

# 河南省清凉寺窑址出土富铁釉瓷的无损分析研究

钟丹霞<sup>1,2</sup>, 郭木森<sup>3</sup>, 胡永庆<sup>3</sup>, 刘松<sup>1,2</sup>, 董俊卿<sup>1,2</sup>, 李青会<sup>1,2\*</sup>

1. 中国科学院上海光学精密机械研究所科技考古中心, 上海 201800
2. 中国科学院大学, 北京 100049
3. 河南省文物考古研究院, 河南 郑州 450000

**摘要** 富铁釉瓷在中国古陶瓷史上具有重要地位, 综合利用光学相干层析成像技术(OCT)、光学显微镜(OM)、激光拉曼光谱技术(LRS)和X射线荧光光谱分析技术(XRF)对河南省宝丰清凉寺窑址出土宋金时期富铁釉瓷样品进行无损分析研究, 获取了富铁釉瓷的釉层结构、釉面析晶的物相信息及胎釉化学成分等信息, 探讨了釉层断面 OCT 灰度图像特征与其显微结构之间的关系以及富铁釉瓷的烧制工艺。结果表明, 酱釉瓷和柿叶红釉瓷表面及黑釉红斑区存在富铁析晶层, 黑釉瓷釉层表面未发现富铁析晶层的存在。酱釉瓷釉层富铁析晶层中铁的氧化物以  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体为主, 而柿叶红釉层则主要是  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体, 黑釉红斑层同时存在  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体以及磁铁矿。上述差异形成的原因与釉层化学成和烧制工艺存在联系。釉层中高含量碱土金属氧化物及氧化铁区域更容易析出氧化铁晶体。黑釉瓷烧成气氛以还原气氛为主, 而酱釉瓷和柿叶红釉瓷则倾向于氧化烧成气氛, 且柿叶红釉瓷的烧成温度高于酱釉瓷。该研究将 OCT, OM, LRS 与 XRF 相结合, 有助于加强对富铁釉瓷的整体认知, 为富铁釉瓷的断源断代提供更为丰富的线索。

**关键词** 富铁釉瓷; 氧化铁晶体;  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  相; 清凉寺窑

**中图分类号:** TN247 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)01-0172-08

## 引言

富铁釉瓷, 黑釉瓷、酱釉瓷、柿叶红釉瓷, 以其独树一帜的釉色成为中国古代瓷器的重要组成部分<sup>[1]</sup>。富铁釉瓷釉层颜色与釉层中氧化铁的含量及状态存在密切关系。釉层中的氧化铁在高温时会分解产生气体, 随着气泡不断向釉面上升, 膨胀及合并, 气泡周围的富铁相也随之上升至釉面, 在釉面形成富铁区域, 在冷却时由于氧化铁过饱和发生析晶, 在釉层表面形成酱釉、柿叶红釉、毫纹或者斑点等<sup>[2]</sup>。王金峰等<sup>[3]</sup>采用对比实验与原位观察取样等方法研究油滴釉与烧成气氛和冷却制度的关系; 日本学者<sup>[4-5]</sup>通过设计多种烧成制度和冷却气氛研究了高温炉气氛对铁系釉色彩的影响; 李伟东等<sup>[6]</sup>通过多种表征方法发现建盏油滴釉及兔毫表面存在  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体。

光学相干层析成像技术(OCT)是一种基于共焦显微和迈克尔逊干涉原理的新型成像技术, 可以在不接触样品的条件下获取釉层内部物理结构信息, 如釉层内部晶体、液液分

相结构、气泡等, 具有无损、高分辨率、高灵敏度等优点。由于瓷釉中晶体、液液分相、气泡等均存在折射率突变, 会导致散射光变强, 通常称其为散射相, 在 OCT 图像上表现为灰度值较高(灰白色)的区域<sup>[7-10]</sup>。近年来国内外已有研究人员利用 OCT 技术在陶瓷考古方面开展了相关技术研究。Yang<sup>[8]</sup>等利用 OCT 技术研究了宋代瓷器釉层内部气泡大小以及分布情况。严鑫<sup>[9]</sup>等利用 OCT 技术研究了古瓷器的断面结构特征。

河南省宝丰清凉寺窑址出土了大量富铁釉瓷, 包括黑釉瓷、酱釉瓷、柿叶红釉瓷等不同类型的瓷器。本文利用光学相干层析成像技术(OCT), 结合 X 射线荧光光谱分析技术(XRF)、激光拉曼光谱技术(LRS)和光学显微镜(OM)对河南省宝丰清凉寺窑址出土宋金时期富铁釉瓷样品进行分析研究, 获取了清凉寺窑址出土富铁釉瓷釉层物理结构特征、釉面析晶物相结构、胎釉化学成分特征等信息, 为富铁釉瓷的研究提供了更为丰富的信息, 也为古代富铁釉瓷的断源断代提供有益线索。

收稿日期: 2017-11-17, 修订日期: 2018-04-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51402326 和 11374314)资助

作者简介: 钟丹霞, 女, 1992 年生, 中国科学院上海光学精密机械研究所科技考古中心硕士研究生 e-mail: 15356634101@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: qinghuil@sina.com

## 1 实验部分

### 1.1 样品

实验选用宋金时期的富铁釉瓷,包括黑釉瓷、酱釉瓷、柿叶红釉瓷和黑釉红斑瓷等六件瓷器残片样品,本次样品均出自河南省宝丰县清凉寺窑址,并非汝窑窑址出土样品。具体样品信息见表 1,样品照片见图 1。

