组成见表 1。从测试结果来看,元上都与元中都琉璃瓦釉皆属于铅釉配方系统。其中,元上都孔雀蓝釉与绿釉琉璃瓦釉含铅量大致在 29.24%~61.30%,SiO<sub>2</sub> 含量为 28.14%~42.06%。元中都绿釉与黄釉琉璃瓦釉含铅量约 40%~60%,SiO<sub>2</sub> 的含量约 35%。琉璃瓦釉中基本物质 SiO<sub>2</sub> 与助熔剂 PbO 含量之和均在 85% 之上,直接决定了釉料配方。二者的铅硅比是比较琉璃瓦釉料配方的重要数值。经计算,孔雀蓝釉的铅硅比不足 1,绿釉黄釉铅硅比值集中在 1~2 之间。

琉璃瓦属于铅釉陶。大多数铅釉器物,尤其是绿釉,长期埋藏于地下后器物釉面都出现不同程度的变色现象,常形成一种层状结构的物质(俗称“银釉”),会导致釉层的局部脱落。在此过程中,Pb<sup>3+</sup>析出,造成釉中铅含量降低。本研究琉璃瓦样品出现釉面脱落现象,样品 YSDG-003 铅含量低于 50%。

表 1 元上都元中都琉璃瓦釉的主、微量元素组成/Wt%

Table 1 Major and minor chemical composition of glazes in Yuan Dynasty/Wt%

样品编号	釉色	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	PbO
YSDB-001	蓝	2.18	0.49	4.66	40.89	5.95	8.05	0.09	0.02	1.12	4.31	32.71
YSDB-002	蓝	2.55	0.45	8.24	38.95	7.35	8.28	0.39	0.03	2.17	2.77	29.24
YSDB-003	蓝	1.94	0.44	4.83	42.06	5.94	6.03	0.12	0.01	0.98	4.29	33.79
YSDG-001	绿	0.00	0.39	4.74	31.35	0.39	1.09	0.09	0.03	1.05	2.80	57.58
YSDG-002	绿	0.00	0.34	5.36	34.60	0.93	2.13	0.17	0.01	1.01	2.51	52.50
YSDG-003	绿	0.63	0.35	5.00	41.57	0.67	1.27	0.09	0.04	0.88	2.36	46.70
YSDG-004	绿	0.74	0.41	4.06	31.56	0.68	1.30	0.07	0.02	0.94	2.83	57.33
YSDG-005	绿	0.00	0.40	3.86	32.65	0.10	1.28	0.08	0.00	0.82	2.95	57.80
YSDG-006	绿	0.86	0.40	4.51	33.37	0.85	1.16	0.04	0.01	0.95	2.90	54.86
YSDG-007	绿	0.00	0.39	4.64	30.38	0.63	2.09	0.13	0.00	0.97	0.74	60.02
YSDG-008	绿	0.00	0.40	4.35	30.97	0.28	2.26	0.10	0.02	0.89	0.91	59.80
YSDG-009	绿	0.75	0.42	4.71	28.14	0.34	2.29	0.19	0.02	0.95	0.86	61.30
YZDG-001	绿	0.02	0.07	0.52	33.41	0.03	0.32	0.04	0.01	0.72	1.74	59.19
YZDG-002	绿	0.02	0.52	1.02	33.98	0.05	0.52	0.04	0.02	0.31	1.53	57.89
YZDG-003	绿	0.99	1.11	1.02	34.18	0.03	0.34	0.08	0.03	0.32	1.00	55.94
YZDG-004	绿	0.02	1.99	2.54	36.48	0.04	1.42	0.13	0.01	0.55	1.51	52.07
YZDG-005	绿	2.94	1.10	5.01	35.86	0.04	1.13	0.11	0.02	0.42	1.24	50.07
YZDG-006	绿	2.23	2.07	4.54	40.44	0.02	1.39	0.25	0.02	0.96	1.36	44.70
YZDG-007	绿	0.02	1.87	2.16	37.41	0.07	0.77	0.06	0.02	0.28	1.38	51.46
YZDG-008	绿	1.12	2.06	3.71	41.39	0.02	0.72	0.07	0.02	0.47	1.15	46.37
YZDG-009	绿	0.02	1.67	2.63	38.16	0.04	0.95	0.14	0.02	0.68	1.40	51.78
YZDG-010	绿	0.19	1.28	4.56	34.08	0.07	1.68	0.18	0.01	0.71	1.30	53.75
YZDG-011	绿	1.03	3.35	3.01	33.17	0.03	1.92	0.12	0.00	0.62	1.20	51.89
YZDG-012	绿	0.37	5.64	2.48	30.73	0.02	1.31	0.13	0.01	0.64	1.50	54.44
YZDG-013	绿	2.05	0.02	2.31	35.14	0.00	1.68	0.14	0.02	0.52	1.60	54.42
YZDY-001	黄	1.50	0.82	0.99	36.92	0.10	0.41	0.08	0.00	3.39	0.18	52.43
YZDY-002	黄	3.31	1.87	2.30	34.79	0.07	0.27	0.10	0.01	2.62	0.34	50.91
YZDY-003	黄	4.44	2.35	1.38	33.32	0.04	0.25	0.07	0.01	3.00	0.06	51.18
YZDY-004	黄	0.28	2.63	3.00	37.24	0.10	1.02	0.08	0.00	2.98	0.08	50.28
YZDY-005	黄	0.02	2.16	2.84	37.29	0.13	1.54	0.13	0.02	3.15	0.09	49.49
YZDY-006	黄	0.46	2.33	1.63	36.16	0.04	0.70	0.07	0.01	2.96	0.10	53.02

