

文章编号:2095-6134(2016)03-0421-06

# 明宣德官窑祭红瓷器的呈色机制<sup>\*</sup>

路 辰<sup>1</sup>, 江建新<sup>3</sup>, 徐长青<sup>5</sup>, 邬书荣<sup>3</sup>, 管 理<sup>5</sup>, 张 静<sup>4</sup>,  
陈栋梁<sup>4</sup>, 徐 伟<sup>4</sup>, 朱 剑<sup>1,2†</sup>, 王昌燧<sup>1,2</sup>

(1 中国科学院大学人文学院科技史与科技考古系, 北京 100049; 2 中国科学院古脊椎动物与古人类研究所  
中国科学院脊椎动物演化与人类起源重点实验室, 北京 100044; 3 景德镇陶瓷考古研究所, 江西 景德镇 333001;  
4 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049; 5 江西省文物考古研究所, 南昌 330008)  
(2015 年 6 月 15 日收稿; 2015 年 11 月 20 日收修稿稿)

Lu C, Jiang J X, Xu C Q, et al. Coloration mechanism of Xuande sacrificial red porcelain from Guan kiln of Jingdezhen in China[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2016, 33(3): 421-426.

**摘 要** 采用多种无损方法, 分析若干明宣德景德镇官窑祭红瓷器残片. 显微观察表明, 不同呈色区域表层都有相似的透明釉, 其呈色差异主要取决于红色颜料层. 成分分析显示, 不同呈色样品的釉中着色剂 Cu 的含量基本相同. 然而, X 射线吸收精细结构 (XANES) 分析指出, 不同呈色样品中着色剂 Cu 的价态和近边结构有所不同. 由此可见, 祭红的呈色机制与着色剂 Cu 的赋存状态密切相关.

**关键词** 祭红; 显微结构; EDXRF; XANES; 呈色机理

中图分类号: K876.3 文献标志码: A doi: 10.7523/j.issn.2095-6134.2016.03.020

## Coloration mechanism of Xuande sacrificial red porcelain from Guan kiln of Jingdezhen in China

LU Chen<sup>1</sup>, JIANG Jianxin<sup>3</sup>, XU Changqing<sup>5</sup>, WU Shurong<sup>3</sup>, GUAN Li<sup>5</sup>, ZHANG Jing<sup>4</sup>,  
CHEN Dongliang<sup>4</sup>, XU Wei<sup>4</sup>, ZHU Jian<sup>1,2</sup>, WANG Changsui<sup>1,2</sup>

(1 Department of Scientific History and Archaeometry, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;  
2 Institute of Vertebrate Paleontology and Paleoanthropology, Key Laboratory of Vertebrate Evolution and Human Origins of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044, China; 3 Jingdezhen Ceramics Institute of Archaeology, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China; 4 Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 5 Cultural Relics and Archaeology Institute of Jiangxi Province, Nanchang 330008, China)

**Abstract** Several shards of sacrificial red porcelain from Guan kiln of Jingdezhen during Xuande period were selected and study on the color mechanism was carried out using various non-destructive approaches. Microscopic observation shows that the different color areas have similar transparent glaze surfaces, and the color difference mainly depends on the red layer in glaze. Composition analysis results show that the contents of colorant copper for different color samples are almost the

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(11275265, 11205073, U1432243)和中国科学院科学技术史青年人才研教特别支持项目资助  
<sup>†</sup> 通信作者, E-mail: jzhu@ucas.ac.cn

same. However, X-ray absorption fine structure (XANES) analysis reveals the differences in Cu chemical state among different hues of the samples. This indicates that the color mechanism of sacrificial red porcelain is closely related to the state of colorant copper.

**Key words** sacrificial red porcelain; micro-structure; EDXRF; XANES; color mechanism

祭红,亦称霁红、际红,是一种高温铜红釉,明代初年创烧于景德镇御窑厂.因常用于日坛的祭祀活动,故名祭红.祭红瓷器胎质细腻坚实,釉色深沉安定,既遵从明代祭祀礼制的要求,又符合当朝以红为贵的审美意识,一经问世便得到皇宫贵族、文人雅士的喜爱与重视.一般认为,永宣年间烧制的祭红最佳,至万历或稍早一些时候即失传.虽至清三代又获新生,但已难以复原永宣祭红色泽深沉、纯朴厚重的美学特点.永宣祭红色泽高雅,冠绝一代,为色调纯正红釉瓷器之源头,在陶瓷技术史上的地位举足轻重.

