



白玉金边素瓷胎，雕龙描凤巧安排。

玲珑剔透万般好，静中见动青山来。

——[清]乾隆帝

# 穿越时间之河 探寻古老技艺

## ——钙同位素揭秘古代陶瓷制釉技术

□ 文图 / 李 合 孙 剑

**作者简介** 李合，研究馆员，从事古陶瓷科技研究。

孙剑，副研究员，从事同位素地球化学研究。

我国是世界上著名的陶瓷之国，瓷器的创制与发展是我国古代伟大的发明之一，在我国乃至世界文明史上写下浓重一笔。陶瓷发展史也是我们民族发展史的一部分。

### 古代陶瓷制釉技术

研究表明，我国先民早在2万年前就已经会烧制陶器。经过长期发展，商周时期就已掌握了制釉技术并成功烧制出原始青瓷；东汉时期，真正意义上的瓷器在浙江上虞一带产生。之后，隋

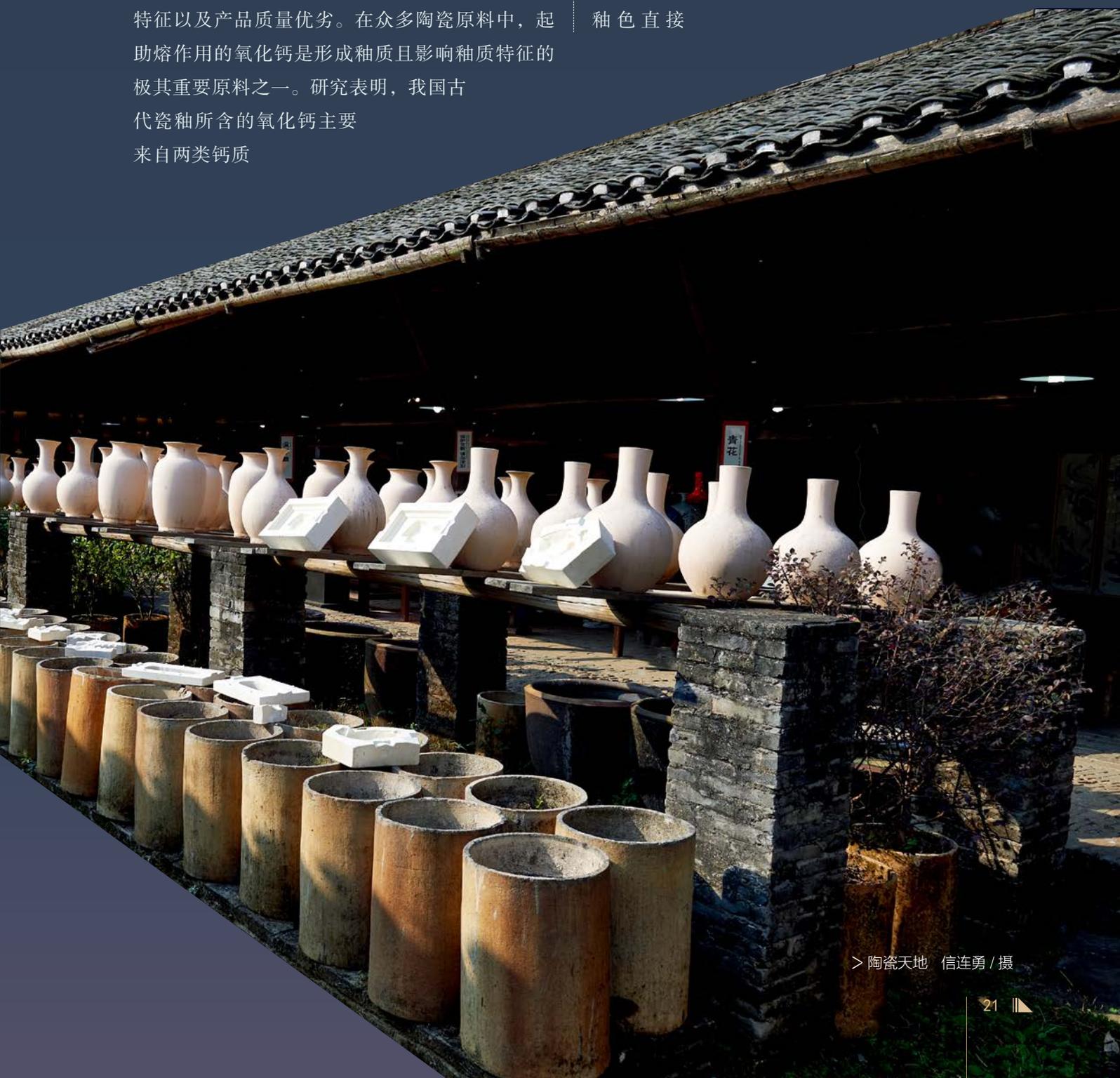
唐时期瓷器的制作技术和艺术创作已达到高度成熟，其中越窑青瓷如冰似玉，邢窑白瓷类银似雪，由此逐渐形成“南青北白”的制瓷业格局。宋代更是我国古代制瓷的鼎盛时期，定窑、磁州窑、汝窑、官窑等名窑涌现。自元代起，江西景德镇逐渐成为全国瓷器制造中心，明清时期景德镇制瓷技术则更加登峰造极，规模宏大，绵延五六百年而不衰。景德镇窑烧制的代表性瓷器有高温烧成的釉里红、青花以及低温烧制的彩瓷，等等。