2.1.1 孔雀蓝釉

元上都遗址孔雀蓝釉琉璃瓦釉层中,  $K_2O$  含量在 5.94%~7.35% 之间, 与  $PbO$  与  $SiO_2$  含量之和达到 75%, 且  $CuO$  作为着色剂含量在 2.77%~4.31% 之间, 与元大都孔雀蓝釉组成较相似, 结合金元时期的孔雀蓝釉成分进行对比, 如图 5。相较于金上京、磁州窑的孔雀蓝釉样品, 元上都、元大都与明中都孔雀蓝釉样品皆属于  $PbO-K_2O-SiO_2$  体系。元上都孔雀蓝釉  $CaO$  含量偏高, 与金代时期观台磁州窑的“翠兰釉”的高  $Ca$  特点相似, 更像是人为引入了原料钙长石或高钙易熔黏土。据统计, 北方地区存在三种不同的孔雀蓝釉配方, 不仅有钙、铅为助熔剂的传统中国陶瓷配方, 还有加入钾、钾钠碱金属为助熔剂的外来配方, 元上都的蓝釉即属于以钙、铅为助熔剂的配方。元上都于公元 1256 年开始营建, 处于蒙古时期, 早于元代建立, 说明孔雀蓝釉琉璃瓦的烧造介于金元之间。明中都营建于洪武二年(公元 1369 年), 反映明初的孔雀蓝釉技术很可能承自元代。关于该体系釉料的建筑琉璃配方在明代万历年间的《工部厂库须知》有明确记载:“蓝色一料, 紫石英六两, 铜末十两, 焯十斤, 马牙石十斤, 铅末一斤四两。”通过记载, 不难发现蓝料以马牙石、焯和铅末为主, 铜末与紫石英较少, 其中马牙石的主要成分为石英, 铅末铜末分别是釉的助熔剂与着色剂。关于焯的概念中国古代亦有差异, 多用石字旁的“硝”, 作要成分是硝酸钾和硫酸钠。到唐以后, 我国已经可以提纯硝酸钾, 即所谓的火硝。由于使用的硝不同, 金元时期孔雀蓝釉第二类配方的碱金属成分才略有差别, 有的兼具较高的氧化钾与氧化钠或硫酸镁, 有的只含氧化钾<sup>[5]</sup>。在元上都孔雀蓝釉琉璃瓦釉层中,  $Na_2O$  含量在 1.94%~2.55% 之间,  $CaO$  含量在 6.03%~8.28% 之间, 远高于元大都样品的含量, 说明原料“焯”的成分不只包含氧化钾。金末元初时期, 中国孔雀蓝釉配方在以磁州窑为代表的北方诸窑口不断探索, 元代中期逐渐稳定, 形成了统一标准, 即在助熔剂“黄丹”中加入硝。硝的主要成分为硝酸钾, 但由于硝的不同, 有的兼具含量较高