### 1.2 方法

表 1 河南省宝丰县清凉寺窑址出土瓷器样品信息表

Table 1 Information of porcelain samples at Qingliangsi site in Baofeng county of Henan province

编号	类型	描述	年代	地点
BFQLS-BLG-12	黑釉罐	灰胎黑釉带红、绿条纹	北宋	1988 宝清 I 区 T6④
BFQLS-BLG-27	柿叶红釉盏	灰胎柿叶红釉	金代	1989 宝清 I 区 T25④
BFQLS-BLG-35	黑釉红斑罐,执壶,盏	灰胎黑釉带红褐色斑点	金代	1989 宝清 I 区 T25④
BFQLS-BLG-48	酱釉双系罐	灰胎酱釉	金代	1998 宝清 III 区 T1④
BFQLS-BLG-52	黑釉双系罐	灰胎黑釉	金代	1998 宝清 III 区 T1④
BFQLS-BLG-66	黑釉盏	灰胎黑釉带红褐色斑点	金代	1998 宝清 III 区 T1④



图 1 河南省宝丰县清凉寺窑址出土富铁釉瓷残片样品照片

Fig. 1 The pictures of iron rich porcelain samples at Qingliangsi site in Baofeng county of Henan province

### 1.2.2 能量色散型 X 射线荧光光谱分析技术(XRF)

采用能量色散型 X 射线荧光光谱仪,型号为 OURSTEX 100FA(OURSTEX 公司,日本),主要由低真空探测单元、高压单元、控制单元和数据处理单元组成。光谱仪靶材为钨元素,X 射线管的激发电压最高可达 40 kV,最大功率为 50 W,X 射线焦斑直径约为 2.5 mm,X 射线探测器采用外部场

### 1.2.1 光学相干层析成像技术(OCT)

实验采用扫频源 OCT 系统,系统由四部分组成:扫频源(HSL-2000 型扫频激光光源,中心波长为 1 315~1 340 nm,最大功率 50 mW,扫频频率 20 kHz)、干涉仪单元(日本 santec 公司 IV-2000 型)、扫描探针以及计算机单元。系统在空气( $n=1$ )中轴向分辨率约为 12  $\mu\text{m}$ ,横向分辨率约为 17  $\mu\text{m}$ 。成像扫描范围为 0~20 mm,空气中成像深度为 3~3.5 mm。本系统已经成功应用于中国古代瓷器釉层的物理结构特征研究<sup>[9]</sup>。

效应管硅漂移探测器(SDD),其能量分辨率可达 145 eV(Mn K $\alpha$ )。本仪器已成功应用于中国古代陶瓷的化学成分分析<sup>[11]</sup>。

### 1.2.3 光学显微技术(OM)

光学显微技术采用超景深三维显微系统,由日本基恩士公司生产,型号为 VHX-50000 型。本仪器设备配有两种型号光学显微镜镜头,可实现 20~1 000 倍显微图像观察并具有图像深度合成、3D 接拼、即时测量等功能。

### 1.2.4 激光拉曼光谱分析技术(LRS)

采用可移动式 LabRAMXploRA 型共焦激光显微拉曼光谱仪(Horiba,法国)。仪器采用高稳定研究显微镜,采用针孔共焦技术与物镜 100 $\times$ 配合,横向空间分辨率 $\leq 1 \mu\text{m}$ ,纵向 $\leq 2 \mu\text{m}$ ,激发波长为 532 nm,光谱范围 70~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,光谱分辨率 $\leq 2 \text{cm}^{-1}$ 。本仪器已广泛应用于中国古代硅酸盐质文物样品的科技分析与研究<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 釉层显微结构特征分析

根据釉层 OCT 图像中空气釉层分界面散射强弱及釉层内散射相分布,将测得的样品分为三类,不同类型样品釉层 OCT 图像如图 2 所示。由图可以看出,黑釉釉层釉面空气分界面对探测光散射较弱,OCT 图像中显示为一条灰白色细线,釉层以玻璃相为主,存在一定数量的白色团簇状散射相和气泡[图 2(a)];酱釉层釉面空气分界面对探测光散射较强,OCT 图像中显示为一条亮白粗线,釉层以玻璃相为主,存在少量的气泡和散射相颗粒,胎釉界面可见[图 2(b)];柿叶红釉釉层釉面空气分界面对探测光散射最强,OCT 图像中亦显示为一条较宽的亮白粗线,釉层内部结构和胎釉结合面信息不可见[图 2(c)]。12, 35 和 66 样品釉层为黑色釉层,

但釉层局部存在红褐色釉，同样对其进行 OCT 分析，结果表明红褐色釉层处釉层物理结构与柿叶红釉层相似，釉层空气分界面处为亮白粗线，釉层内部结构和胎釉结合面信息不可见。

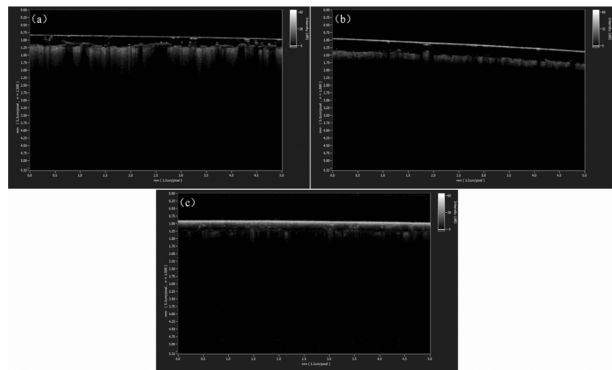


图 2 不同类型釉层 OCT 灰度图像

(a) BFQLS-BLG-52, 黑釉层; (b) BFQLS-BLG-48, 酱釉层;  
(c) BFQLS-BLG-27, 柿叶红釉层

Fig. 2 Different types of OCT gray images for glaze layers

(a); BFQLS-BLG-52, the layer of black glaze; (b); BFQLS-BLG-48, the layer of sauce glaze; (c); BFQLS-BLG-27, the layer of persimmon leaf red glaze

