

· 学术交流 ·

中国古瓷中钙系釉类型划分标准及其在瓷釉研究中的应用<sup>①</sup>罗宏杰 李家治 高力明<sup>②</sup>

(西北轻工业学院,陕西咸阳)

## 摘 要

供助于草木灰 Seger 式的统计特性,作者给出了钙系釉(包括:钙釉;钙碱釉;碱钙釉)的划分标准。同时,用此标准分析讨论了中国南北方钙系釉的演变规律。

**关键词:** 中国古陶瓷;钙系釉划分标准;钙系釉演变规律

## 1. 引言

釉的分类基准是多种多样的。当以釉中的主要熔剂氧化物种类作为划分釉类型的基准时,中国古瓷釉基本可分为二大体系:一是铁系釉,二是钙系釉。铁系釉主要指的是黑釉,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在熔剂中占有较大的比例。钙系釉主要包括青釉及白釉,其中钙釉及钙-碱釉的主要熔剂是CaO,不过钙釉的CaO含量较高而已;碱-钙釉的熔剂则以K<sub>2</sub>O,Na<sub>2</sub>O为主,CaO为辅。铁系釉与钙系釉是很易依其化学组成及外观来区分的。但不同类型的钙系釉则较难区分,且至今尚无区分它们的统一标准。根据H. Seger的研究,认为0.3K<sub>2</sub>O·0.7CaO是石灰釉的标准碱性成分<sup>[1]</sup>。北村一郎则将石灰釉的碱性成分范围定为0.15~0.57KNaO,0.01~0.07MgO,0.4~0.81CaO<sup>[2]</sup>。《硅酸盐辞典》又以CaO的重量百分数为8作为石灰釉与石灰-碱釉的分界线<sup>[3]</sup>。而刘康时又在《陶瓷工艺原理》中认为,CaO的分子数为0.7~0.8,甚至更多者为石灰釉。同时又提出,若釉中CaO的重量百分

数小于10%,R<sub>2</sub>O重量百分数大于3%时,该釉为石灰碱釉<sup>[4]</sup>。由此可见,钙系釉的划分标准是一项亟待研究解决的课题。

中国古陶瓷化学组成数据库储存的数百个瓷釉的统计分析资料表明,钙系釉中CaO占总熔剂重量百分比在70~99%范围内变化,其均值为90%。由于这种釉并非都是由石灰制得的,因而称其为钙釉,钙-碱釉和碱-钙釉更为妥当。本工作的主要目的就是要讨论钙系釉中钙釉,钙-碱釉以及碱-钙釉的划分标准。由于中国古代青、白瓷釉都是钙系釉,它的进步和发展标志着中国古陶瓷的工艺发展过程。因此为钙系釉建立一套划分标准就不仅是名称问题,而是涉及到如何来衡量中国古瓷釉的发展水平问题。

## 2. 草木灰釉式图

早期的青釉可能是由草木灰或石灰石等富CaO原料,以及这些原料掺以少量瓷石而制得的。石灰石的CaO含量远较草木灰为高。故若将由单一草木灰所制得的釉称为钙

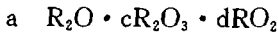
① 国家自然科学基金资助项目

② 中国科学院上海硅酸盐研究所

致谢:中国科学院上海硅酸盐研究所陈显求教授对本文提供了许多非常难得的建议,作者对此深表谢意!

釉,那么由单一石灰石所制得的釉也毫无疑问地归属于CaO釉的行列。因此,可以草木灰的釉式统计值作为划分钙釉的参照标准。

釉式可用下式表示:



b RO

其中,  $R_2O$ , RO 分别代表碱金属氧化物(包括  $K_2O$ ,  $Na_2O$  等)和碱土金属氧化物(包括  $CaO$ ,  $MgO$ );  $R_2O_3$ ,  $RO_2$  分别代表三价和四价氧化物。a、b、c 和 d 分别是各类氧化物当碱性氧化物( $R_2O$ , RO)的摩尔数为 1 时的系数。

从文献<sup>[5-7]</sup>分别选取草木灰样品 32 个,根据它们的化学组成,计算了每个样品釉式的系数 a 和 b,将计算结果标绘在图 1 中。

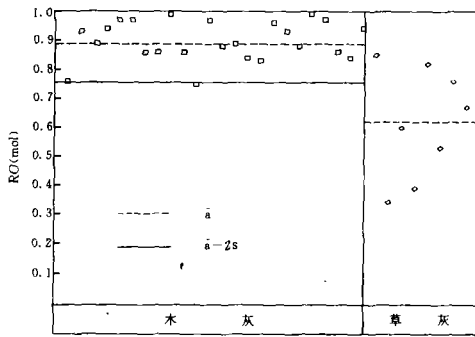


图 1 草木灰釉式 RO 分布图

### 3. 不同类型钙系釉划分标准的讨论

草木灰是古代制釉所使用的原料之一,分草灰和木灰二种。一般草灰的  $R_2O$  含量较高,而 RO 含量较低<sup>[8]</sup>。 $R_2O$  易溶于水,故用草灰浆制釉的结果使得引入到釉中的  $R_2O$  含量往往较草灰的测试值低,而釉中 RO 的含量则较草灰的测试值为高。与之相反的是,由木灰所制得的釉的组成与木灰的测试组成较为相近。木灰是草木灰的主要成分,且其资源较草灰为丰富,常年都可被采用,是制釉的主要原料。因此,以木灰釉式系数 b 的统计特性作为划分钙系釉的参照标准更为适宜。