的氧化钠与氧化钾, 有的只含氧化钾。正是由于硝的不同导致其中  $Na_2O$  的含量较高。在官方记录的琉璃制作工艺中, 一般具有连续性, 万历时期由于烧制琉璃的方式没有改变, 是沿袭明早期的记录。也正是如此, 万历时期的记录反映了明代琉璃工艺探索已基本稳定。结合上文讨论, 明代孔雀蓝釉是延续了元代的制作技术。元上都孔雀蓝釉属于  $PbO-K_2O-SiO_2$  体系, 原料可能是石英、硝、铅末、铜末等, 在元上都营建过程中已探索形成稳定的工艺。

2.1.2 绿釉

通过分析, 综合不同时代绿釉琉璃成分数据进行对比。去除 YSDG-003(因釉面脱落、环境腐蚀而铅含量较低)异常值后, 对比结果未影响结论, 如图 6(唐大明宫、北宋洛阳等各遗址样本统计数量  $n=17, 10, 9, 19, 13$ )。唐大明宫测试数据波动较大, 可能与取样地点不同有很大关系, 一定程度上证明烧造建筑琉璃的工艺或来源是不同的<sup>[8]</sup>。相较于唐代, 宋元时期绿釉琉璃釉中铅硅比值趋于稳定, 元上都绿釉的铅硅比数值与北宋洛阳城样品接近。同时, 宋元绿釉样品中铝含量不足 5%, 低于唐代样品中铝含量; 着色元素  $Cu$  含量在 2% 左右, 钾钙含量皆不足 2%, 宋元时期琉璃釉与唐代的主要差异集中在铅硅比上。这反映出元代烧制绿釉琉璃的方法很可能是沿用北宋的技术, 琉璃瓦的制作多由中原地区的匠人完成。但三座都城营建有先后, 元中都绿釉琉璃铅硅比有明显降低, 更接近元大都。从外观上看, 元中都绿釉较元上都颜色更浅, 呈色更亮, 可能是元代工匠为获得更好呈色有意为之。成书于北宋时期的《营造法式》详细记载了绿釉琉璃的烧造步骤:“凡造琉璃瓦等之制, 药以黄丹、洛河石和铜末用水调匀(冬月以汤)。”黄丹亦称铅丹, 系用铅、硫磺、硝石等合炼而成, 起到助熔剂的作用。洛河石系产自洛阳洛河沿岸的一种石头, 石英含量较高, 烧变后可形成一层琉璃膜。《云林石谱》有载:“西京洛河水中出碎石, 颇多青白, 间有五色斑斓, 其最白者, 入铅和诸药, 可烧变假玉或琉璃用之。”铜为着色剂, 可使琉璃釉呈绿色。书中没有关于其他着色剂的记载, 由此推断绿色琉璃瓦可能是宋代经常使用的一种琉璃瓦。元上都与元中都的绿釉琉璃即沿用了此类配方。

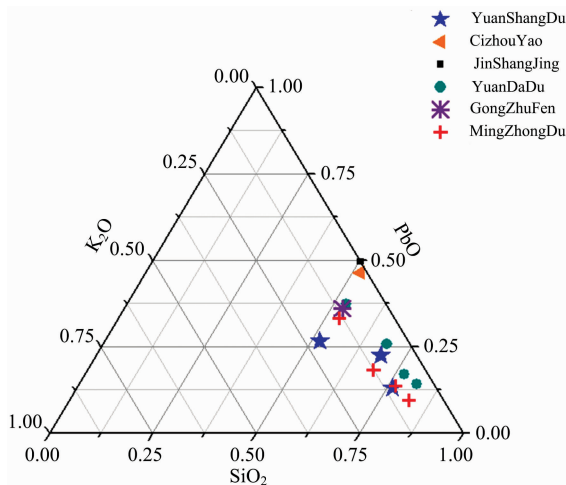


图 5 金元明时期孔雀蓝釉  $PbO-SiO_2-K_2O$  成分比较  
Fig. 5 Composition of  $PbO-SiO_2-K_2O$  in turquoise glazes during Jin to Ming Dynasty

