

浑源窑黑釉剔花与黑釉瓷物化组成与制备工艺

王 甜¹, 宋思樾¹, 王秀玲², 侯亮亮³, 王 芬¹, 王 莹¹, 李 强^{4,5}, 罗宏杰^{5,1}, 朱建锋¹

(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 文物保护科学与技术学院, 西安 710021; 2. 山西大同大学云冈学院, 山西 大同 037000; 3. 山西大学考古文博学院, 太原 030006; 4. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 5. 硅酸盐质文物保护教育部重点实验室(上海大学), 上海 200444)

摘 要: 通过对比研究浑源窑黑釉剔花瓷与黑釉瓷的胎釉微观形貌、晶体种类及分布、釉玻璃相结构及釉中铁元素价态, 解析胎釉的原料特点与釉的呈色机理, 揭示剔花瓷与黑釉瓷的制备工艺的异同。结果表明: 二者胎釉采用相似原料与烧成工艺, 但剔花瓷釉中更高的 CaO , 在胎釉结构处分布的钙长石结晶层, 有效增加了花纹与胎体的结合性; 黑釉剔花瓷胎相对釉具有更高浓度 TiO_2 和更低浓度 MnO_2 与 Fe_2O_3 , 使得剔花装饰形成强烈的黑白对比, 具有浮雕之感。釉面分布的枝状 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体, 有效提高了釉面光泽度, 进一步增强了装饰效果。此外, 釉面还发现少量黑色镁铁尖晶石。

关键词: 浑源窑; 黑釉剔花瓷; 原料特征; 制备工艺; 显微共聚焦 Raman 光谱

中图分类号: TB3216 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)01-0125-11

网络出版时间: 2024-11-22



大同市位于山西省雁门关北部, 是中原地区与北方沟通的重要交通枢纽之一, 素有“北方锁钥”之称^[1]。辽金元时期政权更迭、战争频繁, 不同文化汇聚于此, 形成了独特的艺术风格。其中, 最能反映当地文化与生活特色的器物便是大同浑源窑生产的黑釉剔花瓷。浑源窑出土的黑釉剔花瓷整体风格粗犷豪迈, 花纹疏落大方, 图案黑白色彩对比鲜明。浑源窑的黑釉剔花瓷制作工艺为留花剔地, 即在施黑色釉后直接剔刻装饰花纹, 留下的部分为黑色, 剔去的部分呈现白色, 大面积黑釉花纹与剔胎白色对比强烈, 突显出纹饰浮雕效果^[2]。《中国陶瓷史》记述: “黑釉剔花南北瓷窑都有这种装饰, 但风格各自不同, 其中以山西雁北地区最为突出”^[3]; 《中国古陶瓷图典》夸赞浑源窑出产的“黑釉剔花制品是雁北地区最精”^[4]。

目前, 关于浑源窑黑釉剔花瓷的研究, 大多侧

重于时代特点、地域特点、装饰题材和技法等问题进行总结和研究^[5-8]。王秀玲等^[9]对浑源窑宋金时期的一片黑釉剔花瓷残片进行了科学分析, 发现釉层表面主要由 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、赤铁矿和镁铁尖晶石体组成。然而, 对于黑釉剔花瓷的原料特征与烧成工艺等研究较少, 致使其制备工艺仍不明晰, 更无浑源窑黑釉剔花釉与当地生产的普通黑釉瓷的对比分析研究。

为此, 本工作选取浑源窑出土的典型黑釉剔花瓷和黑釉瓷为研究对象, 通过系统研究二者微观结构与物化组成, 对比分析二者的原料特征与烧成工艺, 阐明古瓷黑釉剔花瓷与黑釉瓷制备工艺的异同。此外, 揭示了黑釉剔花瓷黑白对比明显, 具有浮雕之感的精美装饰效果的起源。研究结果为进一步阐明浑源窑黑釉剔花瓷工艺的起源提供了参考信息, 并为类似古瓷的研究提供了理论基础与实验指导。

收稿日期: 2024-08-14。 修订日期: 2024-09-14。

基金项目: 国家自然科学基金(62205191, 52272019, 52272020); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2023WGZJ-YB-45, 2024WZ-YBXM-07); 陕西省教育厅重点科学研究计划项目(2022JY008); 硅酸盐质文物保护教育部重点实验室(上海大学)开放课题(SCRC2024KF02ZD, SCRC2024KF04TS)。

第一作者: 王 甜(1988—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 王 甜(1988—), 女, 博士, 副教授;

朱建锋(1973—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-08-14. Revised date: 2024-09-14.

First author: WANG Tian (1988—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wangtian@sust.edu.cn

Correspondent author: WANG Tian (1988—), female, Ph.D., Associate Professor;

ZHU Jianfeng (1973—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhujf@sust.edu.cn

1 实验

1.1 古瓷样品与微损制备

选取了 11 片浑源窑古瓷片,均出土于山西大同浑源界庄窑,为金元时期瓷器。其中,黑釉剔花瓷 4 片(编号为样品 HY-TH-01~样品 HY-TH-04)、黑釉瓷 7 片(编号为样品 HY-Black-01~样品 HY-Black-07)。图 1a 为代表性黑釉剔花瓷片(样品 HY-TH-01),釉面有较强光泽感,并有少量的沉积盐。对其进行微损制样,使用沈阳科晶 SYJ-160 型低速金刚石切割机进行取样,切割后的样品镶嵌于环氧树脂中,用砂纸和磨砂膏对样品进行打磨抛光,在超声波清洗机中清洗($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 清洗 5 min、 H_2O 清洗 5 min),放置于烘箱中烘干,获得断面样品,如图 1b 所示。显微观测(图 1c)表明,胎体颜色偏灰白,质地细腻致密,未施化妆土。

1.2 样品表征

使用配有超景深观测系统的数字光学显微镜(OM, 日本,基恩士, VHX-7000 型)对釉面表面进行观测,使用同轴光源观察晶体形貌;使用日本尼康 LV100N 型高倍透反两用偏光显微镜对样品断面

进行观测,暗场模式下观察样品真实颜色。使用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS, 捷克 FEI/Q45 型)观测样品断面形貌和元素分布。

使用 X 射线荧光光谱仪(XRF, 日本,堀场, XGT-7200 型)对样品胎釉进行化学组成及特征元素的分布。测试条件:真空条件,管电压 30 kV,管电流 1 mA,光束直径 1.2 mm,光谱采集时间为 120 s;测试元素分布时,在表面选取 20 mm×20 mm 的区域,区域采集时间为 300 s。

使用显微共聚焦 Raman 光谱仪(Micro-RS, 英国,雷尼绍, Renishaw-invia 型)表征瓷釉中晶体。测试条件:固态激光器波长 532 nm,光斑尺寸为 1~2 μm ,测试晶体与玻璃相,激光能量分别设定为 5%与 50%,以保证最优信噪比。采集时间为 100 s。

釉玻璃相与瓷胎晶体结构采用 X 射线衍射仪(Macro-XRD, 辽宁,丹东, TD3500 型)进行表征。测试条件:管电压 40 kV,电流 30 mA,步长 0.02 $^\circ$,每步采集时间 2 s。X 射线光斑尺寸为 10 mm。

使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, 日本,岛津, Axis-Supra 型)对 Fe 离子进行定性分析并测定黑釉剔花瓷釉层 Fe 离子价态。

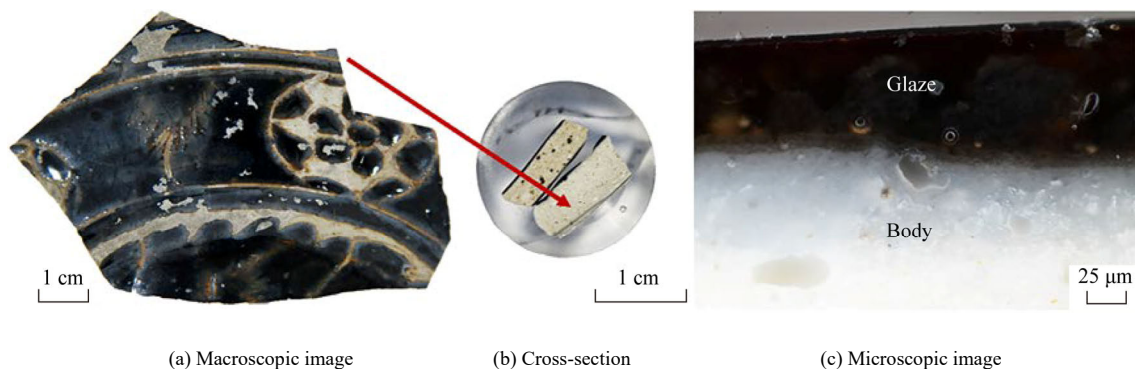


图 1 样品 HY-TH-01 的宏观和微观形貌

Fig. 1 Macroscopic and microscopic images of HY-TH-01 sample

2 结果与讨论

2.1 显微结构

图 2a~图 2d 为浑源窑黑釉剔花样品 HY-TH-01~样品 HY-TH-04 表面施黑釉部分的光学显微照片。由图 2a 可见,样品 HY-TH-01 釉表面存在枝叶状晶体,这种枝叶状晶体呈现彩色(图 2a, Pt-02)和银色(图 2a, Pt-03)2 种色彩。对彩色枝状和银色枝状晶体的尺寸进行统计,如表 1。彩色枝状晶体尺寸从