祭红样品十分难得,且多为整器,其科技分析受到严重制约.以往的研究,局限于成分分析和显微观察,尽管如此,这些工作仍提供了重要的信息和结论,即明确了祭红的呈色元素为铜,并指出其呈色效果与釉层的结构与厚度相关.例如,张福康和张浦生<sup>[1]</sup>认为釉层厚度对于祭红呈色有直接影响,即厚度必须控制在一定范围内,若釉层厚度小于 0.3 mm,则难以获得正常呈色,然而,若釉层太厚,其呈色将趋于暗红;吴隽等<sup>[2]</sup>分析清代的祭红瓷釉,指出清祭红表面仅有上透明层和红色层,而透明层的厚度与祭红的呈色效果密切相关,即透明层越厚,釉色越暗.不可否认,这些研究显著深化了对祭红瓷器的认识层次.然而必须指出,对于呈色机制而言,其呈色元素的价态、含量和近邻结构等应为更重要的因素. Cu 的情况更为特殊,我们知道, Cu<sup>0</sup>和 Cu<sub>2</sub>O 都可以呈红色,但其间的呈色机制却明显不同.由此可见,分析祭红瓷器呈色元素

Cu 的价态和局域结构,将从更深层次揭示其呈色机理,并反演其烧制工艺.

近年来,随着景德镇御窑厂的发掘,明早期地层中出土了相当数量的祭红瓷片,为相关探讨提供了重要的实物材料.本文选择具有明确层位和类型的御窑厂发掘样品,并特别注意选择正常发色和非正常发色的典型样品,旨在进行对比分析,从正反两个方面揭示明早期祭红的呈色机制.分析主要采用 X 射线吸收精细结构(XANES)技术,这是一种强有力的物质局域结构分析手段,随着同步辐射光源的迅速发展而得到了广泛应用. XANES 分析可以给出被测原子近邻配位原子的种类、距离、配位数和有序度因子等信息<sup>[3]</sup>. 不仅如此,该方法可将样品直接放入支架上测定,从而实现无损分析,因此深受文物考古界的欢迎.本文利用能量色散 X 射线荧光分析(EDXRF)和 XANES 技术,无损分析不同呈色效果的宣德时期祭红瓷器,对比探讨它们釉瓷中颜料层的化学组成和呈色元素的近边结构.结合色度学分析和显微观察,探讨祭红釉色与元素价态、含量、釉层结构等因素的关系,并以此为基础,对祭红瓷釉的呈色机理问题进行讨论.

1 材料和方法

1.1 样品

分析样品为 3 枚祭红残片,年代为明宣德时期,依次编号为 XD-1、XD-2、XD-4,由江西省景德镇陶瓷考古研究所提供.图 1 和表 1 分别为样品的外观照片和描述.

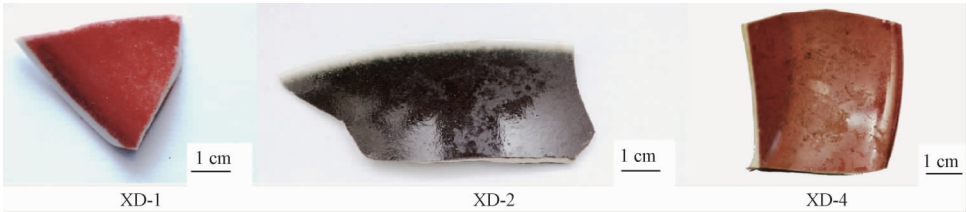


图 1 样品情况

Fig.1 The samples

表 1 宣德祭红样品的外观观察

Table 1 Appearance descriptions of the Xuande sacrificial red samples

编号	外观
XD-1	器物口沿残片,近三角形.釉色鲜红均匀,有整齐的灯草边,灯草边宽度部分,内釉厚约 1.4 mm,外釉厚约 1.9 mm.釉面没有明显的“橘皮”或针眼特征.
XD-2	器物口沿残片,长约 65.5 mm,宽约 25.4 mm.釉色为均匀的暗红色,灯草边宽度部分,内釉厚约 1.1 mm,外釉厚约 1.7 mm.红色的明度和彩度低,釉色明显偏暗发黑,表面密布“橘皮”.
XD-4	器物口沿至底部的残片.长约 54.1 mm,宽约 65.3 mm.右上部分呈较均匀的红色,左下部分呈黑色.灯草边整齐,灯草边宽度部分,内釉厚约 1.5 mm,外釉厚约 2.0 mm.釉色略显暗淡,色调不均,整体呈红色而局部呈黑色.