图 3 为三类典型样品的断面显微结构。由图可知，除黑釉层外，酱釉和柿叶红釉层上方，靠近釉面处，均具有析晶

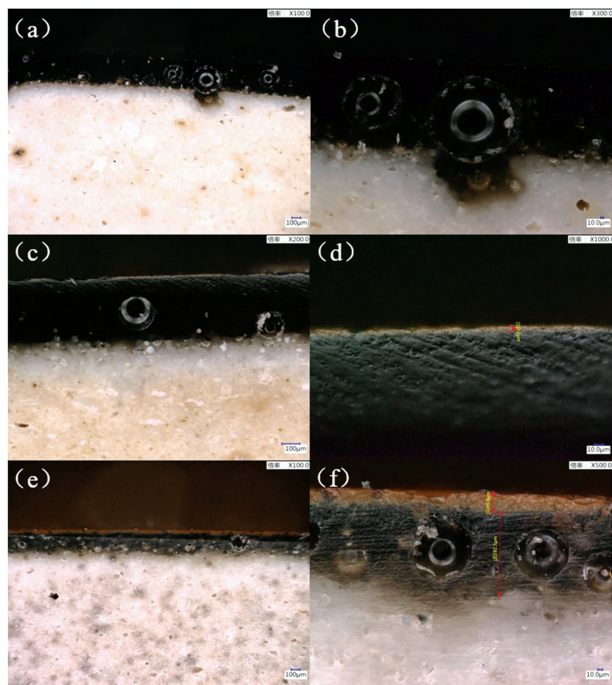


图 3 典型样品的断面结构特征图像

(a), (b) 样品 BFQLS-BLG-52, 黑釉层; (c), (d) 样品 BFQLS-BLG-48, 酱釉层; (e), (f) 样品 BFQLS-BLG-27, 柿叶红釉层

Fig. 3 Image of section structure of typical samples

(a), (b) BFQLS-BLG-52, the layer of black glaze; (c), (d) BFQLS-BLG-48, the layer of sauce glaze; (e), (f) BFQLS-BLG-27, the layer of persimmon leaf red glaze

层。酱釉釉层中析晶层厚度较薄，大约为  $7\ \mu\text{m}$ ，柿叶红釉层中析晶层厚度较厚，约为  $46\ \mu\text{m}$ 。正是由于酱釉层和柿叶红釉层表面中析晶层的存在，造成其釉层与空气分界面处对 OCT 系统探测光的强散射，从而在 OCT 图像中显示为亮白粗线。

## 2.2 釉面微区物相结构分析

图 4 为柿叶红釉及黑釉红斑区的釉面显微形貌图像。由图可知，柿叶红釉及黑釉红斑区表面存在较大尺寸枝蔓状晶体，经拉曼测试其主要物相为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [图 5(a), (b), (c)]，对晶体周围的基底区域进行分析，还发现  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  物相 [图 5(b), (c)] 与磁铁矿<sup>[13-14]</sup> 物相 [图 5(a), (b), (c)]。图 6 为酱釉及样品 12 黑釉红条纹区的釉面显微形貌图像。由图可知，酱釉表面及黑釉红条纹区釉面均存在大量的晶体颗粒，然而两者形状存在明显差异，酱釉表面晶体呈“金字塔”型，直径约为  $10\sim 20\ \mu\text{m}$ ，其附近分布着大量亚微米级晶体颗粒；而黑釉红条纹区表面晶体主要呈枝蔓状，且重叠较为严重。经拉曼分析，这两类晶体均为  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体<sup>[2, 6]</sup> [图 7(a), (b)]，同时对酱釉及黑釉红条纹区晶体周围的基底区域进行分析，除  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  外，并未发现其他铁系晶体。图 8 和图 9 为黑釉的釉面显微形貌图像及拉曼特征图谱，由图可知，黑釉表面只发现磁铁矿<sup>[13-14]</sup>、石英相<sup>[13-14]</sup> 和  $\text{ZrSiO}_4$ <sup>[16]</sup> 晶体颗粒，其基底以包络为主。样品 35 和样品 66 黑釉红斑区及样品 12 黑釉红条纹区发现较多的氧化铁类晶体，此外，样品 66 黑釉斑点及样品 12 黑釉红纹形状及分布不规则，而样