1 μm 到 13 μm 不等,标准差为 3.1 μm ;银色枝状晶体尺寸范围为 3~41 μm ,标准差为 8.1 μm 。银色枝状晶体平均尺寸(13.9 μm)明显大于彩色枝状晶体(6.6 μm),并且尺寸波动较大。除此之外,釉面还观测到几十微米的深红色扇形晶体(Pt-04)以及大量细密的小晶体(Pt-01),其尺寸小于 1 μm 。采用 SEM 进一步观测发现(图 3a 和图 3b),细密小晶体(图 3a, Pt-01)呈现枝状棕榈叶结构,与微米级银色枝状晶体(图 2a, Pt-03)结构一致。

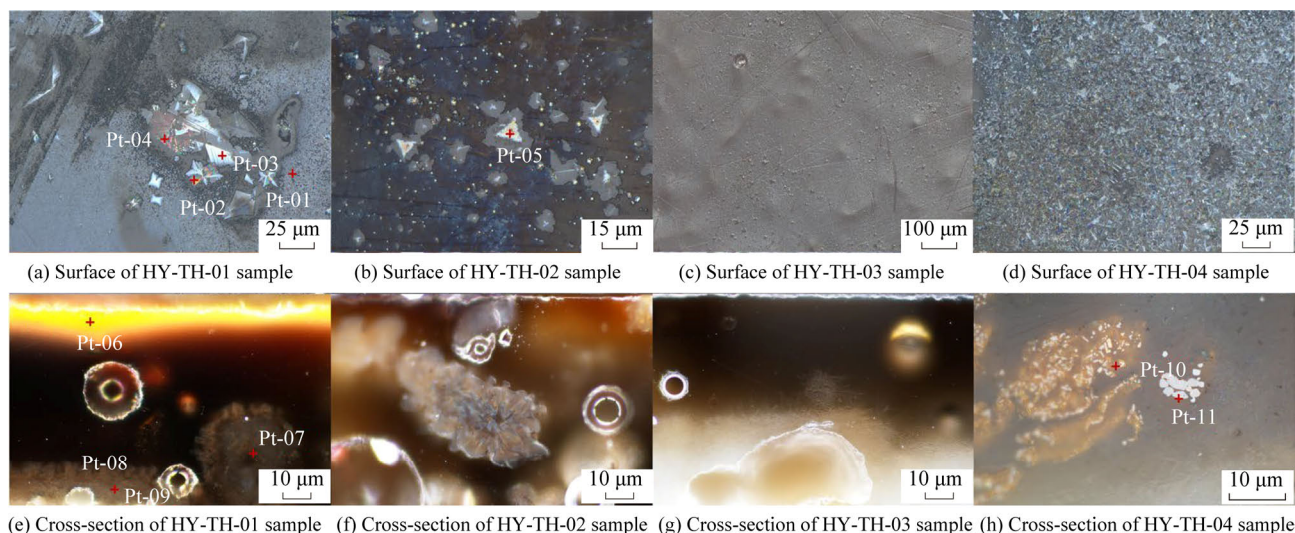


图 2 样品 HY-TH-01~样品 HY-TH-04 釉面与断面的微观结构

Fig. 2 Microstructures of glaze surfaces and cross-sections of HY-TH-01~HY-TH-04 samples, respectively

图 2b 为瓷片 HY-TH-02 釉面光镜观测照片, 结果表明釉面存在大量的十几微米大小的三角形晶体(图 2b, Pt-05)和少量枝状晶体。采用 SEM 进一步观测发现(图 3c), 三角形晶体呈现放射状结构。图 2c 为样品 HY-TH-03 釉面光镜观测照片, 釉面为均匀玻璃相, 未观测到明显的晶体。样品 HY-TH-04(图 2d)釉面同时存在与样品 HY-TH-01 表面相似的枝状晶体和与样品 HY-TH-02 表面相似的三角晶体。

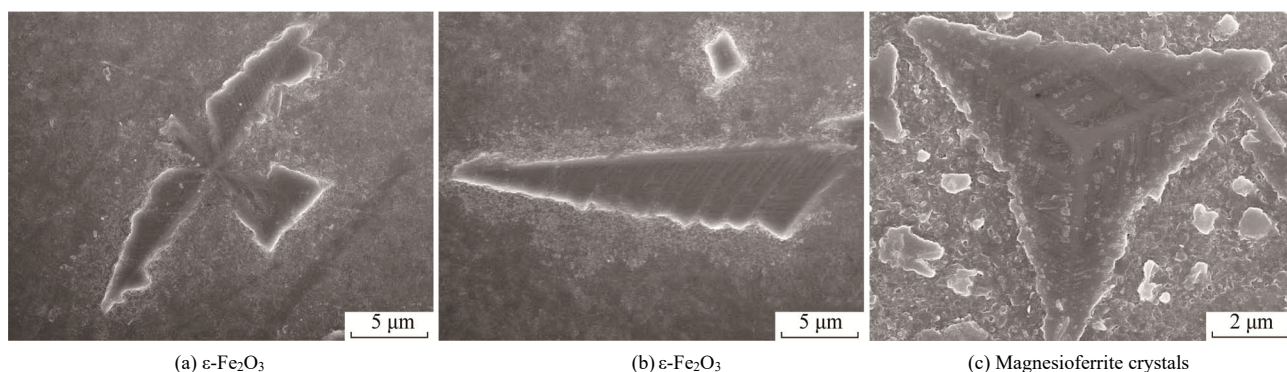
对样品 HY-TH-01~样品 HY-TH-04 的断面进行观测, 如图 2e~图 2h 所示。样品 HY-TH-01 的釉层最上层有一层析橙黄色晶体层(图 2e); 釉层中分布有直径约 20 μm 的气泡以及直径约 27 μm 的团絮状晶体(图 2e, Pt-07), 晶体内呈现黄色; 胎釉结合处

存在一层晶体(Pt-08 和 Pt-09)。样品 HY-TH-02 (图 2f)釉层中存在直径约 15~45 μm 的气泡和黄色絮状晶体。样品 HY-TH-03 (图 2g)釉层中无明显晶体, 仅胎釉结合处存在针状晶体层。样品 HY-TH-04 (图 2h)釉层中存在几微米大小的椭球形晶体(Pt-11)以及亚微米棒状橙红色晶体(Pt-10)。

表 1 微米级彩色和银色枝状晶体尺寸统计表

Table 1 Size statistics of iridescent and silver dendritic crystals in micron size

Crystal	Minum size/ μm	Maxium size/ μm	Average size/ μm	Standard deviation
Iridescent (30 crystals)	1	13	6.6	3.1
Silver (30 crystals)	3	41	13.9	8.1

图 3 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与镁铁尖晶石 SEM 照片Fig. 3 SEM images of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and magnesioferrite crystals

2.2 化学组成与特征元素分布

表 2 为黑釉剔花瓷(样品 HY-TH-01~样品 HY-TH-04)与黑釉瓷(样品 HY-Black-01~样品 HY-Black-07)胎釉化学组成。黑釉剔花瓷釉与黑釉瓷的主要元素含量相似: SiO_2 含量为 65.0%~66.8%

(质量分数, 下同), Al_2O_3 含量为 11.3%~11.6%, MgO 含量为 3.5%~3.6%, K_2O 含量为 3.3%~3.5%。然而, 黑釉剔花瓷的 Na_2O (~1.0%)略低于黑釉瓷(~2.0%), 而 CaO 含量(~6.2%)略高于黑釉瓷(~4.8%)。釉料的 $\text{RO}(\text{MgO}, \text{CaO})/[\text{RO}+\text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})]$ 比值在