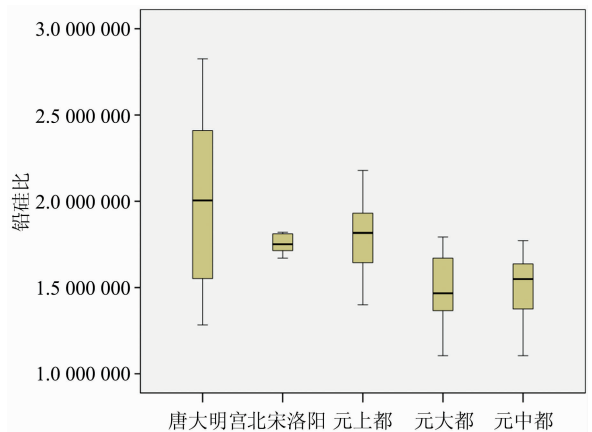


图 6 唐宋元时期绿釉琉璃瓦釉铅硅比  
Fig. 6 Rate of  $Pb/Si$  in green glaze during Tang, Period Song and Yuan

### 2.1.3 黄釉

将元中都黄釉琉璃与元明清时期不同产地琉璃瓦釉的铅硅比值进行对比,如图 7(唐大明宫、北宋洛阳、元上都、元大都、元中都各遗址样本统计数量  $n=11, 6, 6, 12, 26$ )。元中都样品与元大都及明故宫神武门样品差异较小,铅硅比值都在 1.5 左右。此外,元代都城与明初时期黄釉中铅硅与铁含量之和达到 85%~90%,明十三陵与清故宫黄釉则能达到 95%。证明明代早期黄釉琉璃釉料配方很可能来源于元代,而元中期的黄釉配方则起到了承上启下的作用。明十三陵样品分别来自茂陵、康陵、定陵,其铅硅比值更高,与清代黄釉样品更接近,说明在明代中期的琉璃釉配方有部分提高,降低了釉的烧成温度并提高了光泽度。据前人学者研究,元明时期的工匠来源广泛,不仅有为元大都烧制琉璃的赵氏家族,明代又有不少外地琉璃匠人移居京师,共同烧制明清时期的琉璃制品。在古代琉璃技术严格保密的社会背景下,琉璃匠人对琉璃配方的理解可能有所差异,这可能导致了釉料化学组成的不同。这不仅与不同家族的烧造技术有关,也可能与原料的选择及后期处理工艺有关<sup>[6]</sup>。有关黄釉琉璃的配方在明代书籍中都有记录,《天工开物》写道:“其制为琉璃瓦者……取出成色以无名异、棕榈毛等煎汁涂染成绿,黛赭石、松香、蒲草等涂染成黄……外省亲王殿与仙佛宫观间亦为之,但色料各有配合,采取不必尽同。”其中黛赭石亦称赭石或代赭石,主要成分为三氧化二铁,含镁、铝、硅等杂质,是黄釉琉璃的着色剂来源。明万历年间的《工部厂库须知》记载了琉璃黄釉配方为“黄丹 306 斤、马牙石 102 斤、黛赭石 8 斤。”黄釉配方中,黄丹(PbO)与马牙石(SiO<sub>2</sub>)重量比例约为 3:1,略高于检测中的数值,这与琉璃瓦烧成以及使用过程中铅的散失有关。但结合分析数据,元中都黄釉琉璃的配方即为石英、黄丹与黛赭石,且元代时期已经形成固定配方,沿用至明代早期。

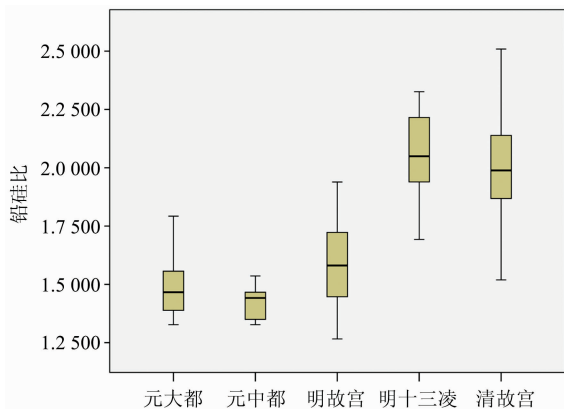


图 7 元明清时黄釉琉璃瓦釉铅硅比图

Fig. 7 Rate of Pb/Si in yellow glaze during Yuan, Ming and Qing Dynasty

### 2.2 化妆土组成配方

经扫描电镜观察,元上都与元中都琉璃瓦釉层包括釉与胎釉之间的化妆土,如图 8。元上都蓝釉样品 YSDB-002 中,釉层剖面有许多细小颗粒并有空隙,致密较低;化妆土表面