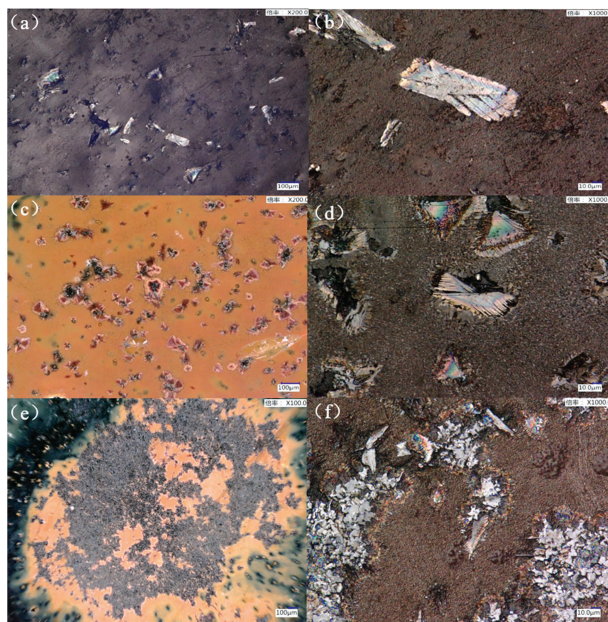


图 4 柿叶红釉及黑釉红斑区的釉面显微形貌图像

(a), (b) 样品 BFQLS-BLG-27, 柿叶红釉;  
(c), (d) 样品 BFQLS-BLG-35, 黑釉红斑区;  
(e), (f) 样品 BFQLS-BLG-66, 黑釉红斑区

Fig. 4 Image of microscopic appearance of persimmon leaf red glaze and the red spot area of black glaze

(a), (b) BFQLS-BLG-27, persimmon leaf red glaze;  
(c), (d) BFQLS-BLG-35, the red spot area of black glaze;  
(e), (f) BFQLS-BLG-66, the red spot area of black glaze

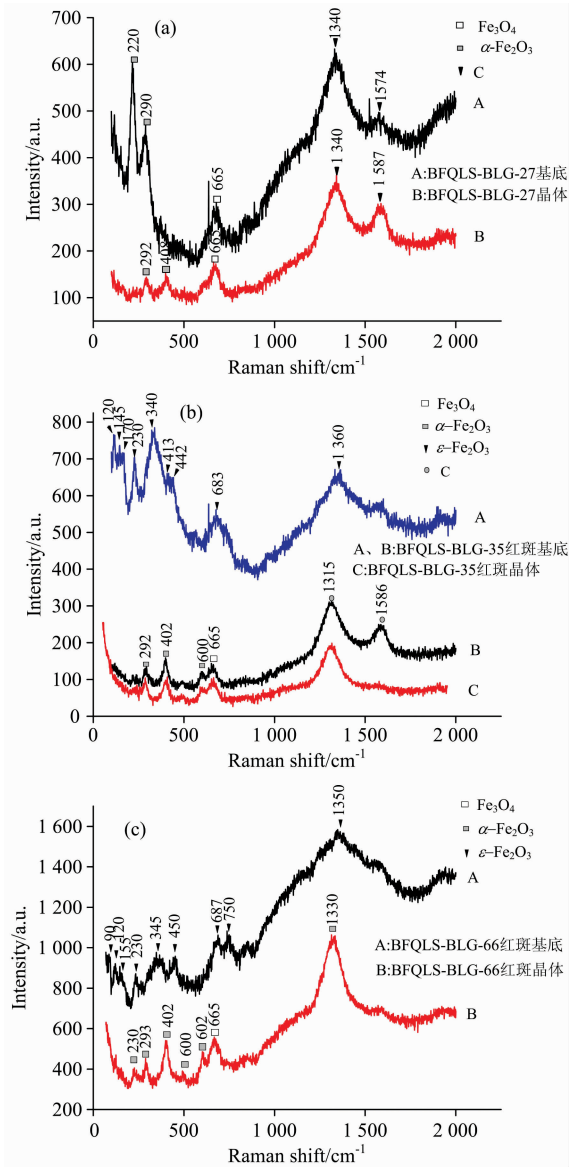


图 5 柿叶红釉和黑釉红斑区釉层的拉曼特征图谱  
 (a) 样品 BFQLS-BLG-27, 柿叶红釉;  
 (b) 样品 BFQLS-BLG-35, 黑釉红斑区;  
 (c) 样品 BFQLS-BLG-66, 黑釉红斑区

Fig. 5 Raman spectra of persimmon leaf red glaze and the red spot area of balck glaze

- (a) BFQLS-BLG-27, persimmon leaf red glaze;
- (b) BFQLS-BLG-35, the red spot area of balck glaze;
- (c) BFQLS-BLG-66, the red spot area of balck glaze

品 35 黑釉斑点主要呈圆形且分布较为规则, 由此可推测样品 12 和样品 66 黑釉斑点是由于窑变导致, 而样品 35 黑釉斑点可能因为在黑釉面上二次施富铁釉导致。

综上所述, 黑釉釉面并未发现大量氧化铁类晶体, 而酱釉、柿叶红釉、黑釉红斑区表面存在大量铁析晶, 与 OCT 图像对比可推测 OCT 图像中釉面空气层的亮白粗线为富铁析晶层。