0.54~0.75 之间, 为石灰碱釉料。二者的着色元素均为 TiO_2 , MnO_2 和 Fe_2O_3 。 TiO_2 与 MnO_2 元素含量分别为~0.8%和~0.1%, 而黑釉剔花瓷釉中 Fe_2O_3 (~8.3%)含量略高于黑釉瓷釉(~7.2%)。此外, 黑釉剔花瓷釉与黑釉瓷釉中均含有磷元素, 含量均为~0.1%。

黑釉剔花瓷胎与黑釉瓷胎中主量元素含量类似: SiO_2 含量为 63.5%~67.4%、 Al_2O_3 含量为 24.2%~24.7%, 符合北方瓷器胎体“高铝低硅”的特点。 MgO

含量为 1.0%~1.3%, K_2O 含量为 2.2%~2.3%, CaO 含量为 0.7%~0.8%。胎中着色元素均为 TiO_2 , MnO_2 和 Fe_2O_3 , 其中胎中 TiO_2 含量(~1.4%)明显高于釉(~0.8%), 而胎中 MnO_2 (~0.02%)与 Fe_2O_3 含量(2.3%~3.7%)明显低于釉(MnO_2 : ~1.2%; Fe_2O_3 : 7.2%~8.3%)。这与光镜观测(图 1c)到胎体呈现灰白色是一致的。此外, 二者胎中 CaO 含量(0.7%~0.8%)明显低于釉(约 4.8%~6.2%)。

表 2 黑釉剔花瓷与黑釉瓷的胎釉化学组成

Sample No.		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO_2	Fe_2O_3
HY-TH-01~04	Glaze	0.98 (0.72)	3.61 (0.75)	11.55 (0.98)	65.00 (2.06)	0.13 (0.09)	3.31 (0.39)	6.16 (1.53)	0.80 (0.11)	0.12 (0.03)	8.32 (1.31)
	Body	0.70 (0.41)	0.97 (0.19)	24.21 (1.72)	67.40 (2.34)	0.00 (0.01)	2.27 (0.30)	0.69 (0.31)	1.41 (0.08)	0.02 (0.00)	2.34 (0.28)
HY-Black-01~07	Glaze	2.02 (0.96)	3.46 (0.20)	11.31 (0.49)	66.76 (0.96)	0.11 (0.14)	3.47 (0.38)	4.82 (0.64)	0.75 (0.08)	0.12 (0.02)	7.17 (0.44)
	Body	2.26 (0.52)	1.37 (0.38)	24.72 (2.10)	63.52 (3.68)	0.03 (0.06)	2.16 (0.30)	0.82 (0.45)	1.38 (0.07)	0.02 (0.01)	3.72 (2.30)

At least three analyzed points were performed in each area to estimate the homogeneity. The standard deviations are given in brackets. w is mass fraction.

为进一步反映特征元素的分布特点, 采用 XRF 扫描样品 HY-TH-01~样品 HY-TH-04 样片釉面的 CaO , TiO_2 , MnO_2 和 Fe_2O_3 元素的分布, 如图 4 所示。剔花区域 Ca 含量高于黑釉区域, 这与胎的 Ca 含量低于黑釉区域(表 2)不一致, 有一定可能是由于瓷片在土壤中掩埋多年, 表面具有钙沉积盐^[2], 但

仍需进一步验证。此外, 铁元素作为主要着色元素, 其分布特征与黑釉花纹一致。尽管锰元素含量较低, 但是其分布特征也能够与黑釉花纹一致。由于胎中 TiO_2 明显高于釉, 因此, Ti 元素的分布与剔花的分布是一致的。 TiO_2 、 MnO_2 和 Fe_2O_3 三种着色元素的差异性分布, 使得剔花图案黑白对比分明。

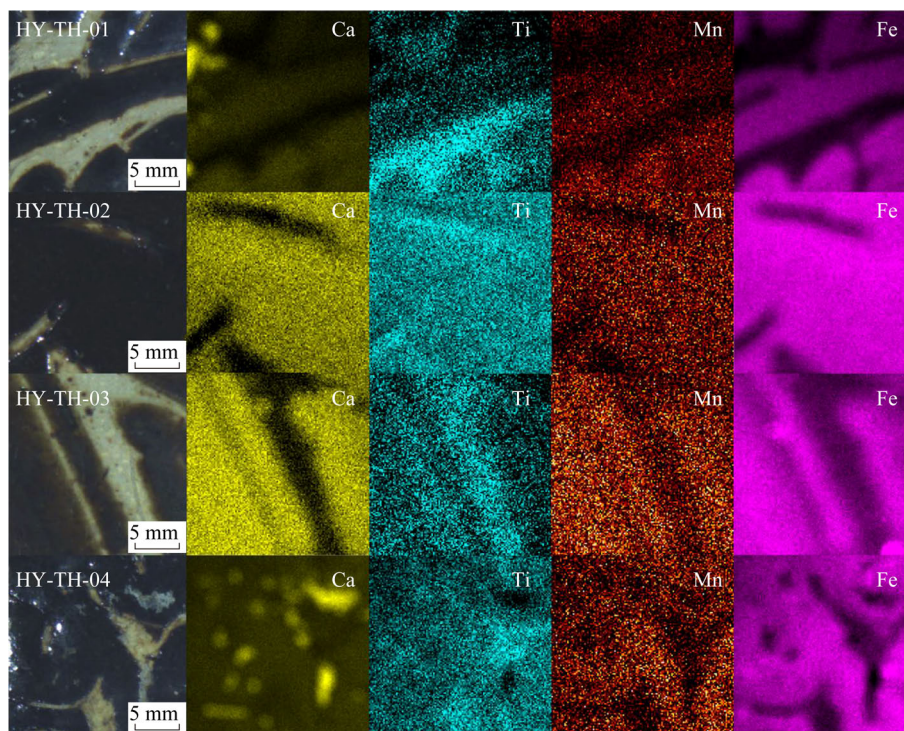


图 4 样品 HY-TH-01~样品 HY-TH-04 釉面特征性元素分布

Fig. 4 Characteristics elemental distribution of glaze surfaces of HY-TH-01~HY-TH-04 samples

2.3 釉胎中晶体种类与晶体结构

采用显微共聚焦 Raman 光谱仪对黑釉剔花瓷釉层中晶体(图 2 Pt-01~Pt-11)的类型进行分析, 如图

6 所示。分析结果表明, 样品 HY-TH-01 表面亚微米级晶体(图 2a, Pt-01)、微米级彩色枝状晶体(图 2a, Pt-02)和银色枝状晶体(图 2a, Pt-03), 均呈现出

类似的 Raman 特征(图 5a, Pt01), 特征峰位分别位于~126、~156、~178、~238、~364、~385、~426、~454、~699、~745、~1374 cm^{-1} , 这与典型的 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的特征峰是一致的^[10]。然而, 与纯 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相比^[10], 样品 HY-TH-01 中 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的特征峰明显

向高波束移动, 这可能是晶体中 Al 取代 Fe 导致的^[11-12]。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体, 作为一种亚稳相晶型, Al 取代 Fe 能够降低 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的有序性, 提高晶体的稳定性^[11-12]。此外, 进一步观测发现, 3 类晶体的特征峰(图 5a, Pt-01~Pt-03)位移程度不尽相同。

