

# 菏泽古船一件青花花鸟瓷盘的保护研究

白广珍<sup>1</sup> 段鸿莺<sup>2</sup> 吴双成<sup>1</sup> 曲亮<sup>2</sup> 雷勇<sup>2</sup> 吕凤涛<sup>3</sup> 任庆山<sup>4</sup>

(1. 山东省文物保护修复中心, 山东济南, 250014; 2. 故宫博物院文保科技部, 北京, 100009;  
3. 菏泽市文物保护中心, 山东菏泽, 274000; 4. 菏泽市博物馆, 山东菏泽, 274000)

**摘要** 根据显微镜、X射线荧光、X射线衍射等分析测试结果来看, 菏泽古船出土的青花花鸟瓷盘符合景德镇元代青花瓷器特征。在对该器物进行病害评估的基础上, 制定保护修复预案。经清洗、黏接、补配和上釉等保护修复工作后, 消除缺损、铁锈侵蚀等病害, 最大限度恢复了其原貌, 为类似文物的保护修复提供了参考。

**关键词** 元青花 分析测试 保护修复

## 1 概 况

### 1.1 文物考古背景

2010年10月, 山东省文物考古研究所联合菏泽市文物事业管理处在菏泽市牡丹区中华东路与和平路路口西南约250m处, 国贸中心建筑工地上, 发掘出土了一艘木质古船。从出土器物及菏泽古船的制作技术看, 此船沉没的年代为元代<sup>[1]</sup>。在古船内及周围发现100余件文物, 主要包括瓷器、漆器、玉器、石器、铁器、铜器、金器等。其中龙纹梅瓶、花鸟瓷盘和鱼藻纹高足碗等元青花瓷器引起了社会广泛关注。

为做好该批文物保护修复工作, 山东省文物保护修复中心联合菏泽市文物保护中心等单位开展了前期研究, 编制保护修复方案, 并具体实施了保护修复工作。本文系统整理青花花鸟瓷盘(HZC035)的分析与保护修复工作, 以求方家指正。

### 1.2 青花花鸟瓷盘基本信息

青花瓷又称白地青花瓷, 常简称青花, 是中国瓷器的主流品种之一, 属釉下彩瓷。青花瓷是以含氧化钴的钴矿为原料, 在陶瓷坯体上描绘纹饰, 再罩上一层透明釉, 经高温还原焰一次烧成。青花瓷始创于唐代, 成熟于元代, 鼎盛于明清时期。

这件青花花鸟瓷盘口径15.7cm, 底径13.0cm, 通高1.6cm, 重155.0g。青白釉, 花口, 弧腹, 平砂底, 底部不施釉。盘内绘凤穿花纹, 凤尾较短。所绘花卉为单层扁菊花, 花大叶小; 盘口饰卷草纹。胎质细白, 釉色莹润, 具有典型的元代特征(图1)。



图1 青花花鸟瓷盘保护修复前

## 2 分析检测与病害评估

### 2.1 分析测试

#### 2.1.1 仪器与设备

##### 2.1.1.1 显微镜

徕卡S9i体视显微镜。

##### 2.1.1.2 X射线荧光能谱仪

采用美国布鲁克公司Tracer-3D型便携X射线荧光能谱仪对瓷器胎釉进行无损分析测试。

测试条件：A. 在抽真空情况下，采用15kV电压，55 $\mu$ A电流，测量活时间为300s，测量面积为3mm $\times$ 4mm，利用仪器自带的陶瓷主微量元素曲线对Na-Fe元素进行了定量分析；B. 采用40kV电压，10.3 $\mu$ A电流，测量活时间为300s，测量面积为3mm $\times$ 4mm，利用仪器自带的陶瓷微量元素曲线对Fe-U元素进行了定量分析。

##### 2.1.1.3 X射线衍射仪

日本理学公司的D/max-2550PC型X射线衍射仪。

测试条件为工作电压40kV，工作电流150mA，扫描角度范围3 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ ，步长0.02 $^{\circ}$ ，发散狭缝（DS）、防散射狭缝（SS）1 $^{\circ}$ ，接收狭缝（RS）0.3mm。采集瓷器表面黄色侵蚀（附着物），先在玛瑙研钵中将样品研成精粉，然后涂敷在单晶硅样品架上，送入X射线衍射仪样品室进行测试。