那么，古陶瓷是如何烧制、瓷釉又是如何形成和发展的呢？国内外学者对我国古陶瓷进行了

长期而深入的研究，科学地揭示了历代古陶瓷烧制工艺特征与发展规律。我国著名古陶瓷泰斗李家治先生主编的《中国科学技术史：陶瓷卷》一书系统总结了我国古陶瓷取得的技术成就，其中瓷釉的形成和发展被誉为中国陶瓷发展史上三次重大技术突破之一。根据陶瓷工艺学相关知识可知，古代制釉技术的核心在于制釉原料的选择和配比，这决定了瓷器后期烧成工艺、产品呈色和特征以及产品质量优劣。在众多陶瓷原料中，起助熔作用的氧化钙是形成釉质且影响釉质特征的极其重要原料之一。研究表明，我国古代瓷釉所含的氧化钙主要来自两类钙质

原料：草木灰和钙质矿物（主要是石灰石）。由此，根据钙质原料引入方式不同，大体可将我国古代瓷釉发展过程分为两个阶段：早期瓷釉一般使用草木灰原料烧制而成，可称为草木灰釉；后期则采取石灰石与草木灰一起烧炼成釉灰再熔制成釉，可称为釉灰釉。

草木灰釉不仅烧制时间早，延续时间长，其制釉技术与釉色直接





原始青瓷



[唐] 越窑秘色瓷



[唐] 邢窑白釉花式碗



[宋] 定窑孩儿枕



[元] 青花釉里红盖罐





〔西晋〕青釉羊形烛台

〔宋〕磁州窑白地黑花马戏图八方枕



〔宋〕汝窑弦纹三足樽式炉



〔宋〕官窑



〔清·雍正〕青花如意耳扁壶



〔清·乾隆〕各种釉彩大瓶



> 连通古今（背景图） 信连勇 / 摄



影响了我国乃至世界瓷釉的发展与审美取向。时至今日，一些陶瓷作品依然选择单一草木灰作为瓷釉的钙质原料来源。然而在长期制瓷实践中，古代窑工逐渐发现草木灰配釉具有化学组分不稳定、熔融温度范围太窄、很难控制等缺点。为克服这些缺点，古代窑工经过长期摸索尝试，有目的地选择钙质矿物原料（如石灰石、白云石等）与草木灰一起烧炼成釉灰制釉。现阶段研究表明，北方白瓷大概于隋唐时期就已经逐渐使用钙质矿物原料用于制釉，北宋时期釉灰的使用更加普遍；以景德镇和越窑为代表的南方青瓷大概于晚唐、五代时期逐渐由草木灰釉转变为釉灰釉。宋元时期，景德镇和龙泉青瓷普遍采用了草木灰与石灰石一起烧炼成釉灰再与瓷石类原料混合的制釉技术，明清时期景德镇的釉灰工艺则更加成熟。