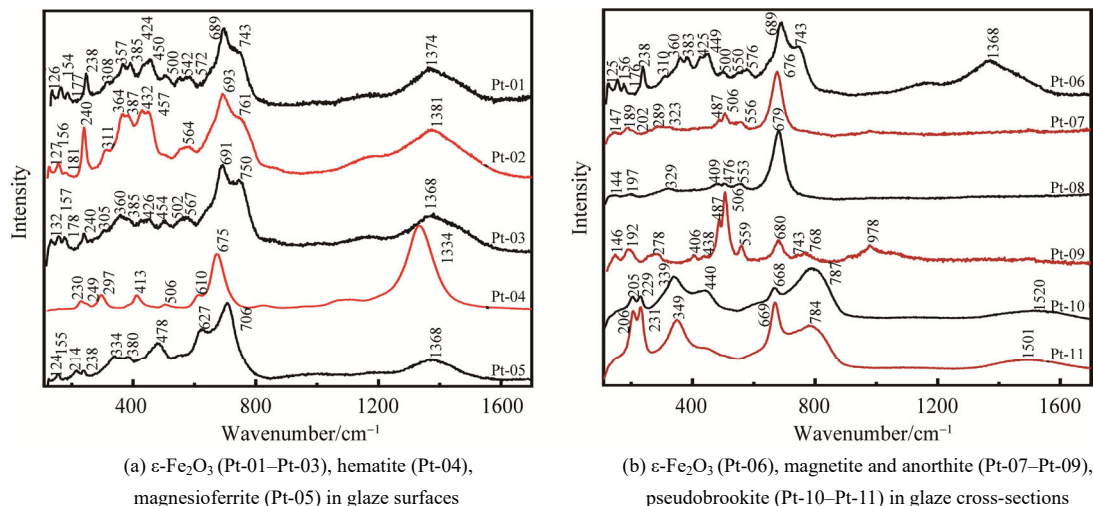


图 5 黑釉剔花瓷釉中晶体 Raman 光谱

Fig. 5 Raman spectra of crystals in glazes of black carving glazed wares

样品 HY-TH-01 釉面微米级深红色扇形晶体(图 3, Pt04)的 Raman 光谱(图 5, Pt04)表现出 8 个特征峰, 分别位于~230、~249、~297、~413、~506、~610、~675 cm^{-1} 和~1 334 cm^{-1} , 这与赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)的特征峰位一致^[13]。样品 HY-TH-02 釉面微米级三角形晶体(图 2, Pt-05)的 Raman 光谱(图 5, Pt05)表现出 5 个典型的尖晶石特征峰, 分别位于~334、~380、~478、~627、~706 cm^{-1} , 这与典型的镁铁尖晶石(MgFe_2O_4)特征峰一致^[2, 14-15]。这一结果也与样品 HY-TH-02 釉中具有较高 MgO 和 Fe_2O_3 元素(表 1)是一致的。

图 5b 为釉层截面晶体 Raman 光谱。结果表明, 样品 HY-TH-01 釉表层析晶(图 2, Pt-06)的 Raman 光谱(图 5, Pt-06)表现出典型的 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特征峰, 这与样品表面观察结果一致(图 2 和图 5, Pt01-03)。而釉中黄色团絮状晶体(图 2, Pt-07)与胎釉结合处针状晶体层(图 2, Pt-08、Pt-09)表现出类似的 Raman 光谱特征峰: ~146、~192、~278、~320、~487、~506、~559、~679、~734、~768、~978 cm^{-1} 。其中特征峰位于~192、~320、~559、~679 cm^{-1} 为磁铁矿(Fe_3O_4)的典型特征峰^[16], 其余峰位与钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)的典型特征峰一致。样品 HY-TH-04 釉断面(图 2h)中亚微米级橙红色晶体(Pt-10)与几微米的椭圆形晶体(Pt-11)表现出相似的 Raman 特征, 其特征峰位分别为~205、~230、~340、~669、~785 cm^{-1} , 这与铁板钛矿

(FeTi_2O_5)的特征峰位是一致的^[17]。

采用 XRD 进一步对比分析黑釉剔花瓷胎与黑釉瓷胎中物相的异同。结果表明(图 6), 二者表现出相似的 XRD 衍射峰, 对比标准 PDF 卡片(JCPDS 83-181、JCPDS 82-0512、JCPDS 87-2096), 确定胎体中物相是莫来石、方石英和石英。

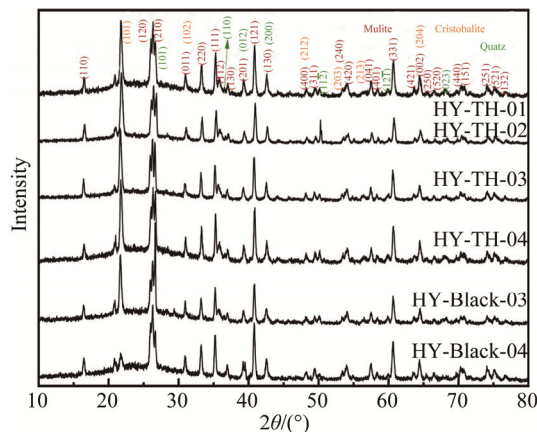


图 6 黑釉剔花瓷(HY-TH-01~HY-TH-04)与黑釉瓷(HY-Black-03~HY-Black-04)胎的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of HY-TH-01~HY-TH-04 and HY-Black-03~HY-Black-04 bodies

表 3 总结了黑釉剔花瓷(样品 HY-TH-01~样品 HY-TH-04)和黑釉瓷(样品 HY-Black-03~样品 HY-Black-04)胎釉中发现的晶体类型。其中, 在所有样品釉中均有观察到 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体与石英晶体。除样品 HY-TH-03 外, 大部分样品釉中观测到赤铁矿。

在样品 HY-TH-02、样品 HY-TH-04、样品 HY-Black-03 釉面观察到镁铁尖晶石，这与釉中较高的 MgO 含量有关。在个别样品(HY-TH-03)中还检测到锆英石晶体。在大部分样品胎釉结合处均观察到了钙长石与磁铁矿混合晶体。在样品 HY-TH-02、样品 HY-TH-04、样品 HY-Black-03 釉中观察到铁板钛矿晶体。此外，所有样品的胎体均检测到方石英、石英和莫来石晶体。

表 3 黑釉剔花瓷与黑釉瓷胎釉中晶体物相总结
Table 3 Crystals detected in glazes and bodies of black carving and black wares

Type	Sample No.	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hem	Magn	Mafe	Zir	An	PS	Crs	Qtz	Mul
Glaze	HY-TH-01	√	√	√			√				
	HY-TH-02	√	√	√	√		√	√		√	
	HY-TH-03	√				√	√			√	
	HY-TH-04	√	√	√	√		√	√		√	
	HY-Black-03	√	√	√	√		√	√		√	
	HY-Black-04	√		√			√			√	
Body	HY-TH-01								√	√	√
	HY-TH-02								√	√	√
	HY-TH-03								√	√	√
	HY-TH-04								√	√	√
	HY-Black-03								√	√	√
	HY-Black-04								√	√	√

Hem: Hematite. Magn: Magnetite. Mafe: Magnesioferrite. Zir: Zircon. An: Anorthite. PS: Pseudobrookite. Crs: Cristobalite. Qtz: Quartz. Mul: Mullite.

2.4 釉玻璃相结构

采用显微共聚焦 Raman 光谱技术分析剔花瓷与黑釉瓷釉的玻璃相结构，如图 7 所示。结果表明，

所有样品的玻璃相均表现出 2 个明显的[SiO₄]四面体包络，分别位于~500 cm⁻¹与~1000 cm⁻¹，属于四面体的弯曲振动与伸缩振动。仅样品 HY-Black-03~