#### 2.1.2 测试结果

##### 2.1.2.1 显微结构

通过显微观察，铁锈黏土等黄色表面侵蚀多浮于器物釉层，另外存在较为典型的苏麻离青钴料的“铁锈斑”（图2）。铁锈斑呈不规则块状、大小不一，中央呈浓黑色、外边界呈褐色，从中心向外逐渐由黑色、黑褐色、褐色自然过渡，边界晕散不光滑。在青花料的堆积部位，如顿笔处等常出现铁锈斑现象。

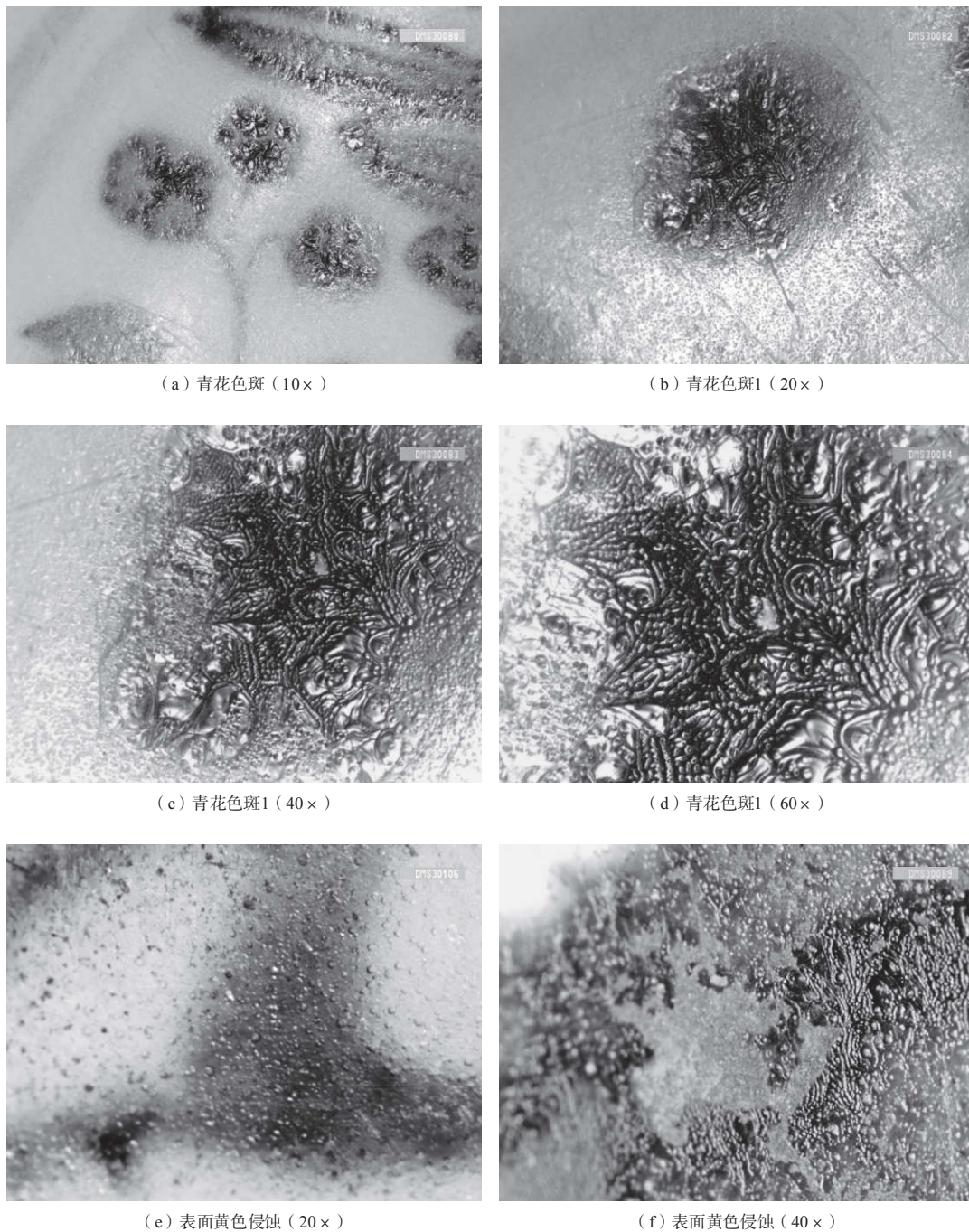


图2 青花花鸟瓷盘局部显微照片

### 2.1.2.2 胎体及釉料的成分

选择器物外壁腹部较为平整部位，测试区域小心避开裂纹或者污染区域，并在测试前清理了测试点（图3），测试重点为瓷盘胎体、透明釉和青花料（表1、图4）。



图3 青花花鸟纹瓷盘测试点位置

表1 HZC035元青花花鸟盘样品釉元素组成 (单位: wt%)