烧成工艺是高铁析晶釉形成的关键。目前普遍认为黑釉

的烧成温度在 1 250~1 350 °C 之间, 釉面富铁相由于熔体粘度过低发生流动, 在冷却过程中因铁元素过饱和在流纹处析出铁系晶体, 形成毫纹或者斑点<sup>[3]</sup>。铁系晶体的析出和生长受到铁的含量, 釉中溶解氧的浓度, 碱土金属浓度等的影响, 在气泡形成与消失过程中, 铁进行重新分配, 在釉面形成富铁聚集区, 冷却时, 近釉面区氧化铁晶体析出并成长, 釉层中较高的氧浓度有助于赤铁矿的生成, 也有助于晶体生长的更大。李伟东<sup>[6]</sup>曾指出还原气氛更有利于形成稳定  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相; 在较强氧化气氛中则会出现  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和亚稳态  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的混合析晶。此外有研究发现<sup>[15]</sup>, 在氧化硅基质中, 当温度高于 1 000 °C 时,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  会形成亚稳态的  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 当温度继续上升至 1 300 °C,  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  则转化形成  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。由此可推测, 黑釉瓷是在较强还原气氛下烧成, 柿叶红釉瓷则在较强氧化气氛下烧成, 而酱釉瓷的烧成气氛则介于这两者之间, 同时柿叶红釉瓷的烧成温度高于酱釉瓷, 可至 1 300 °C 以上, 而酱釉瓷烧成温度可能介于 1 250~1 300 °C 之间。黑釉瓷样品 35 和样品 66 红斑区同时发现  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及磁铁矿, 样品 12 中的红条纹区处仅发现  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相, 可推测, 相较于黑釉瓷样品 52, 样品 12, 35 和 66 的烧成气氛偏氧化性, 且样品 35 和样品 66 的氧化气氛要强于样品 12。

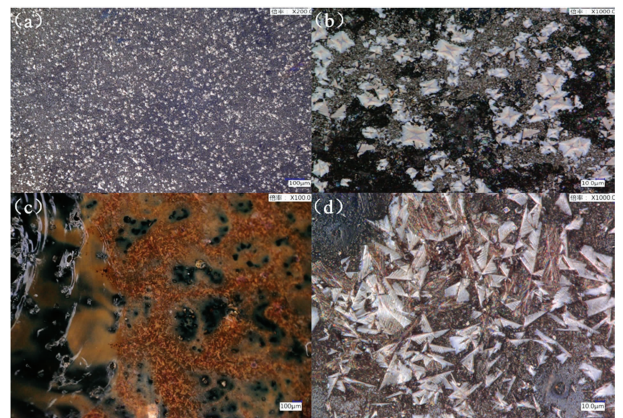


图 6 酱釉及黑釉红条纹区的釉面显微形貌图像  
 (a), (b) 样品 BFQLS-BLG-48, 酱釉;  
 (c), (d) 样品 BFQLS-BLG-12, 黑釉红条纹区

Fig. 6 Image of microscopic appearance of sauce glaze and the red stripe area of balck glaze

- (a), (b) BFQLS-BLG-48, sauce glaze;
- (c), (d) BFQLS-BLG-12, the red stripe area of balck glaze

### 2.3 胎釉化学成分分析

样品 12 为黑釉带有红绿条纹, 样品 27, 48 和 52 釉面分别为均匀分布的酱釉、柿叶红釉及黑釉, 样品 35 和 66 则为黑釉带有红斑。从表 2 可知, 酱釉及柿叶红釉处测得的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量普遍高于黑釉处, 柿叶红釉及酱釉表面的铁含量为 6.6% 左右, 而黑釉处仅为 3.78%~5.62%。随着温度升高, 氧化铁分解加剧, 富铁相随气泡上升至釉面, 形成釉面富铁区域, 酱釉瓷和柿叶红釉瓷中的高含量氧化铁为釉面的析晶提供了丰富的铁源, 因此在冷却过程中, 釉面更易发生氧化铁过饱和析晶, 形成酱色及柿叶红色釉面。黑釉瓷中红

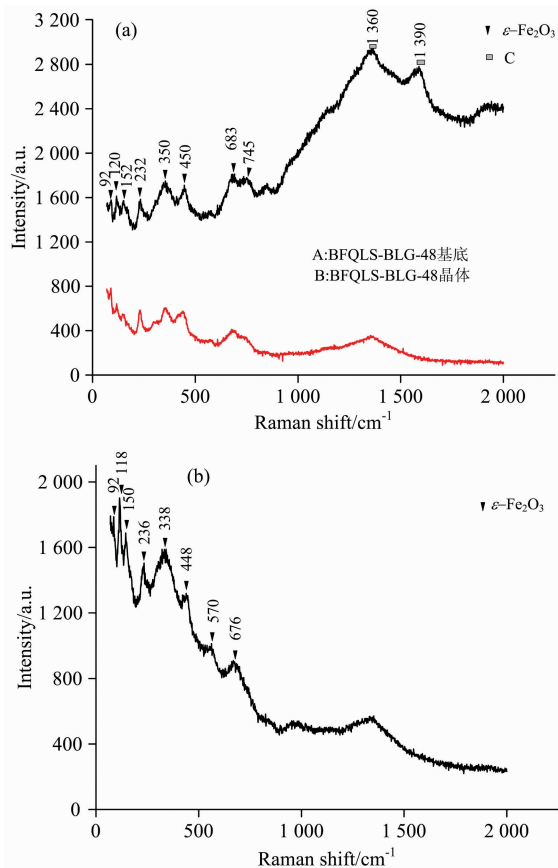


图 7 酱釉和黑釉红条纹区的拉曼特征图谱

(a) 样品 BFQLS-BLG-48, 酱釉;

(b) 样品 BFQLS-BLG-12, 黑釉红条纹区

Fig. 7 Raman spectra of sauce glaze and the red stripe area of black glaze

(a) BFQLS-BLG-48, sauce glaze;

(b) BFQLS-BLG-12, the red stripe area of black glaze

斑区及红条纹区测得的 CaO 含量和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量普遍高于黑釉处, 红斑区及红条纹区的铁含量高达 7%~9.86%, CaO 含量为 5.19%~8.84%, 而黑釉处 CaO 含量在 4.6%左右。研究发现<sup>[17]</sup>高含量的碱土金属会降低釉的高温粘度, 当系