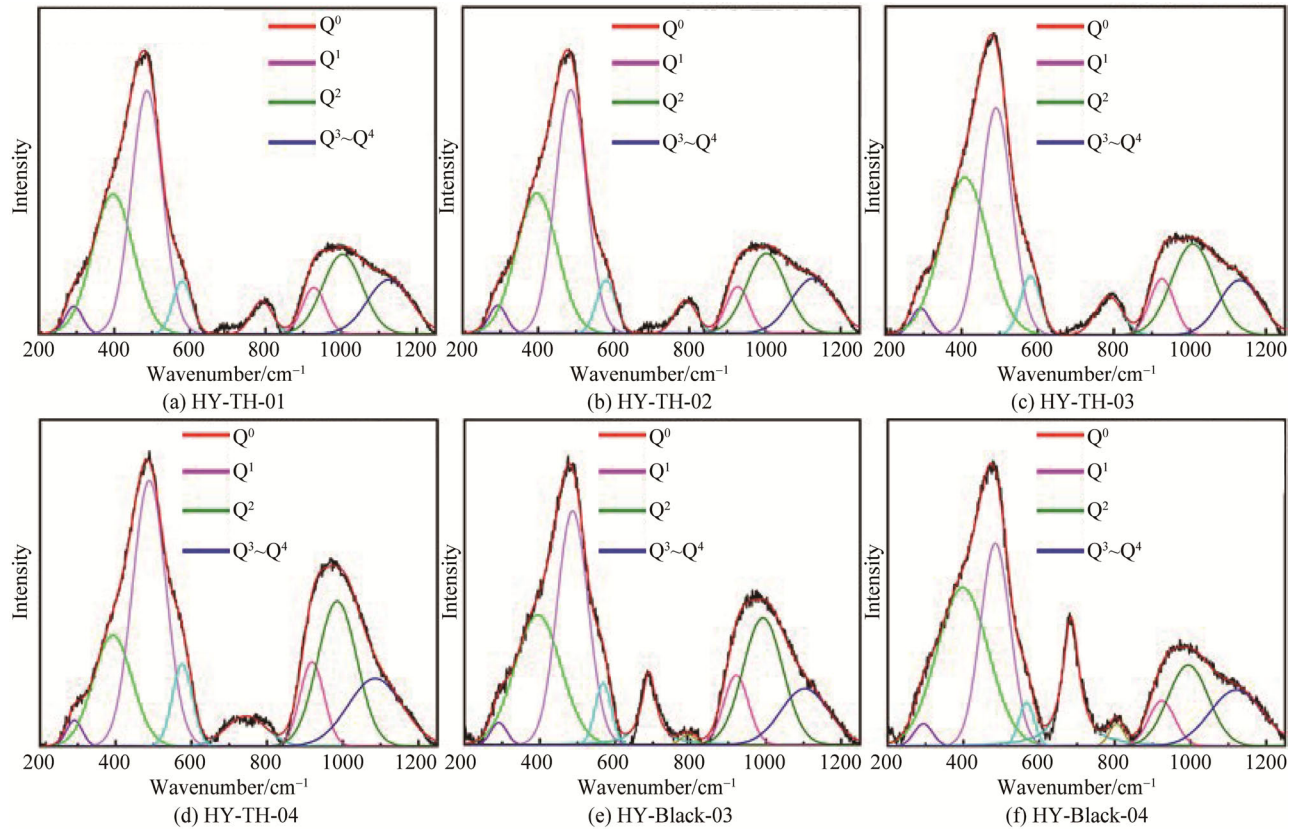


图 7 釉玻璃相 Raman 光谱
Fig. 7 Raman spectra of glassy matrix

HY-Black-04 在 $\sim 675\text{ cm}^{-1}$ 出现较尖锐的磁铁矿特征峰^[16]。[SiO₄]四面体的弯曲振动与伸缩振动包络的面积比, 又称为玻璃相聚合程度, 与玻璃相的烧成温度呈正相关^[18-19]。通过计算玻璃相的聚合度可得, 样品 HY-TH-01、样品 HY-TH-02、样品 HY-TH-03、样品 HY-TH-04、样品 HY-Black-03、样品 HY-Black-04 的玻璃相聚合程度值分别为 2.25、1.90、2.20、1.34、1.55 和 2.08, 说明剔花瓷与黑釉瓷釉的玻璃相聚合程度相差不大。此外, 由于釉玻璃相的集合度与釉中助熔剂氧化物/网状形成氧化物之比($\sum[\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3] / \sum[\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2]$)呈负相关^[18-19], 经表 2 计算后者比值, 发现剔花瓷与黑釉瓷釉的助熔剂氧化物/网状形成氧化物之比变化不大(样品 HY-TH-01~样品 HY-TH-04 分别为: 0.17、0.18、0.12、0.20; 样品 HY-Black-01~样品 HY-Black-04 分别为: 0.14、0.15、0.17、0.15)。因此, 这些瓷片具有较为一致的玻璃相聚合程度与助熔剂氧化物/网状形成氧化物之比。

为进一步对比分析剔花瓷釉与普通黑釉玻璃相结构的异同, 对[SiO₄]四面体的伸缩振动特征峰($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$)的包络进行解卷积。拉伸振动特征峰来源于玻璃相中孤岛状(Q⁰, [SiO₄]⁴⁻)、群状(Q¹, [Si₂O₇]⁶⁻)、环链状(Q², [Si₂O₆]⁴⁻)、层状(Q³, [Si₂O₅]²⁻)、骨架状(Q⁴, [AlSi₃O₈]⁻)结构的对称伸缩振动, 分别位于 $840\sim 890\text{ cm}^{-1}$ (图 7, 红线), $900\sim 950\text{ cm}^{-1}$ (图 7, 紫线), $960\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ (图 7, 绿线), $1050\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 和 $1060\sim 1190\text{ cm}^{-1}$ (图 7, 蓝线)^[18-21]。由于玻璃相中孤岛状结构(Q⁰)的伸缩振动被认为是恒定常量^[18-21], 因此, 通过计算群状、环链状、层状与骨架状结构的伸缩振动峰面积(A¹、A²、A³~A⁴)与扣除孤岛状振动的[SiO₄]四面体伸缩振动面积(A₁₀₀₀-A₀)之比可得, 剔花釉与黑釉玻璃相主要结构为环链状结构, 其次为层状与骨架状结构, 群状结构较少。二者的 A₁/A₁₀₀₀-A₀、A₂/A₁₀₀₀-A₀、A₃₋₄/A₁₀₀₀-A₀ 的范围较为一致, 均为 0.17~0.21、0.47~0.60、0.29~0.41。采用毫米级光斑尺寸的 Macro-XRD 对釉中玻璃相进行进一步鉴别, 如图 8 所示。所有样品均在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 出现明显的玻璃相宽峰, 未见明显的晶体出现。仅样品 HT-Black-03 在 $\sim 26.7^\circ$ 出现 1 个弱峰, 来源于釉中石英晶体。这表明瓷釉的玻璃网络聚合度较高, 成釉质量较好。由于 X 射线在玻璃相中的穿透深度高于 Raman 激光^[22-23], 这一结果也说明后者在釉面测得晶体(图 5a)的分布较浅薄, 且釉中测得晶体(图 5b)在釉中分布数量较少, 进一步证明浑源窑剔花瓷与黑釉瓷的成釉质量良好。

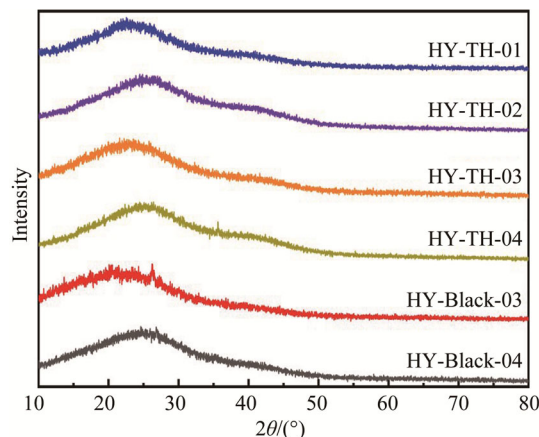


图 8 釉的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of glazes

2.5 釉中铁元素价态

为进一步探究釉中主要着色元素 Fe 的存在形式, 采用 XPS 研究釉中铁元素的化学状态, 如图 9 所示。结果表明, 所有样品均表现出 2 个明显的宽峰, 位于 $\sim 710\text{ eV}$ 与 $\sim 713\text{ eV}$, 分别对应 Fe²⁺ 的 2p_{3/2} 特征峰与 Fe³⁺ 的 2p_{1/2} 特征峰。通过计算这 2 个特征峰包络面积之比可得, 大部分剔花釉与黑釉的 Fe²⁺/Fe³⁺ 的比值为 2.0~2.6。仅样品 HY-TH-04 中 Fe²⁺ 含量明显高于 Fe³⁺, Fe²⁺/Fe³⁺ 的比值达到 6.79。

3 讨论

3.1 原料组成与烧成工艺

浑源窑黑釉剔花瓷和黑釉瓷胎的化学组成与物相组成差别不大, 均呈现出典型的北方“高铝低硅”的特点, 且胎体中主要物相为方石英、石英和莫来石, 说明剔花瓷胎和黑釉瓷胎使用了类似的原料。剔花瓷与黑釉瓷釉中 CaO、K₂O 含量明显高于胎体, 说明釉料中加入了石灰石或草木灰等以达到降低烧成温度、增加釉料黏度的目的^[24-26]。此外, 釉中磷元素的发现, 也说明釉料中加入了草木灰。值得注意的是, 剔花瓷釉中 CaO 略高于普通黑釉, 达到了 6.16% (质量分数), 这使得前者釉料具有更高的硬度和粘附性, 使得黑釉剔花瓷釉更加牢固。剔花釉与黑釉瓷表面均发现大量 ε-Fe₂O₃ 与少量赤铁矿, 胎釉结合处均发现大量磁铁矿晶体。此外, 釉中发现镁铁尖晶石、锆石英、钙长石、铁板钛矿、石英等杂质晶体。由于 ε-Fe₂O₃ 为亚稳态, 更容易在还原气氛下析出^[27-30], 且釉中 Fe²⁺/Fe³⁺ 的值在 1.95~2.60 间, 进一步证明剔花釉与黑釉均在偏还原气氛下烧成。同时, 剔花釉与黑釉的玻璃相聚合度均在 1.34~2.25, 且助熔剂氧化物/网状形成氧化物之比均在 0.12~0.20, 说明二者可能采用了相似的烧成工艺。