组成	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>
透明釉	0.67	0.73	11.19	75.26	2.86	7.27	0.07	0.09	0.86
胎体	0.59	0.87	26.79	67.13	2.21	0.12	0.09	0.08	1.13

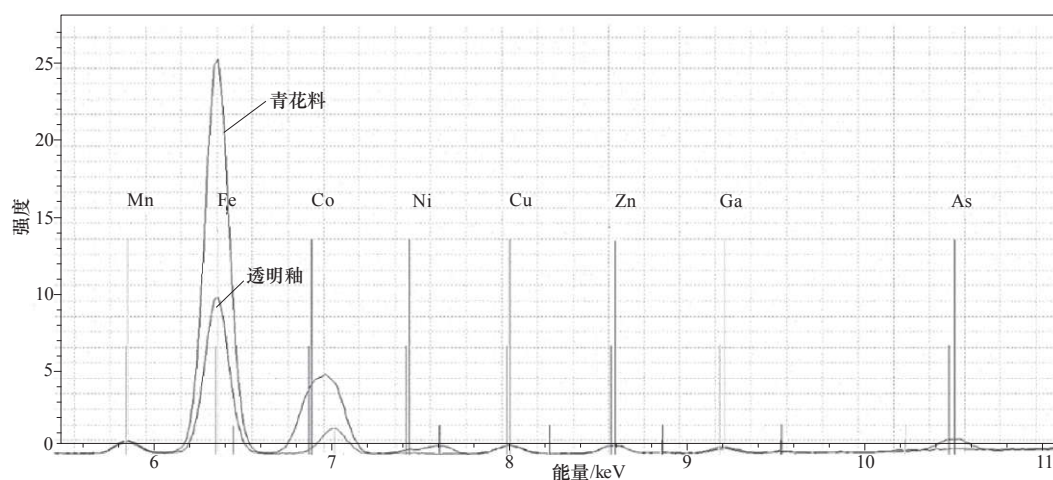


图4 青花料(含透明釉)和透明釉的对比X射线荧光图谱

### 2.1.2.3 表面黄色侵蚀分析

瓷盘正面及盘底表面有大面积黄色侵蚀, 经取样做X射线衍射分析(图5), 含有铁锰的氧化物(如赤铁矿、针铁矿、菱锰矿)和土壤成分(如石英、方解石、钠长石、石膏等)。该瓷盘与其他铁器一起出土, 受到铁器腐蚀物的影响。