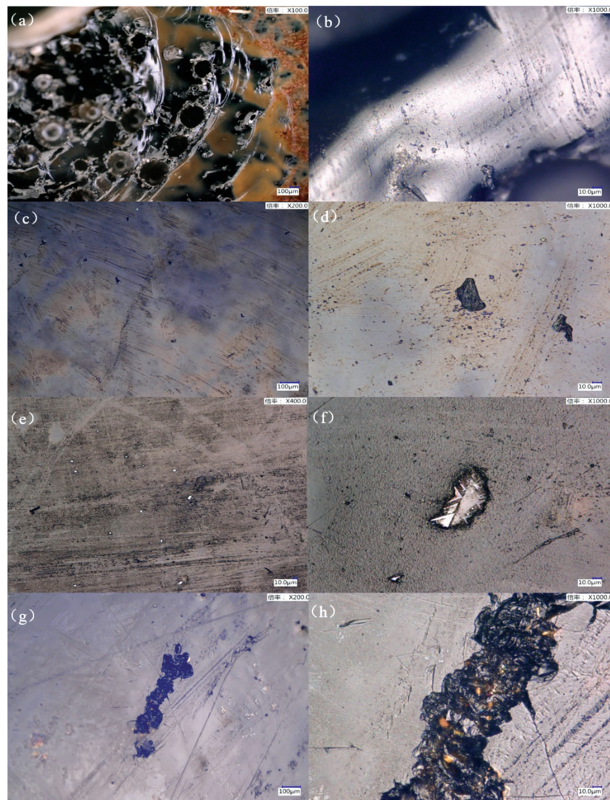
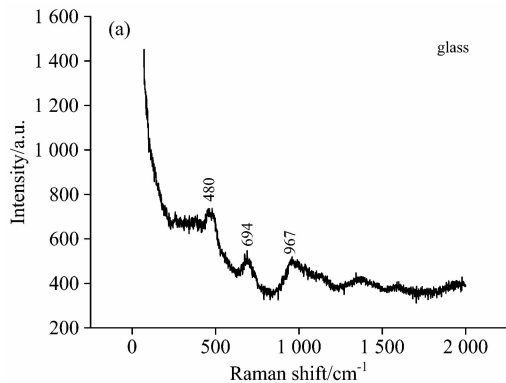


图 8 黑釉釉面显微形貌图像及拉曼特征图谱

(a), (b) 样品 BFQLS-BLG-12; (c), (d) 样品 BFQLS-BLG-35;

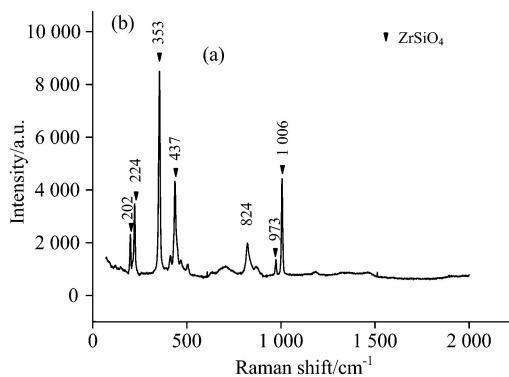
(e), (f) 样品 BFQLS-BLG-52; (g), (h) 样品 BFQLS-BLG-66

Fig. 8 Image of microscopic appearance and Raman spectra of black glaze

(a), (b) BFQLS-BLG-12; (c), (d) BFQLS-BLG-35;

(e), (f) BFQLS-BLG-52; (g), (h) BFQLS-BLG-66

统中某种物质浓度过高时, 有利于晶体成核生长。因此在高含量碱土金属氧化物及氧化铁区域更容易析出氧化铁晶体, 形成富铁斑点。然而样品 12 黑釉处却形成了红条纹而非红斑, 深入分析发现样品 12 黑釉区的钙含量高达 12.05%, 过高的钙含量使釉的高温粘度过低, 致使富铁部分发生流釉, 这可能是其釉面形成红条纹的主要原因。



