

文章编号:2095-6134(2018)04-0492-08

圆明园琉璃瓦片状云母氧化铁的形成机理^{*}

窦金海¹,王彩旗^{1†},崔剑锋^{2†},金和天³,张中华³

(1 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049; 2 北京大学考古文博学院, 北京 100871; 3 北京市文物研究所, 北京 100009)
(2017 年 2 月 24 日收稿; 2017 年 5 月 9 日收修改稿)

Dou J H, Wang C Q, Cui J F, et al. Forming mechanism of mica iron oxide from glazed tiles in Yuanmingyuan[J].
Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2018,35(4):492-499.

摘 要 使用光学显微镜、EDXRF、SEM、XPS 和 XRD 对圆明园出土的部分黄色琉璃瓦釉黄中泛红现象进行分析,以研究琉璃瓦的变色机理。分析表明:琉璃瓦的釉层属于一种铅硅系玻璃,釉层呈现黄中泛红现象是由于红色区域和黄色区域中 Fe 存在形式不同所致,釉层红色区域中 Fe 主要是以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体形式存在,黄色区域中 Fe 是以 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的形式存在。这种现象产生的本质是由于黄色区域中的 Fe^{2+} 在高温条件下被 O_2 氧化为 Fe^{3+} ,然而高温导致釉层流失,进而导致釉层中的 Fe^{3+} 析出富聚为六角片状的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体颗粒所致。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 显红色又被称为云母氧化铁红,是非常重要的防锈防腐涂料以及珠光颜料。

关键词 圆明园;琉璃瓦;颜色变化; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

中图分类号:TQ174 文献标志码:A doi:10. 7523/j. issn. 2095-6134. 2018. 04. 011

Forming mechanism of mica iron oxide from glazed tiles in Yuanmingyuan

DOU Jinhai¹, WANG Caiqi¹, CUI Jianfeng², JIN Hetian³, ZHANG Zhonghua³

(1 School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2 School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871, China; 3 Beijing Institute of Culture Relics, Beijing 100009, China)

Abstract This experiment analyzes the diffused red in yellowing phenomenon of partial yellow glazed tiles unearthed from Yuanmingyuan by means of optical microscope, EDXRF, SEM, XPS, and XRD in order to study the color change mechanism. The analyses suggest that the glaze layer of the sample tiles belongs to a kind of lead silicate glass and that the diffused red in yellowing phenomenon of glaze is due to the different forms of Fe within the glaze layer, with $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal dominating the red area and Fe^{3+} and Fe^{2+} existing simultaneously in the yellow area. The study shows the phenomenon can be explained by the process of oxidation of Fe^{2+} into Fe^{3+} in the yellow area at high temperature during which glaze layers are lost. It further results in abundant precipitation of Fe^{3+} in the form of hexagonal plate $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal particle, which is also called micaceous iron oxide red being very important rust preventive and pearlescent pigment.

Keywords Yuanmingyuan; glazed tiles; color change; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

^{*} 国家社会科学基金重大项目(15ZDB057)和国家自然科学基金(51671179)资助

[†] 通信作者, E-mail: wang-caiqi@ucas. ac. cn; cuijianfeng@pku. edu. cn

琉璃瓦是一种以 PbO-SiO₂ 系玻璃作为基础釉的铅釉陶,其 PbO 含量通常在 60% 以上。由于铅釉可以作为很多种金属离子优良的发色剂,在琉璃瓦的釉层中加入铁、铜、钴等过渡族金属元素可以使之呈现各种颜色^[1]。正是由于这种原因,古代琉璃瓦通常被作为建筑材料而广泛应用于皇家建筑,如北京的故宫、颐和园、天坛等。皇家建筑常见的颜色为黄色、绿色和蓝色^[2]。黄色是由于铁离子呈色,绿色则主要是铜离子呈色,蓝色则为钴离子呈色。由于在古代帝王时期,黄色是至高无上的颜色,因此只有和皇帝相关的建筑才能使用黄色琉璃瓦。至迟从隋唐时期,中国古代陶工已经熟练掌握不同颜色琉璃瓦的烧制技术,而到了清代,官府颁布《营造法式》、《匠作则例》等关于建筑以及手工业的皇家标准,严格控制用于官府和皇家的各类产品的生产质量。其中也包括琉璃瓦的烧制技术。通过这些标准的颁布,琉璃瓦的生产控制非常严格,如对故宫太和殿琉璃瓦进行研究,发现其屋顶黄色琉璃瓦釉层的化学成分非常统一^[3]。