那么，我们如何得知古代瓷釉使用了何种钙质原料呢？

首先，来自古代文献记载。南宋蒋祈《陶记》中记载：“攸山，山槎灰之，制釉者取之。

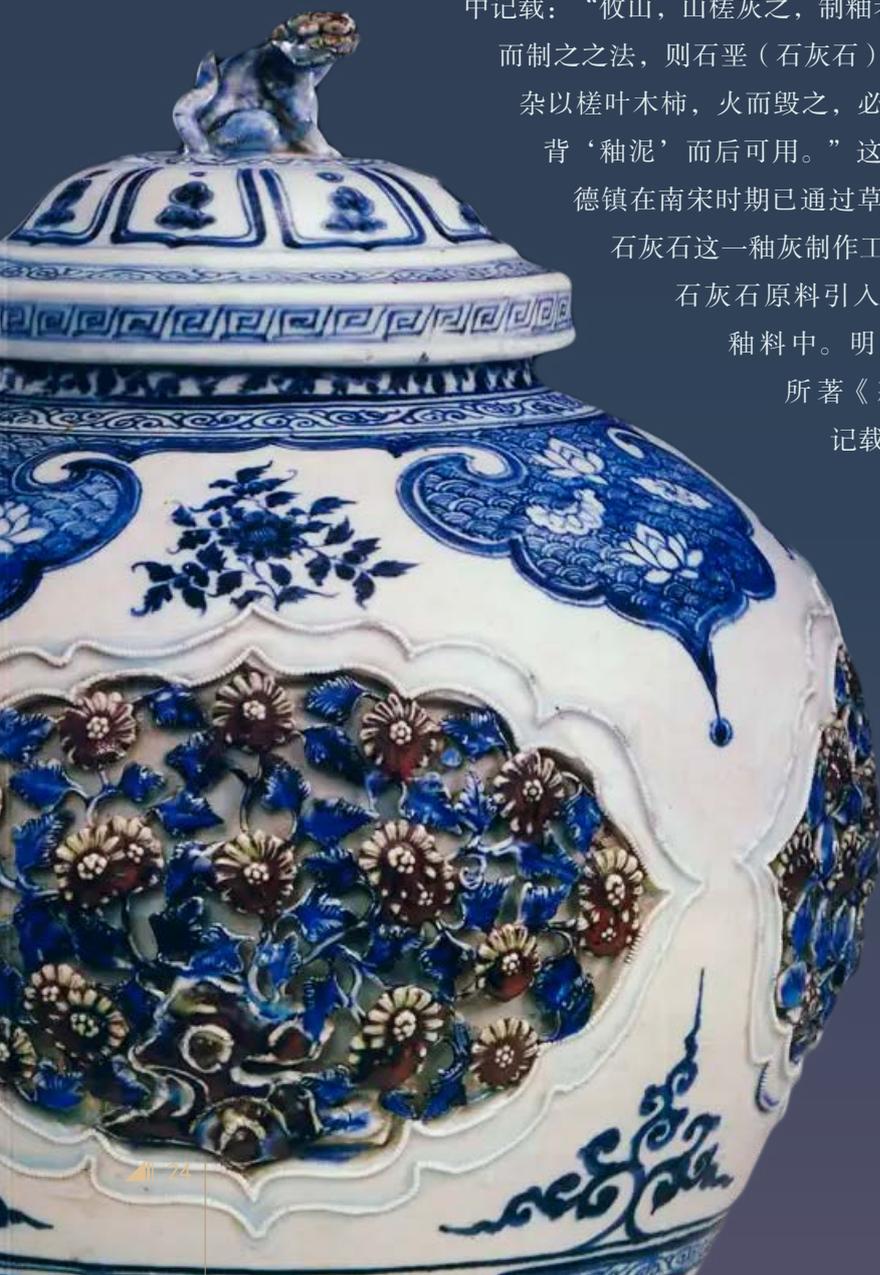
而制之之法，则石埕（石灰石）炼灰，杂以槎叶木柿，火而毁之，必剂以岭背‘釉泥’而后可用。”这表明景