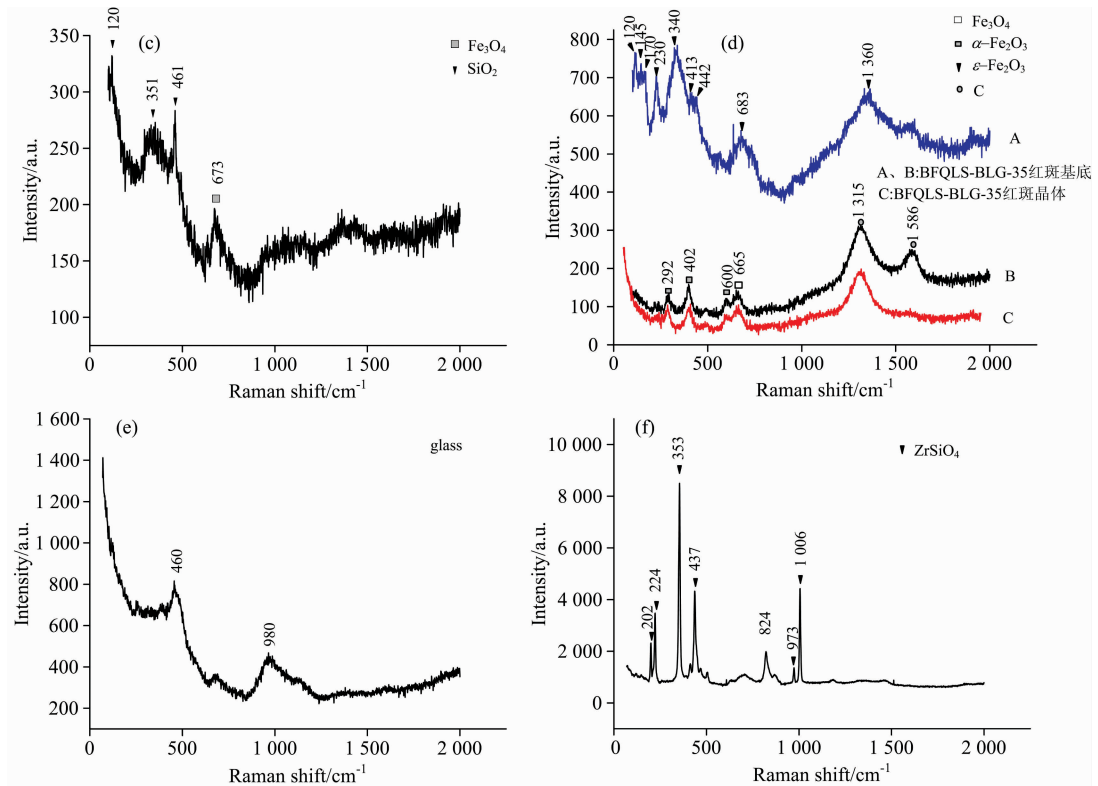


图 9 黑釉的拉曼特征图谱

(a) 样品 BFQLS-BLG-12, 黑釉; (b), (c) 样品 BFQLS-BLG-35, 黑釉; (d) 样品 BFQLS-BLG-66, 黑釉; (e), (f) 样品 BFQLS-BLG-52, 黑釉

Fig. 9 Raman spectra of black glaze

(a) BFQLS-BLG-12, black glaze; (b), (c) BFQLS-BLG-35, black glaze;  
(d) BFQLS-BLG-66, black glaze; (e), (f) BFQLS-BLG-52, black glaze

表 2 样品瓷釉化学成分定量分析结果 (Wt%)

Table 2 Quantitative analysis results of chemical composition for glaze (Wt%)

Sample	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>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BFQLS-BLG-12(黑釉)	0.32	2.70	13.05	61.04	4.44	12.05	0.52	5.62
BFQLS-BLG-12(红毫纹)	n. d.	2.09	11.70	69.08	3.48	5.76	0.63	7.07
BFQLS-BLG-12(绿毫纹)	n. d.	2.49	11.62	65.53	4.65	8.84	0.55	6.09
BFQMS-BLG-27	0.13	2.07	12.68	71.47	2.20	3.83	0.77	6.67
BFQLS-BLG-35(黑釉)	0.54	2.34	14.58	68.72	2.76	5.04	0.82	4.97
BFQLS-BLG-35(红斑)	0.61	2.27	12.86	64.97	2.52	5.91	0.79	9.86
BFQLS-BLG-48	0.44	2.26	15.31	66.72	2.75	5.01	0.77	6.58
BFQLS-BLG-52	n. d.	1.67	14.87	72.03	2.38	4.38	0.73	3.78
BFQLS-BLG-66(黑釉)	0.25	2.18	15.54	67.99	2.98	4.52	0.92	5.44
BFQLS-BLG-66(红斑)	0.15	2.19	15.35	65.95	2.84	5.19	1.07	7.04

表 3 样品瓷胎化学成分定量分析结果 (Wt%)

Table 3 Quantitative analysis results of chemical composition for body (Wt%)

Sample	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>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BFQLS-BLG-12	1.43	0.42	23.60	67.92	1.14	1.28	0.62	3.59
BFQLS-BLG-27	1.48	1.01	21.78	67.80	1.73	1.86	0.75	3.61
BFQLS-BLG-35	1.39	1.59	28.18	61.92	1.57	1.15	0.73	3.48
BFQLS-BLG-48	1.51	1.24	22.80	66.85	1.89	1.24	0.64	3.83
BFQLS-BLG-52	1.21	0.73	23.07	67.42	1.82	1.65	0.60	3.49
BFQLS-BLG-66	1.56	1.11	24.01	65.71	1.52	0.68	0.70	4.71

表 3 为样品胎体的常量元素分析结果。样品胎体多为灰胎,胎中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量较高,在 3.5% 上下,其胎用料可能为当地的红色高铁粘土。胎体中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  含量分别在 23%, 67% 左右,其中 BFQLS-BLG-35 中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量甚至高达 28.18%,  $\text{SiO}_2$  含量低至 61.92%。不同类型瓷器之间,胎体组分差异并不明显。

### 3 结 论

利用 OCT, XRF, OM 和 Raman 等分析技术对河南省宝丰清凉寺窑址出土宋元时期的 6 件富铁釉瓷残片进行了无损测试分析,实验结论如下:

(1)不同类型的富铁釉瓷样品在釉层物理结构、釉面析晶种类存在明显差异。黑釉瓷釉层表面不存在析晶层,而酱釉瓷和柿叶红釉瓷以及黑釉红斑区均存在析晶层。析晶层以

Fe 系晶体为主,其中,柿叶红釉层中的 Fe 系晶体主要为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,但也存在少量磁铁矿,酱釉瓷釉层则主要是  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体,未发现其他任何晶体,黑釉红斑层同时存在  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体以及磁铁矿,而黑釉瓷釉层析晶数量较少,发现的晶体主要为磁铁矿、石英和锆石等类型的晶体。