“人类珍贵的历史文化遗产”圆明园,是我们祖先智慧的创造,它被誉为“万园之园”^[4-5],始建于康熙年间,至康熙 48 年基本完成。1856 年,英国和法国发动第二次鸦片战争。1860 年 10 月,英法联军进入圆明园进行疯狂的掠夺和破坏,并且为了销毁罪证,于 10 月 18 日开始对圆明园进行焚烧^[6-7]。

从 2015 年开始,北京市文物研究所对圆明园的正门——大宫门遗址进行考古发掘,发现大量残损的用于宫殿建筑的琉璃瓦。这些琉璃瓦的颜色为皇家建筑常见的黄色、绿色。其中黄色琉璃瓦主要是用于屋顶建筑的筒瓦,象征皇帝的居所。由于圆明园是“康乾盛世”时候最为重要的皇家园林建筑,因此其修建是严格按照官府标准执行的。

然而发掘所获的大量的黄色琉璃瓦都出现泛红的现象,特别是黄釉中间出现一簇一簇的红斑,在皇家园林中出现这种现象是极不寻常的。黄色琉璃瓦是由于在釉中加入了少量含铁的矿物,在

氧化气氛下烧成所致^[8]。当其中铁的氧化物达到一定阈值(通常超过 4%),其颜色也会变为褐色^[9]。但是由于铅釉的流动性很好,且其熔解过渡族金属离子的能力很强,通常情况下,铅釉的颜色是非常均匀的。而此次大宫门遗址所见的黄釉中的红斑颜色为鲜红色,分布非常不均匀。如果仅有极少数的类似现象,可以通过烧造偶然解释,但是作为皇家园林的最主要代表——圆明园,居然大部分琉璃瓦都出现烧造颜色很不均匀的情况,就非常难以理解。为了研究这种现象背后的原因,我们选取部分相关琉璃瓦进行科学分析。

1 样品及试验方法

1.1 测试方法

实验设备主要有 XGT-7000 型元素分析仪、QUANTA 200FEG 型场发射扫描电镜、ESCALAB 250Xi 型光电子能谱仪、Bruker D8 型 XRD。

1.2 样品预处理

对所有的样品表面都进行清洁,超声波清洗 45 min。为方便测试,用金刚钻头从样品切取不同颜色的两块样品,因为样品不导电,SEM 观测时需要进行喷金处理,在进行 XPS 测试时,以 C1s 284.8 eV 进行荷电校正。