德镇在南宋时期已通过草木煅烧石灰石这一釉灰制作工艺，将

石灰石原料引入到陶瓷釉料中。明代陆容

所著《菽园杂记》记载了龙泉

瓷所用釉料的制作方法：“釉则取诸山中，蓄木叶炼成为灰，并白石末澄取细者，合而为釉。”基于此记载，有学者认为龙泉青瓷采用了釉灰工艺。清代关于釉灰制作工艺的记载更加详细，如唐英《陶冶图说》中所记：“釉无灰不成。釉灰出乐平县，在景德镇南百四十里，以青白石与凤尾草迭叠烧炼，用水淘洗即成釉灰。配以白不（音 dǔ n）细泥，与釉灰调和成釉浆。”同时代的《南窑笔记》记载釉灰“出浮梁之长山，取山之坚石，火炼成灰，复用蕨炼之三昼夜，春至细，以水澄之。用于釉内，以发瓷之光气。盖釉无灰则枯槁无色泽矣。”由此表明，清代景德镇地区釉灰工艺更加完善与成熟。时至今日，景德镇传统釉灰的制备工艺仍延续着清代釉灰的制作方法：先将石灰石块置于石灰窑中烧成石灰，再用适量的水使之水解成氢氧化钙；氢氧化钙再和狼萁草（景德镇地区常见的蕨类植物）相间迭叠并反复几次煅烧，所得之物即为釉灰。然而，我国古人多记载如何赏鉴陶瓷，仅有少量涉及陶瓷烧制工艺技术的文献流传下来。而这些关于陶瓷烧制工艺技术的文献又存有语焉不详、记载错误情况，一定程度上限制或者阻碍了我们对古代陶瓷烧制技术的科学认知。例如，关于



我国采用釉灰制釉最早的文献记载为南宋时期，而考古与化学测试研究表明我国釉灰使用的时间可能更早。

其次，古代瓷窑址的考古发掘工作。1987年，河北磁县观台窑考古，发掘出土一座窑炉，窑炉内存在石灰石与草木灰混合的原料遗存，考古人员确认这是北宋时期专门烧制釉灰的窑炉。2009年，定窑考古发掘出土一些白色浆块与草木灰的混合物，经科技检测鉴定为石灰石与侧柏灰，由此可知，定窑于北宋时期就采用了釉灰技术。上述考古工作是古代瓷窑使用釉灰最直接考古学证据，将我国使用釉灰的可靠年代上溯到北宋时期，比南宋《陶记》成书年代早了一百年左右。2016年，唐代巩义窑址出土了专门烧制石灰石的窑炉，考古人员推测该石灰窑烧制的石灰石原料极有可能用于制釉。

再次，对瓷釉的成分分析。研究表明，草木灰中除氧化钙含量较高之外，还伴有较高含量的镁、磷和锰等元素，而瓷土、黏土以及钙质矿物原料通常不含或仅含有少量磷、锰等元素。因此，草木灰釉的成分特征是釉中氧化钙、氧化磷和氧化锰含量较高且存在相关性。当采用石灰石与草木灰烧炼的釉灰用于制釉时，其釉中磷、锰等元素含量会发生突降。基于此，根据瓷釉成分推测商周时期原始青瓷就是草木灰釉和自然落灰釉，并影响了之后的汉晋乃至唐宋时期的青瓷生产。而北魏时期河南巩义的窑工在制作白釉时可能使用了含镁的外观较白的低铁矿物原料，如白云石、滑石，等等。唐代邢窑钙质原料以草木灰为主，但部分白釉可能使用了石灰石或者白云石原料。浙江慈溪上林湖越窑青瓷的瓷釉成分在晚唐至五代时期发生了改变，研究人员推测，越窑青瓷制釉技术发生改变的原因可能在于采用了釉灰制釉。景德镇兰田窑青瓷釉料组成于五代时期发生了改变，由此根据釉中氧化镁、氧化磷以及氧化钙的变化规律推测五代时期釉料中引入了富含镁的石

灰石类原料。测试表明，北宋时期定窑白瓷釉可能使用了釉灰制釉技术。南宋时期，杭州老虎洞官窑青瓷的釉料也由钙釉向钙碱釉发生转化，并有学者根据釉中化学成分推测南宋官窑青瓷可能采用了草木灰和石灰石煅烧后的釉灰制釉。由于我国幅员辽阔，烧制古陶瓷的窑口众多，不同窑口周边钙质原料存在显著地区差异。如北方地区常使用各种木灰以及秸秆灰制釉；南方则多采用狼萁草、竹木灰、松木灰以及稻草灰，等等。测试表明，不同种类草木灰的成分变化范围非常大；同时，矿物钙质原料又有石灰石、方解石、白云石之别，甚至贝壳灰也可用于制釉。由此，钙质原料的多样性和复杂性可能对不同窑口瓷釉成分特征的影响规律不同，从而影响采用瓷釉的成分分析法判断瓷釉钙质原料来源的准确性。