1.2 实验条件

显微分析使用日本 KEYENCE 公司生产的 VHX-500K 型数码显微镜.选用 VH-Z100 变焦镜头,调节不同倍率对釉层进行观察.

色度分析采用美国 X-rite 公司生产的 VS450 型非接触式分光光度仪.光谱范围 400~700 nm,测量直径为 6 mm,测试使用 D65 光源,模拟色温 6 500 K 的日光照明,选定 10°视场,测定样品的反射光谱.

EDXRF 分析仪器为美国 EDAX 公司生产的 EAGLE-II 型能量色散 X 射线荧光探针.经毛细管光学系统聚焦后的光斑直径为 40 μm,掠射和出射角分别为 65°和 60°.Si(Li)探测器,由 Al-Cu 合金的 Al Kα 和 Cu K 峰标定能量刻度.测试时,X 光管的管压为 40 kV,管流为 600 μA,真空光路,死时间约 20%,收谱时间为 100 s.以中国科学院上海硅酸盐研究所研制的 13 枚陶瓷参考样品为标准,采用标准曲线法定量计算样品的元素含量.

XANES 测试在北京同步辐射 4W1B 光束线的 XAFS 实验站进行.储存环电子能量为 2.5 GeV,流强为 100~250 mA,使用 Si(111)双晶单色器,样品测试处的光斑大小为 50 μm×50 μm.利用荧光测量模式,SDD 探测器,测定样品微区 Cu 元素 K 边的微区 XANES.在不同的能量区域,采集吸收谱所选择的能量步长和积分时间如下:边前区域(8 859~8 959 eV,4 eV,1 s),近边吸收边区域(8 959~9 040 eV,0.7 eV,1 s).用 IFEFFIT 程序提取并分析 XANES 信息,计算所得图谱用 ATHENNA 和 ARTIMIS 绘制.

2 结果和讨论

2.1 色度与显微观察

本次分析的 3 枚样品,肉眼观察即可发现它们的呈色显著不同.为客观表述它们的差异程

度,采用分光光度计测定它们的色度,测试结果如图 2 所示.不难发现,样品 XD-1 的主波长在 630~660 nm 之间,反射峰较窄,反射率较高,约 23%,说明色彩明度和饱和度都很高,红色颇为纯正;样品 XD-4 红色部分的主波长也位于可见光的红色波长范围内,但反射率较低,约 17%,即颜色的明度较低,致使红色略显暗淡;XD-4 的黑色部分和 XD-2 的主波长都在 600~700 nm 之间,分光曲线平缓,反射峰相对较宽,反射率仅为 5%左右,颜色已接近黑色.于是,上述样品可分为呈色较好、一般、较差 3 种情况.具体说来,呈色较好的样品为 XD-1,其红色纯正均匀;呈色一般的样品为 XD-4,其釉色略显暗淡且局部发黑,色调不均;呈色较差的样品为 XD-2,颜色的明度和饱和度低,釉色明显偏暗发黑.

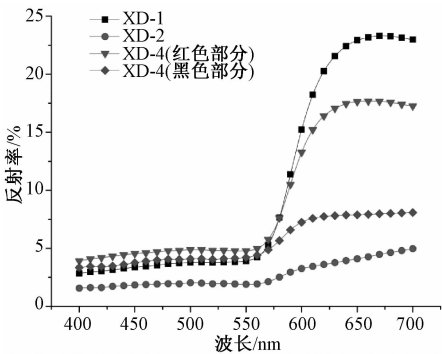


图 2 宣德祭红釉的反射光谱曲线

Fig.2 Reflecting spectrum curves of Xuande sacrificial red glaze

显微镜下,样品剖面的观察显示(图 3),瓷釉仅分 2 层,即红色层以及其上的透明层,这明显不同于前人的研究结果<sup>[4]</sup>.表 2 列出各样品釉层平均厚度和透明层平均厚度,不难发现,不同样品的各层厚度有所不同.