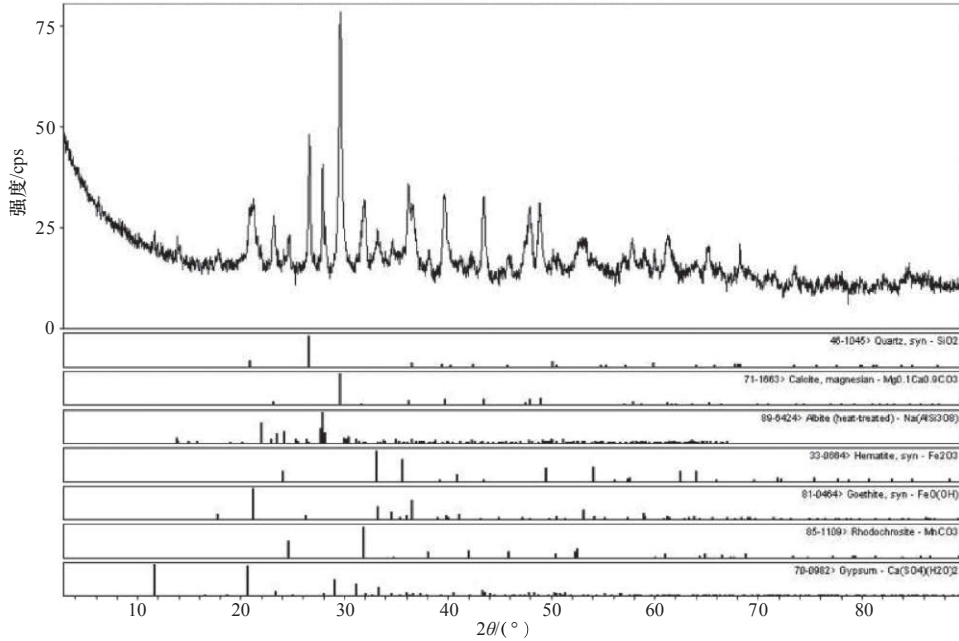


图5 黄色侵蚀样品的X射线衍射分析图谱

## 2.2 病害评估

器物整体较为完整，破碎成3块。为方便展览和保管，曾采用氰基丙烯酸酯瞬干胶对碎片进行了临时拼对黏接，另外破碎处有1cm左右长度的三角形缺损。

# 3 保护与修复

## 3.1 原则与目的

遵照文物保护基本原则，针对病害特征采取相应的保护修复措施，最大限度地恢复文物原貌，延长文物寿命，发掘文物价值。

特别对于可发展病害，应将病患彻底去除或转化，满足文物在一般库房保存条件下相对长久保存和展览要求。修复工作按照文物修复“修旧如旧”的原则来开展，且兼顾该文物的历史、科学及艺术价值。

## 3.2 保护修复流程

青花花鸟瓷盘保护修复工作拟采用的技术路线：建档→分析检测→拆解→清洗→黏接→补配→上釉做色→完善档案。

### 3.2.1 拆解

因器物出土后采用瞬干胶临时黏接，且稍有错位。为保证修复效果，首先采用丙酮溶液滴灌贴敷胶黏位置，软化、溶解胶黏剂从而使瓷片脱离 [图6 (a)]。



(a) 拆解

(b) 清洗

图6 青花花鸟瓷盘的拆解和清洗

### 3.2.2 清洗

清洗主要是指对瓷器的冲口、裂缝、断碴、伤釉等处的各类有机、无机污垢以及各类侵蚀进行彻底清理，以便下一步的黏接补配和上釉做色工作。

首先把器物放入威派斯清洗液中浸泡，软化器物碴口处残留的胶黏物，然后采用丙酮溶液清洗干净碴口。对于表面大面积的黄色铁锈侵蚀，先从腐蚀性小、成熟的化学清洗试剂入手，在器物上进行局部实验，取得一定效果后，再大面积使用。我们采用蘸取棉签过氧化氢和氨水的混合溶液对铁锈侵蚀等污染进行清洗，去除效果较好 [图6 (b)]。污染去除干净后，再将文物放入去离子水中浸泡，清洗置换出残留的化学清洗剂。

### 3.2.3 黏接

拼对瓷片，不能有丝毫错位。先用热熔胶固定，确定无误后用手术刀片蘸取Araldite 2020环氧树脂胶流入缝隙中进行黏接，使用不掉毛的棉签擦去缝隙边多余胶液。室温下16~25h后，树脂完全固化。

### 3.2.4 补配

补配缺损部位。采用Araldite 2020环氧树脂胶加入瓷土作为填料调成黏稠状，对缺损部位进行填补，并采用手术刀、刮刀等修整。待补配材料完全固化后，首先对预打磨部位旁边釉层处刷涂液体保护膜。待保护膜干燥成膜后，对补配处使用砂纸由粗到细打磨，打磨到以手触摸接缝处感到衔接一致、光滑即可 (图7)。