总之，目前对古代制釉技术，特别是瓷釉钙质原料引入方式的研究主要是基于古代文献、考古发掘、瓷釉的成分分析等研究方法与技术手段，并取得了系列研究成果。而目前学界在古代制釉技术，特别是釉灰的起源时间，以及如何演变等古陶瓷技术史上的一些关键问题尚存在一些争议。因此，古陶瓷制釉技术的研究迫切需要引入新的测试方法与技术。

## 同位素示踪技术

同一元素中质子数相同、中子数不同的一些原子被称为同位素。同位素相当于元素的“基因”或者“指纹”，可以追踪元素的来源和循环演化。同位素示踪技术是当前地球科学领域物质来源示踪的前沿技术。传统的同位素示踪技术主要集中于碳、氢、氧、氮、硫气体稳定同位素和铷、钕、铅等少数的放射性同位素。世纪之交，随着同位素质谱技术取得突破性进展，元素周期表中具有多个同位素的元素几乎都可以进行同位素比值的高精度测定，从而使得钙、铁、镁等一系列金属元素的稳定同位素示踪技术的应用成为可能。

学者们曾尝试采用锶同位素示踪方法对玻璃或者瓷釉中的钙质原料进行分析表征，并取得了一些研究成果。理论上，锶同位素可以识别钙质原料中锶元素的来源，但由于锶是钙质原料中的微量元素，容易受某种特定矿物或其他原料锶元素的同位素信号“干扰”。因此，锶同位素示踪方法在判断古代瓷釉采用了何种钙质原料方面仍有一定的局限性和较大的不确定性。

相比之下，钙是瓷釉钙质原料中最主要的元素之一，因此，利用钙同位素示踪技术追踪钙元素的来源、识别瓷釉钙质原料，是更直接的方法。

钙是自然界的常见元素，有 $^{40}\text{Ca}$ 、 $^{42}\text{Ca}$ 、 $^{43}\text{Ca}$ 、 $^{44}\text{Ca}$ 、 $^{46}\text{Ca}$ 和 $^{48}\text{Ca}$ 六种稳定同位素。钙同位素的研究最早始于20世纪30年代，受分析测试技术能力所限，发展缓慢。直到2000年左右，随着测试技术的突破，钙同位素研究开始得到较快的发展，并开始应用于地球表面圈层的研究。近几年来，国内一些实验室进一步发展了钙同位素的分析测试技术，并将钙同位

素示踪技术应用于高温地质过程的研究。

钙同位素示踪技术的兴起为古陶瓷制釉技术的研究提供了新的契机。

## 钙同位素揭秘古代陶瓷制釉技术

理论上，对于瓷釉所用钙质原料的识别，最直接的方法是用钙同位素示踪技术追踪钙元素的来源。由此，故宫博物院与中国地质科学院地质研究所自然资源部同位素地质重点实验室的科研团队，将地球化学中新兴的钙同位素示踪技术探索应用于古陶瓷制釉技术的研究，以期揭示古代瓷器究竟采用了何种钙质原料制釉。

钙同位素示踪技术能否真正有效识别瓷釉的钙质原料特征，需要满足以下条件：（1）古代窑址周边的草木灰和石灰石原料两者的钙同位素组成有明显差别；（2）瓷釉在高温烧制过程中不会改变钙质原料初始的钙同位素组成；

（3）其他添加原料的钙含量不会影响瓷釉的钙同位素比值。由于草木灰和石灰石中的钙是主要元素，其他添加原料主要为长石、黏土，其钙含量远低于草木灰和石灰石，因此第3个条件可以满足。对于前两个条件，研究团队开展了资料调研和实验研究。

资料显示，植物和沉积碳酸盐岩的钙同位素组成（用 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 表示）差别明显：植物的 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 统计平均值为 $-0.02\text{‰}$ ，而沉积碳酸盐岩的 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 平均值为 $0.28\text{‰}$ 。因此，理论上用于制釉的两种原料：草木灰和石灰石的钙同位素组成就有显著差别。实地考察中，研究团队实取了河南宝丰汝窑和浙江杭州南宋官窑周围的两种原料，并测量得出：石灰石类原料的钙同位素组成（ $\delta^{44/42}\text{Ca}$ ）在 $0.15\text{‰} \sim 0.41\text{‰}$ 之间，草木灰的 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 在 $-0.23\text{‰} \sim -0.04\text{‰}$ 之间，与资料调研的植物和沉积碳酸盐岩的钙同位素组成统计结果基本一致。即在实际情况