计算木灰的釉式系数 b,其统计特征值

列在表 1 中。

表 1 木灰釉式系数 b 的统计特征值

最小值	最大值	平均值(b)	标准差(s)
0.75	0.99	0.89	0.065

经计算得知,釉式系数 b 的变化近似服从正态分布。由正态分布的理论得知,b 值位于区间  $(b-2s) \sim (b+2s)$  的概率为 95.44%<sup>[9]</sup>。故若以  $b-2s=0.76$  作为钙釉的下限可能是可以接受且比较合理的。另外,当釉式系数  $a=b=0.5$  时,釉中的碱金属氧化物与碱土金属氧化物的摩尔数正好相等,故  $b=0.5$  可作为钙-碱釉与碱-钙釉的分界线。因此,钙系釉可用以下标准予以划分:

钙釉:  $b \geq 0.76$

钙-碱釉:  $0.76 > b \geq 0.50$

碱-钙釉:  $0.50 > b$

### 4. 钙系釉划分标准与南北方青、白瓷釉

从中国古陶瓷化学组成数据库<sup>[10]</sup>中分别选取南方与北方青釉和白釉样品 247 和 97 个,计算每个样品釉式的系数 a 和 b,并将计算结果分别标绘在图 2 和图 3 中。

#### 4.1 南方

从图 2 可见,除个别窑口瓷釉外,大部分南方青、白瓷釉的釉式系数 b 随时代的推移而逐渐减小,伴随着瓷釉类型由钙釉→钙→碱釉→碱-钙釉的变化。这记录反映了人们对富 CaO 原料与富  $K_2O$ 、 $Na_2O$  原料制釉特性的认识过程。

宋代以前的瓷釉都位于钙釉的组成区域内,其釉的主要熔剂为 CaO,可能是由单一富 CaO 原料或配方中引用较多量的富 CaO 原料而制得的。自宋代开始,釉中的  $K_2O$ 、 $Na_2O$  含量已有增加的趋势。如少部分德化白瓷、龙泉黑胎青瓷以及约 50% 的龙泉白胎青瓷釉的组成点都已位于钙-碱釉的组成区域内。

反映了釉中富  $K_2O, Na_2O$  瓷石用量的增加或瓷石淘洗程度的提高。龙泉白胎青瓷釉的  $b$  均值为 0.77, 已接近钙釉与钙-碱釉的分界线 0.76, 远较宋代其它窑口瓷釉的  $b$  均值为低。说明宋代龙泉白胎青瓷釉是南方最早大规模制造的钙-碱釉。元代以后, 以景德镇为

代表的瓷釉的釉式系数  $b$  不断减少, 导致了明清时期碱-钙釉的出现。这些碱-钙釉的釉式系数  $b$  基本与釉石的釉式系数  $b$  相等 (釉石的釉式  $b$  为 0.3~0.4), 反映了此时釉配方中釉石的引用量已相当高, 甚至用单一釉石也可能制成这种釉。