光滑,表面有与釉层相似的小颗粒,厚度约为 258  $\mu\text{m}$ 。元上都绿釉样品 YSDG-005 釉层面开裂较严重,化妆土与胎体连接紧密,颜色较浅,厚度约 211  $\mu\text{m}$ 。元中都绿釉样品 YZDG-003 与黄釉样品相似,釉层较薄,化妆土与胎釉结合紧密,厚度分别约为 241 与 129  $\mu\text{m}$ 。实验测量了其余样品的化妆土厚度,范围在 122~260  $\mu\text{m}$  之间。

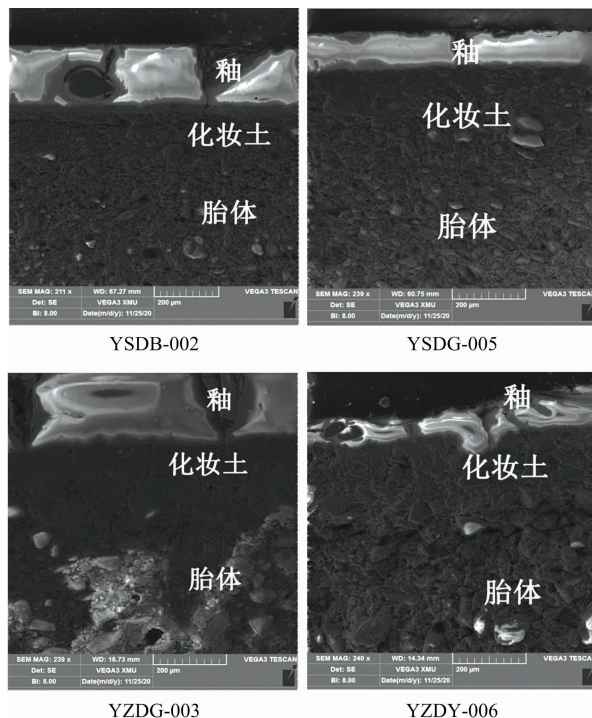


图 8 元上都元中都琉璃瓦釉层显微结构

Fig. 8 Micro structures of the glazes in Yuan Dynasty

从目前的资料看,中国古代工匠在陶瓷器中使用化妆土的历史可以追溯到西晋。化妆土又称护胎釉,施加在胎釉之间,是用经过特别加工、较细的瓷土或专门选用的原料调成的一种泥浆,以改善陶瓷器质量并起到提高釉呈色的作用<sup>[7]</sup>。化妆土成分能谱分析结果如表 2 所示,元上都孔雀蓝釉琉璃瓦样品 YSDB-002 化妆土中 CaO, SiO<sub>2</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量较高,大于 10%,且具有一定的 MgO, Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O,与釉中含量相似,说明工匠可能使用了钙长石与黏土。CuO 和 PbO 不足 3%,远低于釉,这也是化妆土呈白色的原因。在同时期化妆土技术中,有工匠在制作化妆土时将部分釉原料处理成泥浆涂在胎体上,为增强胎釉结合能力<sup>[8]</sup>。

元上都绿釉与元中都绿釉、黄釉琉璃瓦化妆土中唯独 Ca 含量较高,其余元素的化合物含量过低,结合化妆土厚度推测,工匠很可能在胎体上涂刷了一层一定浓度的石灰浆 [Ca(OH)<sub>2</sub>],这种做法不仅能显著提高琉璃瓦的质量而且能节省制作成本,无疑是一种改良创新。烧成后胎体表面平整光洁,致密度高,很适合施釉绘彩。几种化妆土的 Fe 含量都在 1% 左右,较低,这也是肉眼观察颜色较浅的原因。

### 2.3 技术差异成因

综上所述,孔雀蓝琉璃瓦釉属于 PbO-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 体系,绿、黄琉璃瓦釉属于 PbO-SiO<sub>2</sub> 体系,差异明显。孔雀蓝釉最