图7 青花花鸟瓷盘的补配打磨

### 3.2.5 上釉做色

为了与文物整体色彩协调一致，要对黏接及补配部位进行上釉做色处理。使用室温修复釉为基料，以矿物颜料调出与文物色泽一致且覆盖力适当的底色，使用喷笔将文物上的裂缝和补配部分与文物本身进行色彩衔接。将底色浓度稀释至50%，再次对已喷涂底色的部位进行修饰，达到莹润质感，在视觉上接近文物本体。使用喷笔和画笔模仿文物本身纹饰，并制作纹饰以外的视觉效果。完成后，使用一遍无色透明釉料覆盖，对修复部分进行光度处理，尽量做到瓷器光亮度一致。

### 3.2.6 完善档案

到这里，这件青花花鸟瓷盘的保护修复工作就完成了（图8），然后拍照、称重、完善保护修复档案。



图8 青花花鸟瓷盘保护修复后

## 4 讨 论

### 4.1 产地分析

从表面特征看,这件青花花鸟瓷盘颜色青翠,存在典型“铁锈斑”。马希桂先生认为<sup>[2]</sup>苏麻离青料含锰量少,铁和钴的含量较高,特别是铁的含量相当高。这种青料在高温还原气氛中烧成,发色深蓝苍翠,流动性较大,浓处有黑色结晶斑,闪耀着银色锡光,色浓处深入胎骨,形成凝聚的结晶斑点。

从胎体分析结果看,根据表1结果显示,胎体 $Al_2O_3$ 含量高达26.79%。宋元之前,中国南方瓷器多用瓷石为胎土原料, $Al_2O_3$ 含量一般在18%以下,最高不超过20%。元青花瓷的胎由于采用“瓷石+高岭土”的二元配方,胎中的 $Al_2O_3$ 含量升高,烧成温度升高,焙烧过程中的变形率减少。从透明釉分析结果看,采用的是钙碱釉,CaO起助熔作用。青花透明釉中主次微量元素结果与青白瓷非常接近,而釉的 $Na_2O$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $K_2O$ 、CaO、MnO、 $Fe_2O_3$ 等成分组成和景德镇官窑元青花十分相近<sup>[3]</sup>。

根据研究表明<sup>[4]</sup>,景德镇元青花用苏麻离青钴料为高铁低锰型。青花料中的金属氧化物,如 $Fe_2O_3$ 、MnO和CoO是呈色剂,而CaO是助熔剂。苏麻离青料青花和釉中的 $Fe_2O_3$ 含量较高,MnO的含量较低,其 $Fe_2O_3$ 和CoO之比,大大高于MnO和CoO之比。而国产钴土矿的 $Fe_2O_3$ 和CoO之比,却大大低于MnO和CoO之比。从图4可以看出,青花料(含透明釉)和透明釉相比,Fe和Co的含量明显升高,Ni和As有一定的升高,Mn、Cu、Zn含量也相同,这说明青花料中主要含Fe、Co,还有一定量的Ni和As,具备高铁低锰型的苏麻离青钴料特征。

综上所述结果,这件青花瓷盘的胎釉、青花特征均符合使用苏麻离青钴料烧制的景德镇产元青花。

### 4.2 清洗方法

清洗是瓷器文物修复的重要步骤。常见的化学清洗剂有酸性材料:草酸、柠檬酸、乙酸等;络合材料:六偏磷酸钠、EDTA二钠盐等;碱性材料:碳酸钠等;氧化材料:84消毒液和过氧化氢等。有研究表明,碱性材料、络合材料对瓷器胎釉有非常严重的损伤,造成胎釉内部物质的溶蚀流失。各类酸性材料也会对胎釉造成损伤,尤其是草酸。氧化剂中的84消毒液和过氧化氢对瓷釉损伤较小<sup>[5]</sup>。

本着将文物受损程度降到最低,我们采用的是过氧化氢加氨水的方法来清洗瓷器表面污染物。过氧化氢是氧化剂,常用于木材、丝毛织品、象牙、纸浆的漂白。过氧化氢和水混合时发生化学反应,过氧化氢被分解水并放出具有强氧化作用的原子态氧。氨水的作用就是促使原子态氧的生成。过氧化氢加氨水的操作常用于硅片的清洗<sup>[6]</sup>。对于普通涂刷、浸泡难以去除的污垢,也可以辅以超声波清洗<sup>[7]</sup>或者蒸汽清洗<sup>[8]</sup>进行去除。