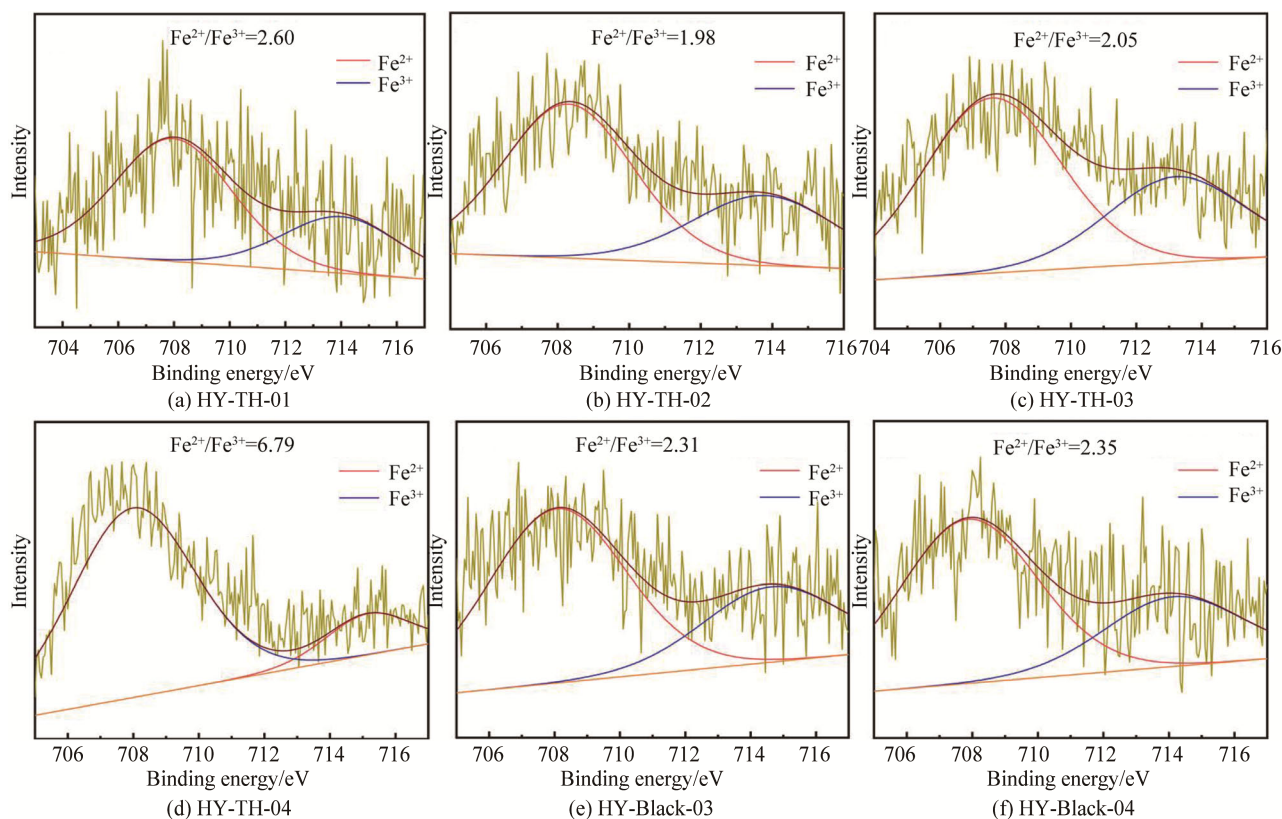


图9 釉中Fe元素的XPS谱
Fig. 9 XPS spectra of iron element in the glazes

3.2 ϵ - Fe_2O_3 晶体的稳定原理

为进一步探究亚微米级 ϵ - Fe_2O_3 晶体(图 2, Pt-01)与微米级晶体(图 2, Pt-02~Pt-03)的稳定原理, 选取了 3 类晶体分别位于 238、699、745 cm^{-1} 特征峰的峰位进行统计, 如图 10 所示。图 10a 与图 10b 中亚微米级银色晶体(图 10, 紫色三角形点)具有相对较小波束的特征峰, 分别位于 236~238、688~693 cm^{-1} 和 735~753 cm^{-1} 。然而, 微米级彩色(图 10, 红色

圆点)与银色(图 10, 绿色正方形点)晶体的特征峰相对于亚微米级银色晶体, 均呈现出明显地向高波束移动的趋势, 峰位分别位于 232~242、688~697、740~765 cm^{-1} 。这一结果进一步印证了釉中 ϵ - Fe_2O_3 晶体的 Raman 特征峰向较高波束移动是由于晶体中 Fe 被 Al 取代^[11]。合适的 Al 元素取代浓度, 不仅有效提高亚稳相 ϵ - Fe_2O_3 晶体的稳定性, 而且能够使得其晶体进一步长大^[11]。

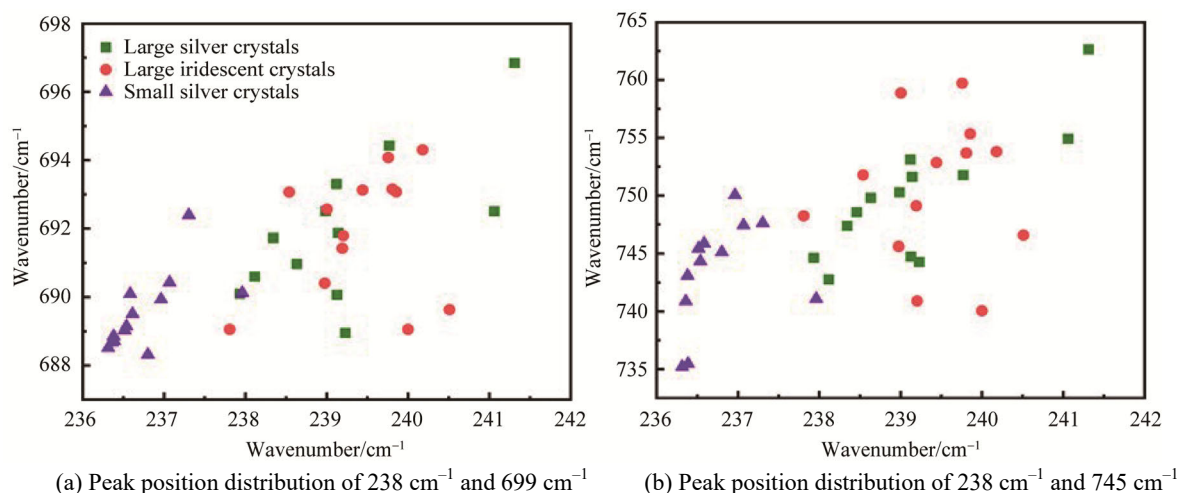


图10 样品 HY-TH-01 釉中 ϵ - Fe_2O_3 晶体特征峰统计图

Fig. 10 Statistical diagram of characteristic peaks of ϵ - Fe_2O_3 crystals in the glaze of HY-TH-01 sample