以往研究普遍认为,釉层厚度影响祭红釉的

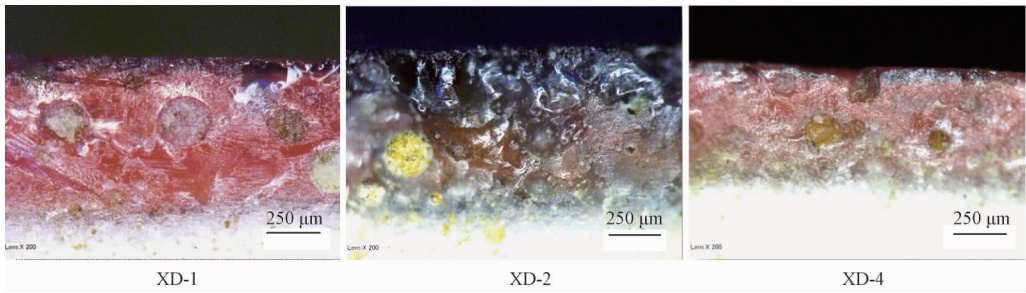


图 3 宣德祭红釉的显微结构

Fig. 3 Microstructure of Xuande sacrificial red glaze

色调和釉色深浅. 然而, 本文的观察表明, 呈色较好的 XD-1 与呈色较差的 XD-2, 二者的釉层厚度相差无几, 局部发黑的样品 XD-4, 其釉层厚度颇为均匀, 无论红色抑或黑色部分, 厚度完全相同. 这一事实暗示, 釉层的整体厚度与釉面呈色没有内在联系. 至于透明层厚度, 尽管呈色较差的 XD-2 透明层厚度确实大于其他样品, 但 XD-4 的黑色部分与红色部分, 它们的透明层厚度完全相同, 这一事实显示, 透明层的厚薄对祭红呈色的影响甚微.

表 2 宣德祭红釉的釉层平均厚度及透明层平均厚度

Table 2 Average thicknesses of transparent and colored layers of Xuande sacrificial red glaze  $\mu\text{m}$

编号	釉层平均厚度	透明层平均厚度
XD-1	665	68
XD-2	674	258
XD-4	513	71

样品剖面的显微观察还指出, 样品红色层的颜色存在显著差异. 具体说来, 呈色较好的 XD-1, 其红色层较厚, 颜料致密, 红色均匀、鲜艳; 呈色一般的 XD-4, 其红色较为暗淡且不均; 呈色较差的 XD-2, 其红色层颜料稀疏, 颜色暗红发黑,

且偶见流纹状结构. 这与直接观察样品釉色的效果相同. 由此可见, 红色层的呈色效果和分布情况是决定釉色的主要因素.

2.2 化学组成

样品成份分析的数据列于表 3. 不难发现, 该数据与相关文献[5-7]报道的明代祭红瓷釉化学组成颇为接近. 我们知道,  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  为助熔剂, 依据李家治<sup>[8]</sup>推荐的公式  $\text{RO}/(\text{RO} + \text{R}_2\text{O})$  计算可知, 宣德时期祭红瓷釉属于典型的碱钙釉. 致色元素中,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量均不足 1%, 符合前人对明代祭红瓷釉中 Fe 含量的研究<sup>[5]</sup>. 一般说来, Fe 在玻璃态的瓷釉中可起呈色作用, 但由于其电子自旋能级较低, 在硅酸盐中常以  $2+$ 、 $3+$  存在,  $2+$  为绿色,  $3+$  为棕黄色, 对于红色均无贡献. Cu 在还原气氛中呈红色, 釉层中 Cu 含量在 1% ~ 2% 左右, 可充分致色. 这就是说, 祭红釉呈色的主要元素是 Cu. 成分分析表明, 不同呈色效果的样品, 其致色元素 Cu 的含量没有明显差异. 这一事实说明, 红色层的呈色效果与 Cu 的含量没有直接关联. 红色层之所以显现不同的颜色, 应决定于呈色元素铜的结构.

表 3 宣德祭红釉的化学组成

Table 3 Chemical compositions of Xuande sacrificial red glaze

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{CuO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO
XD-1	12.4	72.71	3.4	4.22	1.13	4.51	0.095	0.03	0.61	0.052
XD-2	12.35	75.98	1.27	4.63	0.22	3.94	0.276	0.05	0.56	0.067
XD-4	15.16	68.25	2.7	5.24	0.98	5.63	0.176	0.05	0.98	0.084

2.3 近边分析

为了进一步论证上述推测, 选择 2 个代表性样品 XD-1 和 XD-2, 进行 X 射线吸收近边结构 (XANES) 分析. 如前所述, 样品 XD-1 为呈色较

佳的红色样品; XD-2 为呈色较差的灰黑色样品. 2 个样品的 XANES 分析结果与铜箔 ( $\text{Cu}^0$ )、赤铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 标样分别进行比较分析 (图 4).