表 2 元上都元中都琉璃瓦化妆土能谱分析结果

Table 2 EDS results of the slips of samples in Yuan Dynasty/Wt%

编号	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	PbO
YSDB-002	3.3	3.67	10.78	25.86	7.19	22.28	0.74	2.82	1.04
YSDG-005	1.54	1.32	3.82	5.34	2.16	85.02	1.14	0.38	0.30
YZDG-003	0.78	1.17	2.80	5.80	2.25	85.93	0.29	0.13	0.86
YZDY-006	1.54	2.08	3.21	5.46	2.72	82.38	1.60	0.19	0.82

早起源于西亚,伊斯兰时期技术成熟,在唐代对外交往中传入中国并应用于建筑,金末元初开始大量生产。从考古发现看,孔雀蓝釉器物主要集中在北方地区,山西中、南部生产建筑构件,磁州窑生产瓶、罐类器物<sup>[9]</sup>。元上都的营建处于这一时期,不仅有汉人工匠,也有来自伊斯兰、中亚、欧洲地区匠人参与,故孔雀蓝釉琉璃瓦存在山西籍匠人和伊斯兰匠人烧制两种可能性。但伊斯兰孔雀蓝釉为碱釉,以 Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 为主要助熔剂,Pb 含量极低,元上都孔雀蓝釉显然不符合这一特点,更有可能是山西籍工匠在原有碱釉技术上的创新。绿黄琉璃瓦釉代表的铅釉体系,是成熟的中国古代低温釉陶技术,且在建筑构件上应用的历史悠久,元上都与元中都绿黄琉璃瓦的生产应是延用了这项技术。

孔雀蓝琉璃瓦化妆土原料可能是钙长石和黏土,接近于釉原料,绿黄琉璃瓦的化妆土则为石灰浆。两者的差异很可能是产自于不同技术的工匠,体现出外来技术的融合创新与原有技术的传承之间的差异。

### 3 结 论

(1)元上都孔雀蓝釉琉璃瓦釉属于 PbO-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 体系,原料组成为石英、硝、铅末、铜末,绿釉与元中都均绿釉黄釉琉璃瓦釉同为 PbO-SiO<sub>2</sub> 体系,基本原料组成都为石英、铅末,着色元素分别为铜与铁。元代釉料的配方在探索中逐渐固定,沿用至明代早期。元代琉璃瓦已使用化妆土,厚度在 120~260 μm 之间。蓝釉琉璃瓦化妆土原料可能取自釉料,绿黄琉璃瓦化妆土 Ca 含量高,厚度较薄,很可能是石灰浆。

(2)元代都城琉璃瓦的制作汇集了陶瓷中多项技术,孔雀蓝釉是在原有伊斯兰碱釉基础上的创新,绿黄琉璃瓦延续了传统低温铅釉技术。同时琉璃瓦使用了两种不同的化妆土,正是多元技术的融合促进了釉色丰富与技术发展。研究为探索元代建筑陶瓷工艺提供了新的资料和信息。

致谢:感谢中国人民大学魏坚教授在本文写作过程中的指导与帮助,在此致以衷心的感谢。

### References

- [1] WANG Guan-yao(王光尧). Chinese Ancient System of Official Kiln(中国古代官窑制度). Beijing: Forbidden City Press(北京:紫禁城出版社), 2004. 102.
- [2] KANG Bao-qiang, LI He, DUAN Hong-ying, et al(康葆强,李合,段鸿莺,等). Palace Museum Journal(故宫学刊), 2018, (1): 191.
- [3] WEI Jian(魏坚). YuanShangDu(元上都). Beijing: Encyclopedia of China Publishing House(北京:中国大百科全书出版社), 2008. 305.
- [4] Hebei Provincial Institute of Cultural Heritage(河北省文物研究所). Archaeological Excavation Report of YuanZhongDu During 1998—2003(元中都 1998—2003 年发掘报告). Beijing: Cultural Relics Press(北京:文物出版社), 2012, 111.
- [5] FENG Mian(冯冕). Cultural Relics of Central Plains(中原文物), 2020, (1): 124.
- [6] LI He, DING Yin-zhong, CHEN Tie-mei, et al(李合,丁银忠,陈铁梅,等). Scientific Research on Chinese Cultural Relics(中国文物科学研究), 2013, (2): 79.
- [7] QIN Da-shu(秦大树). Huaxia Archaeology(华夏考古), 2018, (1): 58.
- [8] 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.
- [9] QIN Da-shu(秦大树). Cultural Relics Quarterly(文物季刊), 1999, (3): 59.