为进一步探究银色 ϵ - Fe_2O_3 晶体(图 2, Pt-01 与 Pt-03)与彩色晶体(图 2, Pt-02)的晶面取向差异, 选取 3 个典型特征峰 238、699、745 cm^{-1} 的峰强, 并计算出 I_{745}/I_{238} 和 I_{699}/I_{238} 的比值, 绘制散点图, 如图 11 所示。结果表明, 彩色枝晶表现出与银色晶体截然不同的峰强比。彩色枝晶(图 11, 红色圆点)的 I_{745}/I_{238} 约为 0.50~1.25, I_{699}/I_{238} 约为 1~2, 均小于亚微米级(图 11, 紫色三角形点)与微米级(图 11, 绿色正方形点)银色枝晶。其中, 微米级银色枝晶的 I_{745}/I_{238} 最高可以达到 4.5, 范围约为 0.6~4.5; I_{699}/I_{238} 最高可以达到 8, 范围约为 1.5~8.0。特征峰强度的明显差异说明, 彩色枝晶与银色枝晶的晶面取向明显不同, 而不同的晶面取向, 导致对入射光的反射也不尽相同, 致使前者的晶体结构能够与入射光发生衍射产生虹彩效应, 而后者的晶体结构则能够与入射光发生镜面反射。同时, 对比分析采用溶胶-凝胶法制备的尺寸约 1 μm 的球形 ϵ - Fe_2O_3 晶体^[10], 其 I_{745}/I_{238} 值约 1.5 与银色晶体接近, 但 I_{699}/I_{238} 值约 1.4 明显更小, 接近于彩色枝晶。

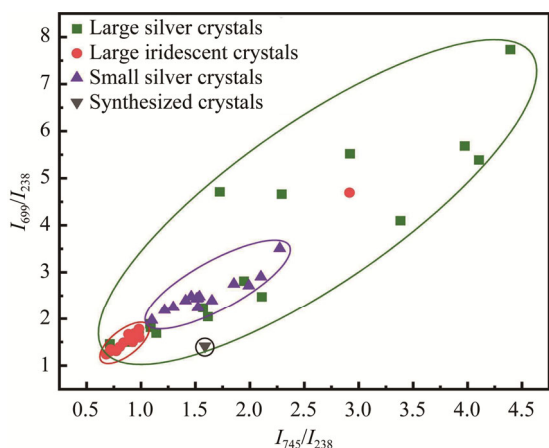


图 11 不同形貌 ϵ - Fe_2O_3 晶体 Raman 特征峰峰强比 I_{745}/I_{238} - I_{699}/I_{238} 的分布

Fig. 11 Distribution of Raman characteristic peaks intensity ratios I_{745}/I_{238} - I_{699}/I_{238} for different morphologies of ϵ - Fe_2O_3 crystals

3.3 呈色机理

浑源窑黑釉剔花瓷与黑釉瓷胎釉中主要着色元素均为 Fe_2O_3 , TiO_2 和 MnO_2 。仅釉面发现浅薄 ϵ - Fe_2O_3 晶体层以及少量赤铁矿, 和胎釉结合处发现少量磁铁矿晶体, 釉中大部分物相为玻璃相, 而胎中未发现相关着色元素的晶体。这说明着色元素在胎釉中主要以离子着色为主。而元素的离子着色能力与元素的浓度呈现正相关。因此, 胎中较高浓度的 TiO_2 (~1.4%, 质量分数, 下同)与较低浓度的 MnO_2 (~0.02%)与 Fe_2O_3 含量(2.3%~3.7%), 以及釉中

较低浓度的 TiO_2 (~0.8%)与较高浓度的 MnO_2 (~0.12%)与 Fe_2O_3 含量(7.2%~8.3%), 能够使得胎体与黑釉形成强烈的黑白对比。这正是黑釉剔花装饰具有浮雕之感, 装饰效果极强的原因之一。此外, 釉面大量分布的浅薄亚微米-微米级枝状银色 ϵ - Fe_2O_3 晶体层, 能够与入射光发生衍射或者反射, 使得釉面呈现虹彩效果或者镜面银色效果, 有效提高了釉面反光率, 使得釉面呈现高亮光泽, 进一步增强了釉面的装饰效果。

4 结论

采用 OM、XRF、Micro-RS、Macro-XRD、XPS 等多种分析方法类比分析浑源窑出土金元时期黑釉剔花瓷和黑釉瓷胎釉的原料特征与制备工艺, 研究结果表明:

1) 剔花瓷与黑釉瓷胎釉采用相似原料制备, 但剔花瓷釉中更高的 CaO , 胎釉结合处分布的钙长石结晶层, 有效增加了花纹与胎体的结合性。二者均在偏还原气氛下烧成, 且烧成温度相差不大。

2) 剔花瓷与黑釉瓷胎中主要物相均为方石英、石英和莫来石。二者釉面均发现大量 ϵ - Fe_2O_3 与少量赤铁矿, 胎釉结合处均发现大量磁铁矿晶体。此外, 釉中还发现镁铁尖晶石、锆石英、钙长石、铁板钛矿、石英等杂质晶体。

3) 黑釉剔花瓷胎相对釉具有更高浓度的 TiO_2 与更低浓度的 MnO_2 与 Fe_2O_3 , 正是黑釉剔花装饰形成强烈的黑白对比, 又具有浮雕之感, 形成极强装饰效果的原因之一。釉面大量分布的枝状 ϵ - Fe_2O_3 晶体, 有效提高了釉面光泽度, 进一步增强了装饰效果。

参考文献:

- [1] 马雁飞. 论辽金大同窑窑的装饰风格[J]. 文物天地, 2020(9): 52-55. MA Yanfei. Cultural Relics World, 2020(9): 52-55.
- [2] 赵炳恩. 浑源窑名瓷品鉴[J]. 东方收藏, 2012(2): 62-64. ZHAO Bing'en. Oriental Collection, 2012(2): 62-64.
- [3] 中国硅酸盐学会. 中国陶瓷史[M]. 北京: 文物出版社, 1982.
- [4] 《中国古陶瓷图典》编辑委员会. 中国古陶瓷图典[M]. 北京: 文物出版社, 1998.
- [5] 郝雪琳, 郑建明. 21 世纪以来北方地区黑釉瓷窑址考古新进展[J]. 文物天地, 2019(10): 88-95. HAO Xuelin, ZHENG Jianming. Cultural Relics World, 2019(10): 88-95.
- [6] 介子平. 一炉千年不熄的三晋窑火[J]. 文化产业, 2021(14): 20-22. JIE Ziping. Cultural Industry Research, 2021(14): 20-22.
- [7] 张京峰. 大同地区陶瓷文化研究[J]. 美术文献, 2021(9): 143-145. ZHANG Jingfeng. Fine Arts Lit, 2021(9): 143-145.
- [8] 故宫博物院. 故宫博物院藏中国古代窑址标本: 山西、甘肃、内蒙