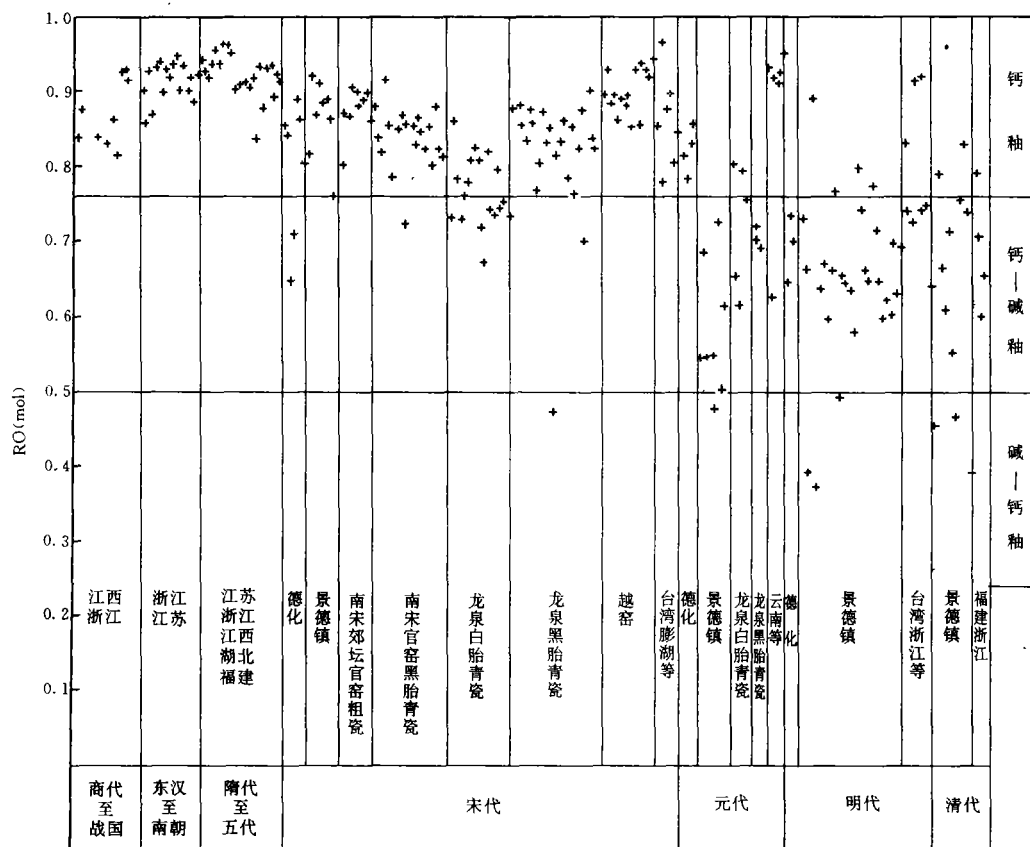


图2 南方青、白瓷釉式 RO 变化图

#### 4.2 北方

北方瓷釉的釉式系数  $b$  基本位于 0.7~0.9 的范围内, 似无南方瓷釉的变化规律, 这说明北方的制釉配方 (包括原料选用及配比) 变化不大。但是, 值得指出的是, 早在隋代, 北方就已出现钙-碱釉, 远较南方同类釉的历史为早。

#### 5. 结论

南北方青、白瓷釉的类型可以其釉式系数  $b$  予以划分:

钙釉:  $b \geq 0.76$

钙-碱釉:  $0.76 > b \geq 0.50$

碱-钙釉:  $0.50 > b$

南北方青、白瓷釉的釉式  $b$  随着时代的

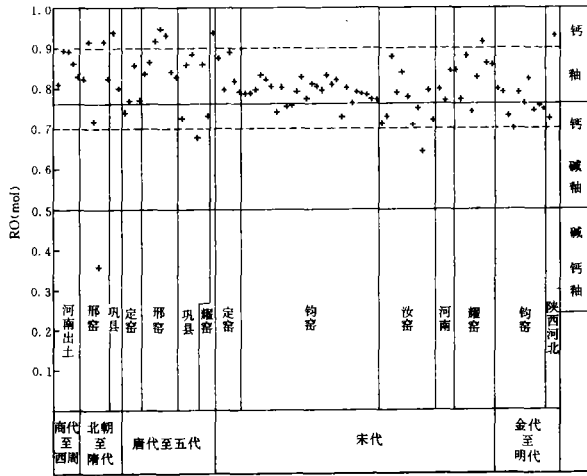


图3 北方青、白瓷釉式 RO 变化图

推移而不断减少,伴随着瓷釉类型由钙釉→钙-碱釉→碱-钙釉的变化。宋代的龙泉白胎青瓷釉是南方最早大规模制造的钙-碱釉。

北方瓷釉的釉式系数 b 似无南方瓷釉的变化规律,大部分位于 0.7~0.9 的范围内。早在隋代,北方就已出现了钙-碱釉,它是目前所发现的最早钙-碱釉。

参考文献

[1] 祝桂洪,周健儿等编译. 陶瓷釉配制基础. 北京,轻工业出版社,1989,17

[2] 祝桂洪,周健儿等编译. 陶瓷釉配制基础. 北京,轻工业出版社,1989.

[3] 中国硅酸盐学会编. 硅酸盐辞典. 北京,中国建筑工业出版社,1984,812

[4] 刘康时. 陶瓷工艺原理. 广州,华南理工大学出版社,1990,185

[5] 张福康. 中国传统高温釉的起源. 见: 中国科学院上海硅酸盐研究所编,中国古陶瓷研究,北京,科学出版社 1987,41

[6] 陈显求,黄瑞福,姜铃章,虞玲,阮美玲. 建窑兔毫盏制品的结构本质. 河北陶瓷,1983(2): 51

[7] 李国桢,郭演仪. 中国名瓷工艺基础. 上海,上海科学技术出版社,1985,30

[8] 陈显求,李家治,陈士萍. 科学,1985(1),31

[9] 於崇文等编著. 数学地质的方法与应用—地质与化探工作中的多元统计分析. 北京,冶金工业出版社,1980,32

[10] 罗宏杰,高力明,游恩溥. 中国古陶瓷胎、釉化学组成数据库初步建成. 西北轻工业学院学报,1989,2(7): 91