1.3 样品

为了研究琉璃瓦的变色机理,对 A 样品取 2 块不同颜色的样品进行分析,如图 1 所示。

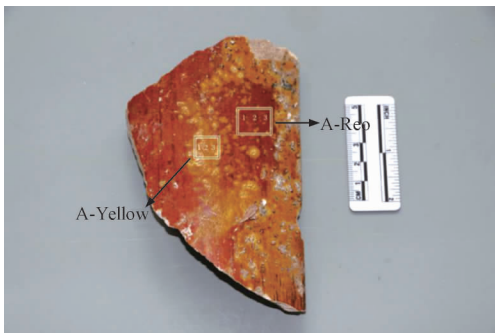


图 1 黄中泛红琉璃瓦样品

Fig.1 Glazed tile samples that were yellow in the red

用金刚石钻头分别从黄色区域、红色区域各取一块样品,分别编号为 A-Yellow、A-Red。

用光学显微镜对样品 A-Yellow 和 A-Red 的

颜色进行观察,如图 2 所示。A-Yellow 样品主要呈黄色,A-Red 样品主要呈红色。

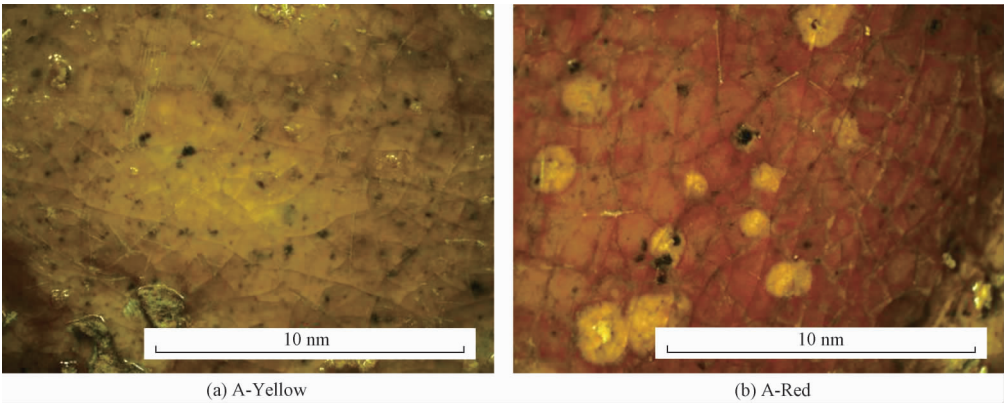


图 2 样品光学显微镜图片

Fig. 2 Electron microscope photographs of the samples

2 结果与讨论

2.1 EDXRF 分析

为了确定样品的黄色和红色区域元素的宏观组成,用 EDXRF 对 A-Yellow 和 A-Red 样品各取 3 个点(如图 1)进行元素分析,分析结果如表 1 所示。

根据表 1EDXRF 数据可知,琉璃瓦的釉主要

是一种铅硅系的玻璃,符合古代琉璃瓦制作的工艺特征。同时,黄色部分的化学成分与已经分析的故宫黄色琉璃瓦的化学成分十分接近^[3],其中氧化铅的含量黄色部分接近或超过 70%,但其红色部分氧化铅的含量显著偏低,且波动较大,在 55% ~ 61% 左右。对于铅硅系玻璃这种熔点较低、熔融程度高且流动性好的玻璃来说,出现表面成分差异如此之大并不正常。

表 1 样品的 EDXRF 分析结果

Table 1 EDXRF content analysis of the samples										%
序号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	total
A-Yellow-1	4. 20	21. 87	0. 25	0. 29	0. 17	2. 20	0. 04	0. 00	70. 99	100
A-Yellow-2	4. 14	22. 43	0. 44	0. 34	0. 13	2. 35	0. 06	0. 02	70. 06	100
A-Yellow-3	4. 97	23. 76	0. 00	0. 38	0. 16	2. 46	0. 06	0. 01	68. 2	100
A-Red-1	6. 27	29. 79	1. 40	3. 90	0. 25	4. 02	0. 06	0. 02	54. 29	100
A-Red-2	5. 95	31. 1	0. 98	0. 68	0. 23	3. 91	0. 07	0. 01	57. 06	100
A-Red-3	4. 91	28. 09	0. 66	0. 34	0. 23	4. 18	0. 06	0. 01	61. 51	100

另外黄色和红色部分的差别还表现在红色部分 Fe 的含量要高于黄色部分 2 个百分点左右。我们知道,Fe 是一般玻璃的主要着色元素之一。对于铅硅系玻璃,如不特殊添加钴、锰、铬、铜等着色元素,Fe 就是最重要的着色元素。通常情况下,这些过渡族金属元素都是以离子态形式存在于玻璃晶格当中,因此其发色主要是离子发色,决定不同离子显色的因素除离子种类,还与烧成气氛有关。在氧化气氛下烧成,Fe 更多地被氧化成 Fe³⁺,因此其颜色就会变深;另一方面,Fe³⁺ 含量在 2% 以上釉会呈现黄色,而超过 4% ,则显现褐

色^[9]。因此琉璃瓦的黄色部分,是由于所含的铁离子在氧化气氛下 Fe³⁺ 占主要比例而呈现的颜色。但对于红色部分,其含量超过 4% ,若是 Fe³⁺ 发色,将主要呈现褐色或棕色的色调,而不会是如此鲜艳的红色。

2.2 XPS 分析

X 射线光电子能谱(XPS)是一种以 X 射线为激发光源的光电子能谱,利用其高能光子照射被测样品,样品的各轨道电子能从原子中激发而成为光电子,且各种原子、分子的轨道电子结合能是一定值,故可以确定元素的氧化状态^[10-11]。根据