- 古[M]. 北京: 文物出版社, 2013.
- [9] 王秀玲, 侯亮亮, 王敏力, 等. 山西大同浑源窑出土黑釉剔花瓷片的科技分析[J]. 中国陶瓷, 2022, 58(8): 53–58.
WANG Xiuling, HOU Liangliang, WANG Minli, et al. China Ceram, 2022, 58(8): 53–58.
- [10] LÓPEZ-SÁNCHEZ J, SERRANO A, DEL CAMPO A, et al. Sol-gel synthesis and micro-Raman characterization of ϵ -Fe₂O₃ micro- and nanoparticles[J]. Chem Mater, 2016, 28(2): 511–518.
- [11] GUAN M, GUO Y, KANG B Q, et al. Uncovering the mystery of Al(III) doping of ϵ -Fe₂O₃ in the ancient high-iron black-brown glaze[J]. J Am Ceram Soc, 2024, 107(1): 522–533.
- [12] REN Z, WANG F, HOLE C, et al. Study of sauce glazed wares from Yaozhou kilns (Northern Song Dynasty, 960–1127 CE): Probing the morphology and structure of crystals in the glazes[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(15): 7352–7359.
- [13] WANG M L, WANG T, WANG F, et al. Raman study of rusty oil spotted glaze produced in Linfen kilns (Shanxi province, AD 1115–1368)[J]. J Raman Spectrosc, 2022, 53(3): 582–592.
- [14] THOMPSON Z, RAHMAN S, YARMOLENKO S, et al. Fabrication and characterization of magnesium ferrite-based PCL/aloe vera nanofibers[J]. Materials, 2017, 10(8): 937.
- [15] WANG Z W, LAZOR P, SAXENA S K, et al. High pressure Raman spectroscopy of ferrite MgFe₂O₄[J]. Mater Res Bull, 2002, 37(9): 1589–1602.
- [16] FENG L, WANG F, LUO H J, et al. Phase-separated Tenmoku “Blue” glaze: Microstructure and coloring mechanism[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(14): 6581–6589.
- [17] WANG T, SANCHEZ C, GROENEN J, et al. Raman spectroscopy analysis of terra sigillata: The yellow pigment of marbled sigillata[J]. J Raman Spectrosc, 2016, 47(12): 1522–1527.
- [18] WANG T, CHEN P, WANG M L, et al. Micro-structural study of Yaozhou celadons (Tang to Yuan Dynasty): Probing crystalline and glassy phases[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(13): 4676–4683.
- [19] COLOMBAN P, PAULSEN O. Non-destructive determination of the structure and composition of glazes by Raman spectroscopy[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(2): 390–395.
- [20] 施佩, 王芬, 罗宏杰, 等. 五代耀州窑与北宋汝窑及南宋官窑青瓷釉的对比[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 1935–1943.
SHI Pei, WANG Fen, LUO Hongjie, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(12): 1935–1943.
- [21] 杨钟堂, 李月琴, 王志海, 等. 古代耀州青瓷和黑瓷釉玻璃相的分子网络结构特征研究[J]. 西北地质, 1996(2): 49–55.
YANG Zhongtang, LI Yueqin, WANG Zhihai, et al. Northwestern Geology, 1996(2): 49–55.
- [22] WANG T, XIA S W, WANG F, et al. Study of morphology and structure of crystals in persimmon-red glazes of Jian wares (Song Dynasty, 960–1279 CE) using imaging and spectroscopic techniques[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(5): 3337–3343.
- [23] LIU Z, JIA C, LI L, et al. The morphology and structure of crystals in Qing Dynasty purple-gold glaze excavated from the Forbidden City[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(11): 5229–5240.
- [24] 于戈, 金正耀, 范安川, 等. 茶洋窑黑釉瓷器的科技分析研究[J]. 中国国家博物馆馆刊, 2021(2): 150–160.
YU Ge, JIN Zhengyao, FAN Anchuan, et al. J Natl Mus China, 2021(2): 150–160.
- [25] 徐娣松, 李伟东, 张文江, 等. 吉州窑黑釉瓷胎釉原料分析与配方探讨[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(6): 846–853.
XU Changsong, LI Weidong, ZHANG Wenjiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(6): 846–853.
- [26] 曹春娥, 王迎军, 郑乃章, 等. 炆质瓷装饰用无公害锑红釉的研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(3): 264–269.
CAO Chune, WANG Yingjun, ZHENG Naizhang, et al. J Chin Ceram Soc, 2004, 32(3): 264–269.
- [27] LI G, WANG Z F, ZHOU J Z, et al. The earliest known artificial synthesized ϵ -Fe₂O₃ in the Deqing Kiln ceramic ware of Tang Dynasty[J]. Herit Sci, 2023, 11(1): 58.
- [28] KUSANO Y, NAKATA H, PENG Z L, et al. Studying and utilizing traditional technologies: Microstructure and formation mechanism of ϵ -Fe₂O₃ on traditional Japanese bizen stoneware[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(32): 38491–38498.
- [29] WANG T, HOLE C, REN Z, et al. Morphological and structural study of crystals in black-to-brown glazes of Yaozhou ware (Song dynasty) using imaging and spectroscopic techniques[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(12): 6049–6058.
- [30] XU Y Y, QIN Y, DING F. Characterization of the rare oil spot glazed bowl excavated from the Xiao kiln site of North China[J]. Ceram Int, 2017, 43(12): 8636–8642.

Composition and Micro-Structure of Black-Glazed Carving Wares and Black Glazed Waves of Hunyuan Kiln

WANG Tian¹, SONG Siyue¹, WANG Xiuling², HOU Liangliang³, WANG Fen¹, WANG Ying¹, LI Qiang^{4,5}, LUO Hongjie⁵,
ZHU Jianfeng¹

(1. School of Conservation Science & Technology for Cultural Heritage, School of Material Science & Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Yungang, Shanxi Datong University, Datong 037000, Shanxi, China; 3. School of History and Culture, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 4. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 5. Key Laboratory of Silicate Cultural Relics Conservation (Shanghai University), Ministry of Education, Shanghai 20444, China)

Extended Abstract

Introduction Datong, located in the northern of Shanxi province of China, has an important transportation hub, connecting the Central Plains and Inner Mongolia. Various cultures converge in Datong and form rich aesthetics, reflecting in the famous carving

black-glazed wares produced during Jin and Yuan Dynasties in Hunyuan kilns located in Hunyuan county, Datong. The carving wares are characterized by gray-white body decorated with carved black glazed patterns. Such a gray-white and black contrast gives the patterns a relief-like decoration. Many researches were devoted to analyze regional features, decorative themes and technology of black-glazed carved wares by conventional archaeological methods. Wang et al. investigated one piece of black-glazed carved ware by micro-Raman spectroscopy and found a large number of ϵ -Fe₂O₃, a few hematite and magnesio-ferrite on the glaze surface, leading to the brown tone of the carved black patterns. However, the lack of the microstructure, chemical and mineral composition of carved black-glazed wares leads to the raw materials and firing protocol of black glazed carving wares, and its relationship to ordinary pure black glazed is still unclear. In this work, carved black-glazed wares and pure black glazed wares of Hunyuan kilns were investigated by a series of analytical techniques. The characteristic of raw materials and firing protocol of black glazed carving ware and its relationship to black glazed ware were discussed.

Methods Eleven fragments were excavated from Jiezhuang village, Hunyuan county, Datong, China, which could be dated to Jin and Yuan Dynasties according to the archaeological layer. The fragments were prepared as cross-sections by a cold mounting method. The details were described in elsewhere. The morphology, chemical composition, mineral composition and valence state of colorant elements of glaze and body were measured by a model VXH-7000 optical microscope (OM, KEYENCE Co., Japan), a model XGT-7200 X-ray fluorescence (XRF, Horiba Co., Japan), a model Renishaw-invia micro-Raman spectroscopy (micro-RS, UK), a model TD3500 Macro-X-ray diffractometer (macro-XRD, Dadong Co, China) and a model Axis Supra X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Shimadzu Co., Japan).

Results and discussion The results by XRF analysis show that the raw materials used for glazes and bodies of carved black-glazed wares and pure black-glazed wares are similar except for the glaze of former, which is much richer in CaO. A higher CaO can enhance the adhesion of the glaze and body. Besides, the bodies are composed of higher TiO₂ and lower MnO₂ and Fe₂O₃ rather than the glazes, leading a gray-white and dark black contrast between the bodies and glazes. The glaze surfaces contain massive dendrite ϵ -Fe₂O₃ crystals and a few of hematite, magnetite and magnesioferrite. A few of zircon, anorthite, pseudobrookite and quartz appear in the glaze cross-sections. The bodies contain cristobalite, quartz and mullite. There is no obvious difference in the raw materials of carved black-glazed wares and pure black-glazed wares. The degrees of the glassy polymerization (I_p) of carved black glaze and pure black glaze are similar, *i.e.*, 1.34–2.25, which are consistent with the glaze modifiers/network formers mole ratios, *i.e.*, 0.12–0.2. The similar I_p values and mole ratios indicate that the wares both are prepared at the similar firing temperature. Most of carved-black glazed wares and black glazed wares present the similar ratios of iron bivalence and trivalence, *i.e.*, 2.0–2.6, indicating that the wares both are prepared in a reductive atmosphere. Besides, the Raman spectra of the dendrite ϵ -Fe₂O₃ crystals show an obvious shift to s higher wavenumber possibly due to the lighter ions substituting irons in the crystals to improve their stability. Moreover, the spectra also present different intensity of Raman features, accounting for the different crystal orientation of these crystals. Such a different orientation can make the dendrite crystals react with incident lights in diffractive or reflective function, giving rise to the glaze surface presenting iridescent or silvery effect.

Conclusions The similar raw materials were used for preparing the carving black-glazed wares and pure black glazed wares expect for the slightly higher CaO in the glazes of carved black glazes. The bodies were composed of higher TiO₂ and lower MnO₂ and Fe₂O₃ rather than the glazes, leading to a gray-white and dark black contrast between the bodies and glazes. The wares both were fired at the similar firing temperature and in a reductive atmosphere. The main minerals of the bodies were cristobalite, quartz and mullite. Numerous dendrite crystals in micron-size with different crystal orientation were distributed in the glaze surfaces, which could react with incident light in diffractive and reflective functions, leading to the glaze presenting iridescence or silver. Besides, a few of magnetite, magnesioferrite, zircon, anorthite, pseudobrookite and quartz were detected in the glazes.

Keywords Hunyuan Kiln; black glazed waves; feature of raw materials; preparation process; micro-Raman spectroscopy