# X-Ray Fluorescence Spectroscopy Combined With SEM-EDS Analysis to Glaze Composition of Glazed Tiles in Yuan Dynasty

SHI Ruo-yu<sup>1</sup>, WEN Rui<sup>1\*</sup>, GAO Xiang<sup>2</sup>, WANG Wen-xuan<sup>1</sup>, BAO Li-ge<sup>3</sup>, ZHAO Xue-feng<sup>1</sup>, LI Zi-xuan<sup>1</sup>, CAO Kun<sup>1</sup>, XIAO Wei<sup>1</sup>, LI Yu-long<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Cultural Heritage Research and Conservation (Northwest University), School of Cultural Heritage (Northwest University), Xi'an 710127, China
2. School of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710075, China
3. Yuan Shangdu Cultural Heritage Administration, Xilingol League 027200, China
4. Management Office of Yuan Zhongdu Heritage Protection Zone, Zhangjiakou 076450, China

**Abstract** The glazed tile production technology of the Yuan Dynasty was inherited from the Song and Liao dynasties, which had an important impact on Ming and Qing Dynasties. It was a transitional period for the development of glazed tile production technology in China. The glazed tiles used in Shangdu and Zhongdu of the Yuan Dynasty represent the highest glazed tile production technology in the early and middle Yuan Dynasty. In order to explore the manufacturing technology and process characteristics of glazed tiles in different periods of Yuan Dynasty, this paper analyzes the composition of glaze layer of glazed tiles unearthed from the Yuanshangdu and the Yuanzhongdu by EDXRF and SEM-EDS, combined with archaeological data and related literature. The results show that the glaze layer of the Yuanshangdu and the Yuanzhongdu includes glaze and clay, and the thickness of clay is between 122 and 260  $\mu\text{m}$ . The glaze of Shangdu Malachite blue glazed tile belongs to the  $\text{PbO-K}_2\text{O-SiO}_2$  system, which is similar to that of Yuandu Malachite a blue glaze. The raw materials are composed of quartz, nitrate, lead powder and copper powder. The structure of blue glazed tile is compact, and the content of Ca and  $\text{SiO}_2$  is more than 20%. The raw materials may be anorthite and clay, which should be a part of the glaze. Shangdu green glaze and Zhongdu green glaze yellow glaze tile glaze are both  $\text{PbO-SiO}_2$  systems. The basic raw materials are quartz, lead powder, and colorants are copper and iron respectively. The formula of green glaze in the Yuanshangdu is close to that of the Northern Song Dynasty, and the formula of glaze is also in line with the records of "Yingzao Fashi", but the proportion of lead is gradually reduced to obtain lighter glaze color which is stable in the middle of Yuan Dynasty. The Pb/Si of yellow glazed tile in the Yuanzhongdu is similar to that of the Yuandadu, and the formula is gradually fixed in the exploration during middle period of Yuan Dynasty which is the basis of improving glaze during middle period of Ming Dynasty. All the glazed tiles' glaze is closely combined with body and slip. The clay has a high content of Ca and a thin thickness. It is likely to be  $\text{Ca(OH)}_2$ . The craftsman can not only save the cost but also improve the product quality when applying the clay. The three kinds of glaze colors belong to  $\text{PbO-K}_2\text{O-SiO}_2$  and  $\text{PbO-SiO}_2$  systems respectively, with obvious differences in composition materials. They are all used in architectural decoration, which greatly enriches the glaze color of the glass. The application of make-up clay in glass technology is also an innovation. Energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy has the characteristics of fast analysis and stable state, which has been widely used in the research of glazed tile. The research results of glazed tile in Shangdu and Zhongdu of Yuan Dynasty supplement the research data of glazed tile in the Yuan Dynasty, and provide some scientific basis for exploring the development history of glazed tile technology in China.

**Keywords** Glazed tile; Energy dispersive X-ray fluorescence; Glaze and slip; Technology

(Received Dec. 10, 2020; accepted Mar. 14, 2021)

\* Corresponding author