下，两种制釉原料也显示出了截然不同的钙同位素组成特征。

之后的烧制过程又是否会影响钙同位素组成呢？答案是否定的。理论上，钙元素具有较高的熔点（842℃）和沸点（1484℃），在高温烧制过程中不易挥发，也就基本不会发生同位素组成的变化。为验证这一点，研究团队模拟实际瓷器烧制过程：将6种不同配方的釉料施于胎体，并干燥后于实验电炉内1200℃高温下烧制成釉，冷却后用金刚牙钻打磨釉面、采集约0.1~0.2克粉末进行钙同位素测试。其中三个为石灰石釉，且石灰石的加入量依次降低；另外三个配方为草木灰釉，且草木灰的加入量依次降低。实验结果显示，经过高温烧制后，两种釉料在钙同位素组成上依旧有着明显差异。同时，我们惊喜地发现，瓷釉的 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 数据基本不随石灰石或草木灰的加入量而变化，这意味着瓷釉的 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 仅受钙质原料种类的影响。

从原料到烧制过程，两种釉质都显示出了在钙同位素组成这一特征上的显著差异，这也表明钙同位素示踪方法非常适用于科学揭示我国古代瓷釉钙质来源主要是草木灰还是石灰石类原料。

不仅如此，由于文献记载不详且长期缺乏有效的研究探测方法，我国古代瓷釉所用釉灰中石灰石与草木灰的混合比例以及演变规律等一直神秘未解。钙同位素示踪方法则为定量认识古代釉灰中石灰石与草木灰的配比关系提供了一种可能。根据模拟实验结果，随着釉灰中草木灰用量的降低，石灰石用量的提高，瓷釉的 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 趋于接近石灰石类原料的数值。模拟实验测试结果与石灰石和草木灰原料按不同比例混合的理论计算结果基本吻合。因此，通过测试瓷釉的钙同位素比值可判断出古代瓷釉中草木灰与石灰石原料的加入比例，这对于科学揭示古代瓷釉所用釉灰的配比关系具有重要的科学价值与意义。

通过上述研究工作，科研团队建立了一种钙

同位素示踪技术分析古代制釉原料的技术方法与流程，并初步应用于景德镇历代瓷釉所用钙质原料引入方式的研究。钙同位素示踪技术分析结果显示，景德镇晚唐至五代时期生产的瓷釉的 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 数据处在草木灰原料数值范围之内，推测晚唐至五代瓷釉主要由草木灰烧制而成；而宋代、元代及明代烧制的瓷釉 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 明显提高，推测采用了釉灰技术。钙同位素示踪技术研究结果与文献中关于景德镇釉灰使用时间的记载基本吻合，一方面印证了《陶记》中记载景德镇地区釉灰技术起源时间的正确性，另一方面也表明钙同位素示踪技术在研究古代瓷釉方面具有极高的潜力与应用价值。

我国历代烧制的陶瓷制品无一不是精美的艺术品，无一不是科学技术的结晶，无一不是对人类文化的重大贡献，无一不是中国文化史的重要组成部分。古代陶瓷的神秘烧制技术持续引发大众的好奇与关注，钙同位素示踪技术的兴起为古陶瓷制釉技术的研究提供了新的契机。研究表明，钙同位素示踪技术可直接表征古代釉料中钙质原料的特征与演变规律，有望揭开古代陶瓷制釉技术的神秘面纱，这为科学揭示古代陶瓷蕴含的丰富科技内涵提供了一种新技术方法。

本文由国家重点研发计划“可移动文物价值认知及关键技术研究（无机质类）（编号：2019YFC1520202）”和国家自然科学基金（编号：41773018）项目联合资助。

---

作者单位 /

李合：故宫博物院文保科技部，古陶瓷保护研究国家文物局重点科研基地

孙剑：中国地质科学院地质研究所，自然资源部同位素地质重点实验室，自然资源部深地动力学重点实验室

---

（本文编辑：张佳楠）