以前的分析,对于 Fe 元素而言, $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 峰的峰位取决于 Fe 离子的价态^[12],并且 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 卫星伴峰的峰位会因 Fe 离子的价态不同而发生变化,所以卫星伴峰对于 Fe 离子的价态也可以起到决定性作用。 Fe^{3+} 的 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 峰位在 711.0 eV 左右,其卫

星伴峰的峰位在 719 eV 左右^[13-15], Fe^{2+} 的 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 峰位在 709 eV 左右,其卫星伴峰在 715 eV 左右^[16]。为了研究 A-Yellow, A-Red 样品 Fe 价态的比例,我们对其进行 XPS 分析,分析结果参见图 3 和表 2。

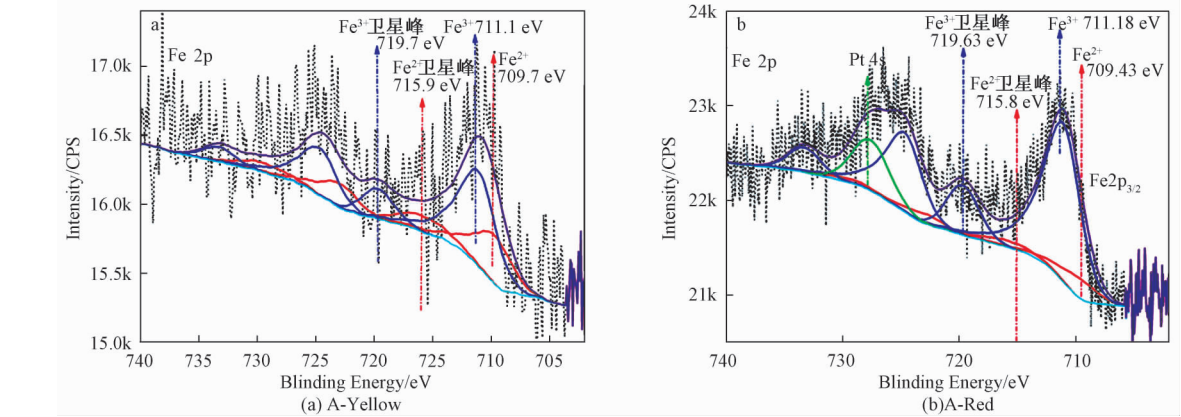


图 3 样品 Fe2p binding-energy 谱图

Fig. 3 Fe2p binding-energy spectra of the samples

表 2 A-Red 和 A-Yellow 样品 Fe 离子价态峰位和相对含量

Table 2 The Fe2p peak values and corresponding contents for the Fe valence states in the A-Red and A-Yellow samples

样品	Fe2p _{3/2} 峰位/eV		卫星峰峰位/eV		Fe 元素价态相对含量/%		Total/%
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	
A-Red	709.43	711.18	715.80	719.63	12.60	87.40	100
A-Yellow	709.70	711.10	715.90	719.70	37.10	62.90	100

图 3(a) 为 A-Yellow 样品铁价态 XPS 结果,其峰形宽且不对称。由此可知,A-Yellow 样品中 Fe 价态是以 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的形式存在^[17-18],对其 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 峰进行分峰拟合,得到 Fe 离子的含量比。由表 2 拟合结果可知,A-Yellow 两套亚谱的峰面积之比为 62.9:37.1,这进一步说明 A-Yellow 中 Fe 元素价态是 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 混合态,同时也说明黄色是 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 共同作用的结果。图 3(b) 为 A-Red XPS 谱图,由图可以看出其峰的形状窄且对称,所以红色区域 Fe 元素价态主要是 Fe^{3+} 的形式存在^[18]。对其 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 峰进行分峰拟合,结果列于表 2,可以确认 A-Red 中 Fe 元素价态主要是以 Fe^{3+} 的形式存在,并且含有少量 Fe^{2+} 。