### 4.3 黏接与补配

Araldite 2020环氧树脂胶是一种无色透明、室温固化、低黏度、黏接强度高和耐老化的光学树



脂, 折射率为1.553。玻璃相是瓷釉的主要组成, 玻璃的折射率一般为1.5, 故该树脂胶十分适合作为玻璃、陶瓷的黏接补配材料。另外也可以采用市面上常见的AAA超能环氧树脂胶, 效果也可以。刷涂液体保护膜, 对于减少打磨时砂纸对原有釉层的破坏有积极意义。瓷器补配填料除瓷土外, 还可以根据瓷器胎体釉层的不同, 选择石膏、石英粉、滑石粉、玻璃微珠等。打磨方法, 除使用由粗到细不同标号砂纸慢慢打磨外, 为追求抛光效果, 可以使用抛光膏。还注意要采用“十字打磨法”, 即反复先横向打磨再竖向打磨。

#### 4.4 上釉与做色

瓷器修复环节难度最大的是做釉色, 除了需对文物本体的颜色细心观察及调色准确外, 更重要的是用心寻求对物物质感的体现, 尽量模仿那种自内而外生成的自然感觉。实际操作中, 要把握好颜色、亮度的变化就要做好分层次做色。先按照原器调配出主色, 运用互补色原理调出各种相近的颜色套色。整个过程可用喷笔喷涂与毛笔手绘相结合的方法做色, 每喷涂完一层颜色之后放入烘干机中完全烘干或者用风机吹干, 再用金相砂纸对喷涂好的部分打磨抛光, 如此反复喷涂、打磨直至颜色大致与原器相同。接着通过手绘的方式用矿物颜料对喷涂部位进行细微调整, 利用美术学中的明暗关系对细部进行艺术处理, 力求使颜色过渡自然。

瓷器修复釉料也可采用硝基清漆、丙烯酸清漆等, 颜料除矿物颗粒颜料外, 也可以采用丙烯酸快干色颜料等。

## 结 语

菏泽古船出土的青花花鸟瓷盘经仪器分析, 符合景德镇元代青花瓷器特征。该文物主要存在黏接错位、缺损、铁锈侵蚀等病害。首先对器物进行拆解清洗, 然后采用环氧树脂黏接补配, 最后用毛笔、喷枪等工具喷涂室温釉料加矿物颜料进行上釉做色, 完成了该文物的本体保护修复工作。

经过保护修复, 器物病害得到消除, 原貌得以展现, 基本达到了既最大限度恢复文物价值又延缓文物寿命的目的。建议为该件珍贵文物配置专属囊匣, 保存在恒温恒湿环境中。温度控制在20℃, 温度日较差不高于5℃; 相对湿度控制在40%~50%, 相对湿度日波动值不大于5%; 光照强度控制在300lx之内; 大气环境要求清洁, 无灰尘、无酸性气体。

#### 参 考 文 献

- [1] 王守功, 张启龙, 马法玉. 山东菏泽元代沉船发掘简报[J]. 文物, 2016, (2): 40-49.
- [2] 马希桂. 中国青花瓷[M]. 1版. 上海: 上海古籍出版社, 1999: 84-85.
- [3] 陈尧成, 郭演仪, 陈虹. 中国元代青花钴料来源探讨[J]. 中国陶瓷, 1993, (5): 57-62.
- [4] 李家治. 中国科学技术史(陶瓷卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 371-373.
- [5] 胡东波, 张红燕. 常见清洗材料对瓷器的影响研究[J]. 文物保护与考古科学, 2010, (1): 49-58.
- [6] 张厥宗. 硅片的化学清洗技术[J]. 洗净技术, 2003, (4): 27-31.
- [7] 蒋道银. 元青花瓷的修复[A]//中国文物保护技术协会第四次学术年会论文集[C], 2005: 133-136.
- [8] 卜卫民. 安徽凤阳汤和墓出土一件元青花瓷的修复[J]. 文物保护与考古科学, 2014, (3): 101.