铜元素是一种过渡金属, 单质铜的价电子排

布为  $3d^{10}4s^1$ ,  $\text{Cu}^{1+}$  的价电子排布为  $3d^{10}$ , 因此电子可以跃迁到空轨道上<sup>[9]</sup>. 图4显示,  $\text{Cu}^{0+}$  在 8 983 eV (A 处) 有较弱的肩峰, 在 8 996 eV (B 处) 和 9 005 eV (C 处) 分裂为较明显的 2 个峰, 这主要与 John-Teller 效应 (JTE) 导致铜原子中  $4p$  轨道能级分裂密切相关<sup>[10]</sup>.  $\text{Cu}^{1+}$  则不同, 其肩峰位置与  $\text{Cu}^{0+}$  相比略向高能方向移动, 大约在 8 985 eV, 且强度较高, 该吸收峰主要由铜的  $1s$  电子向  $4p$  空轨道跃迁以及配体向铜原子的电子转移跃迁的 2 个过程共同决定; 在 9 002 eV 到 9 005 eV 间检测到一个吸收峰, 该峰一般被认为是由铜的  $1s$  电子向自由态跃迁或者是铜的  $K$  边 EXAFS 谱的影响而产生; 同时在峰位置 D 处,  $\text{Cu}^0$  有一明显特征峰.

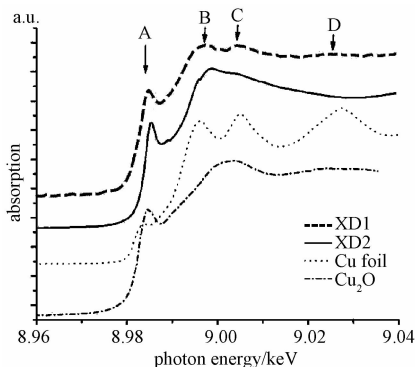


图4 XD1 和 XD2 的 XANES 结果

Fig.4 XANES results of XD1 and XD2

一般说来, 吸收谱的特点相同, 化合物的电子结构便可能有一定程度的类似<sup>[11]</sup>. 利用已知标样铜的 XANES 谱, 将谱中的特征峰作为标定样品对应特征峰的依据. 标定的结果指出, 不同呈色的样品具有明显不同的特征峰. 具体说来, 呈色偏红的样品 XD-1, 其边前峰位置大约位于 8 984 eV, 与  $\text{Cu}^{0+}$  接近; 而釉色较黑的样品 XD-2, 其边前峰位置大致位于 8 985 eV, 与  $\text{Cu}^{1+}$  接近. 同时, 与标样相比, 不同呈色位置边前峰强度都有不同程度的提高, 这一结果表明, 样品中 Cu 的配位对称性有所降低, 使  $1s \rightarrow 4p$  的禁阻跃迁增加<sup>[12-13]</sup>. 在 B、C 处, XD-1 和 XD-2 均倾向于分裂为 2 个峰, 但这 2 个分裂峰的情况有所不同. XD-1 样品主峰有明显的分裂, 而 XD-2 主峰的分裂并不明显, 部分峰的位置与  $\text{Cu}^{1+}$  更为接近. 吸收谱分析指出, 2 个样品的吸收谱都由混合价态组成, 只是相比而言, XD-2 的特征峰更为接近  $\text{Cu}^{1+}$  的位

置. 图4还显示, 9 010 eV 以后, 尽管 2 枚样品的吸收谱皆受到一定程度的干扰, 但仍可以看出, XD-1 在 D 处有一个较为弥散的、与单质铜对应的特征峰, 而 XD-2 没有.

XANES 的分析指出, 样品的呈色不同, 其 Cu 的价态与近邻配位也有所不同. 釉色偏黑的样品 XD-2, 其 Cu 的价态基本为  $1+$ , 而釉色偏红的 XD-1, 其铜同时存在  $0+$  和  $1+$  这 2 种价态. 总体说来, 釉色偏红的部分更倾向于  $\text{Cu}^{0+}$ , 而釉色偏黑的部分更为倾向于  $\text{Cu}^{1+}$ .