(2)不同类型的富铁釉瓷的烧成与烧成气氛有关,黑釉瓷烧成气氛以还原气氛为主,而酱釉瓷和柿叶红釉瓷则倾向于氧化气氛;此外还与釉层中 Fe 含量的高低存在一定关系,黑釉红斑瓷中 Fe 含量过高会导致红斑生成。

以上结论,有助于加强对富铁釉瓷的整体认知,为富铁釉瓷的断源断代提供更为丰富的科学依据。

**致谢:**衷心感谢河南省文物考古研究院为本文提供珍贵的文物样品。

### References

- [ 1 ] ZHANG Wei, ZHENG Nai-zhang, LI Wei-dong(张 玮, 郑乃章, 李伟东). China Ceramics(中国陶瓷), 2010, 46(8): 20.
- [ 2 ] Xu Yingyuan, Qin Ying, Ding Fei. Ceramics International, 2017, 43(12): 8636.
- [ 3 ] WANG Jin-feng, WANG Qian-ping(王金锋, 王黔平). Ceramics Science & Art(陶瓷科学与艺术), 2003, (5): 51.
- [ 4 ] Mitsuru Wakamatsu, Nobuyuki Takeuchi, Shingo Ishida. Journal of Non-Crystalline Solids, 1987, 95-96(2): 733.
- [ 5 ] Richard M A, Soled S L, Fiato R A, et al. Materials Research Bulletin, 1983, 18(7): 829.
- [ 6 ] Dejoie C, Sciau P, Li W D, et al. Scientific Reports, 2014, 4: 4941.
- [ 7 ] ZHONG Dan-xia, GUO Mu-sen, HU Yong-qing, et al(钟丹霞, 郭木森, 胡永庆, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2018, 45(1): 0104001.
- [ 8 ] Yang M L, Winkler A M, Klein J, et al. Studies in Conservation, 2012, 57(2): 67.
- [ 9 ] YAN Xin, DONG Jun-qing, LI Qing-hui, et al(严 鑫, 董俊卿, 李青会, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2014, 41(9): 0908001.
- [10] Huang D, Swanson E A, Lin C P, et al. Science, 1991, 254(5035): 1178.
- [11] LIU Song, LI Qing-hui, DONG Jun-qing, et al(刘 松, 李青会, 董俊卿, 等). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2011. 247.
- [12] Zhao H X, Li Q H, Liu S, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2013, 44(4): 643.
- [13] WANG Xue-pei, ZHAO Hong-xia, LIU Song, et al(王雪培, 赵虹霞, 刘 松, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(12): 4045.
- [14] HAN Xiao-zhen, GUO Zheng-ye, KANG Yan, et al(韩孝朕, 郭正也, 康 燕, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2015, 35(1): 0130003.
- [15] Libor Machala, Jiri Tucek, Radek Zboril. Chemistry of Materials, 2011, 23: 3255.
- [16] LI Jing-bo, YE Kai(刘景波, 叶 凯). Acta Petrologica Sinica(岩石学报), 2005, 21(4): 1094.
- [17] ZHANG Yi(张 义). Bulletin of The Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2008, (3): 503.

# Nondestructive Analysis of Iron Rich Porcelains Excavated from Qingliangsi Site in Baofeng County, Henan Province

ZHONG Dan-xia<sup>1, 2</sup>, GUO Mu-sen<sup>3</sup>, HU Yong-qing<sup>3</sup>, LIU Song<sup>1, 2</sup>, DONG Jun-qing<sup>1, 2</sup>, LI Qing-hui<sup>1, 2\*</sup>

1. Center of Sci-Tech Archaeology, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Henan Provincial Institute of Cultural Heritage and Archaeology, Zhengzhou 450000, China

**Abstract** Iron rich porcelain has an important position in the history of Chinese ancient ceramics. Optical Coherence Tomography (OCT) combined with Optical microscope (OM), laser Raman spectroscopy (LRS) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) is used to analyze the Iron rich porcelain dated to Jin and Yuan dynasty and excavated from Qingliangsi site in Baofeng County, Henan Province. The structure of iron rich glaze, the phase information of crystal and chemical composition of glaze and body are obtained, and the relationship between the OCT image and microstructure of section of glaze layer and the firing process of iron rich porcelain are discussed. The results show that the surfaces of sauce glazed porcelain, persimmon leaf red glazed porcelain and the red spot area of black glaze exist iron-rich crystal layer, but from the surface of black glaze we have not found the existence of iron-rich crystal layer.  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is the main iron oxide in iron-rich crystal layer of sauce glaze layer, while  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is the main one in persimmon leaf red glaze layer, and the red spot area of black porcelain has all of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and magnetite. The reasons for the above differences are related to the chemical composition of glaze and the firing process. It is easier for the area of high content alkaline-earth metallic oxide and iron oxide in glaze layer to precipitate iron oxide crystal. And the firing atmosphere of black-glazed porcelain is reducing condition, while sauce glazed porcelain and persimmon leaf red glazed porcelain are inclined to oxidizing condition. Moreover, the firing temperature of persimmon leaf red glazed porcelain is higher than that of sauce glazed porcelain. This study combining OCT with OM, LRS and XRF has great significance for enhancing the overall understanding of iron rich porcelain and providing more abundant clues for confirming the production sites and periods of iron rich porcelain.

**Keywords** Iron rich porcelain; Iron oxide crystal;  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Qingliangsi site

(Received Nov. 17, 2017; accepted Apr. 11, 2018)

\* Corresponding author