需要指出的是, 目前学术界对于铜红的致色机理一直存在争议, 这是因为金属铜胶体粒子和  $\text{Cu}_2\text{O}$  在 570 nm 左右都可产生吸收, 并形成红色. 然而, 二者的呈色机制则明显不同, 其中, 金属铜颗粒为等离子共振吸收机制, 而  $\text{Cu}_2\text{O}$  是一种半导体, 其能隙宽度为 2.7 eV, 正好对应于上述吸收波长<sup>[14]</sup>. 对比分析表明, 红色部分单质铜的特征峰明显强于灰黑样品, 据此可以确定, 金属铜团簇应是祭红呈色的主因. 受无损分析所限, 无法获取呈色元素 Cu 在玻璃网格体中的详尽状态. 但无论何种情况, 呈色剂 Cu 的氧化状态都应该是最终呈色的决定性因素. 而烧造工艺是促使铜红形成的主要外在条件和动力——不同层次、不同位置的反应条件的差异, 将直接影响到铜的变价与状态, 进而形成不同的呈色效果.

### 3 结论

总结上述分析讨论, 可得结论如下:

- 1) 显微观察指出, 样品的呈色主要取决于呈色层的呈色效果.
- 2) EDXRF 分析表明, 祭红瓷器呈色的差异与铜元素的含量之间无明显相关性.
- 3) X 射线吸收近边结构 (XANES) 分析发现, 祭红釉呈色与单质铜金属颗粒有关. 对比分析祭红釉不同呈色区域后指出, 呈色较好的样品 XD-1, 具有明显的单质金属铜特征峰, 其红色鲜艳、均匀; 而呈色较差的 XD-2, 基本未见单质金属铜特征峰, 而含有明显的一价铜的特征峰, 其色调灰暗.

4) 祭红瓷器中铜红的价态和赋存状态对呈色具有重要的影响, 而这一影响是由烧制气氛和温度等工艺因素引起的, 因此本研究结果对名瓷的复仿制、真伪鉴定等工作提供了重要的科学

依据.

承蒙张茂林博士参与本文讨论并热情相助, 在此表示衷心感谢.

### 参考文献

- [1] 张福康, 张浦生. 景德镇历代釉里红和“填红”的研究[J]. 文物保护与考古科学, 1996 (2): 1-7.
- [2] 吴隼, 余琦, 张茂林, 等. 清代官窑祭红釉瓷的釉层结构及其对呈色的影响[J]. 陶瓷学报, 2013, 34(4): 476-481.
- [3] 郁永彬, 张茂林, 吴隼, 等. X 射线吸收精细结构在古陶瓷研究中的应用[J]. 江苏陶瓷, 2011 (1): 12-14.
- [4] 曹春娥, 沈华荣, 曹建文, 等. 明代祭红釉的显微结构与工艺[C]//古陶瓷科学技术国际会议论文集. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2002: 301-307.
- [5] 张福康, 张浦生. 明清祭红釉的化学组成[C]//古陶瓷科学技术国际会议论文集. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1992: 236-239.
- [6] 彭子成, 梁宝鑫, 余均岳, 等. 明清期间景德镇祭红釉的化学组成对比研究及其科技意义[J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(3): 30-36.
- [7] 余琦. 清代祭红釉的科技研究[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷学院, 2013.
- [8] 李家治. 中国科学技术史: 陶瓷卷[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [9] Hao W, Yang Y, Zhu J, et al. XANES investigation of Chinese faience excavated from Peng State Cemetery site in Western Zhou Period (BC1046 - BC771) [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2014, 196: 133-135.
- [10] Klysubun W, Thongkam Y, Pongkrapan S, et al. XAS study on copper red in ancient glass beads from Thailand [J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2011, 399(9): 3033-3040.
- [11] 田士兵, 刘渝珍, 张茂林, 等. 钧瓷铜红釉呈色机制的初步研究[J]. 核技术, 2009, 32(6): 413-418.
- [12] 汪丽华, 段辉平, 朱剑, 等. 红绿彩瓷之釉上彩的 XAFS 研究[J]. 核技术, 2010, 33(4): 246-252.
- [13] Zhu J, Duan H, Yang Y, et al. Colouration mechanism of underglaze copper-red decoration porcelain (AD 13th-14th century), China [J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2014, 21(4): 751-755.
- [14] Nakai I, Numako C, Hosono H, et al. Origin of the red color of satsuma copper-ruby glass as determined by EXAFS and optical absorption spectroscopy [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(3): 689-695.