综合以上分析结果可知,黄色区域和红色区域的 Fe 都是以二价和三价并存的形式存在,而且三价比例都高于二价,并且红色区域中的三价 Fe

的含量要高于黄色区域。

2.3 XRD 分析

为确认红色区域和黄色区域物相组成,对 A-Yellow 和 A-Red 样品进行 XRD 分析,如图 4 所示。

结果表明,A-Yellow 和 A-Red 中都存在氧化铅(PDF 卡号:78-1664)、二氧化硅(PDF 卡号:52-1425)物相。然而二者的特征峰都比较弱,是因为铅硅元素主要是以离子形式存在玻璃网格中,其结晶性比较弱导致的。红色部分与黄色部分的主要区别是红色部分检测到含有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体。尽管红色部分 Fe 含量较黄色部分高,但由于铅硅系玻璃对于 Fe 离子的熔解度很高,因此 4% 左右的 Fe,应该会全部熔解到玻璃晶格中,而不会以晶体形态存在。因此红色部分的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的出现是一个问题。

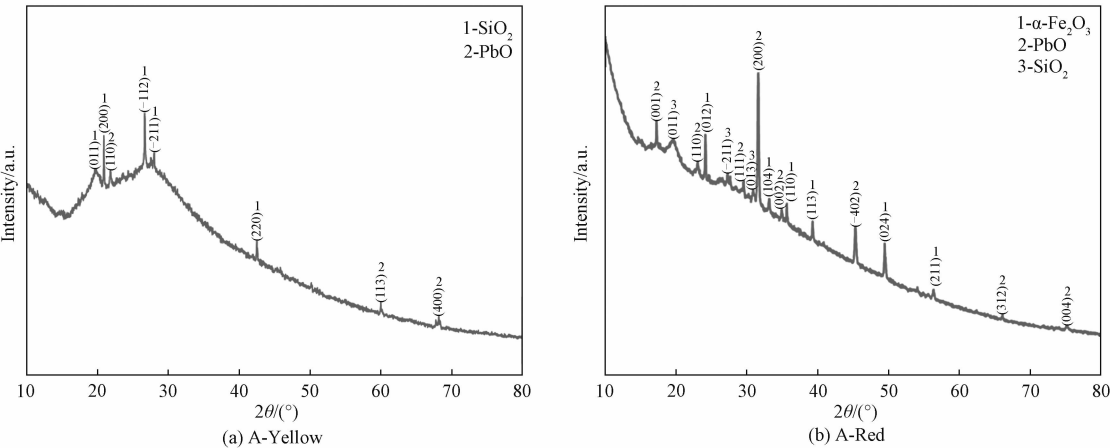


图 4 样品 XRD 衍射图

Fig. 4 XRD diffraction patterns of the samples

2.4 SEM-EDS 分析

为分析红色区域和黄色区域的微观组成,对 A 样品红色区域和黄色区域各取 4 块区域,用扫描电镜分别做元素定量分析,如图 5 所示,分析结果见表 3。

图 5 中,1、2、3、4 代表的是红色区域,5、6、7、8 代表的黄色区域,可以看出黄色区域表面光滑,而红色区域有一层物质析出,而这层物质就是其显示红色的原因,对选定区域分别做 SEM-EDS 能谱分析,分析结果参见表 3。由表 3 可知,红色区域的 Fe 原子百分比为 10.42% ~ 13.358%,比 XRF 所测平均含量高出很多,超过铅硅系玻璃可

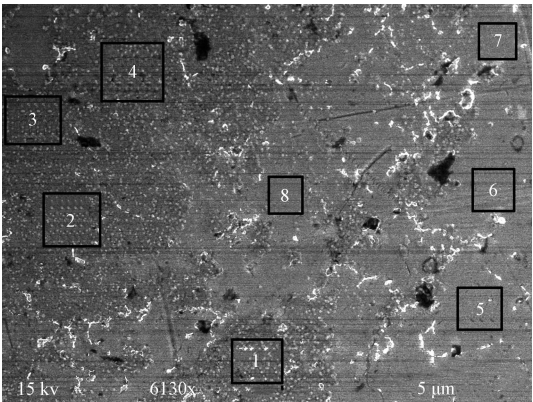


图 5 A 样品红色区域和黄色区域扫描电镜图片

Fig. 5 SEM images of the red and yellow areas of the A sample

表 3 A 样品中黄色区域和红色区域 SEM-EDS 分析结果

Table 3 Results of SEM-EDS composition analysis of the red and yellow areas of the A sample

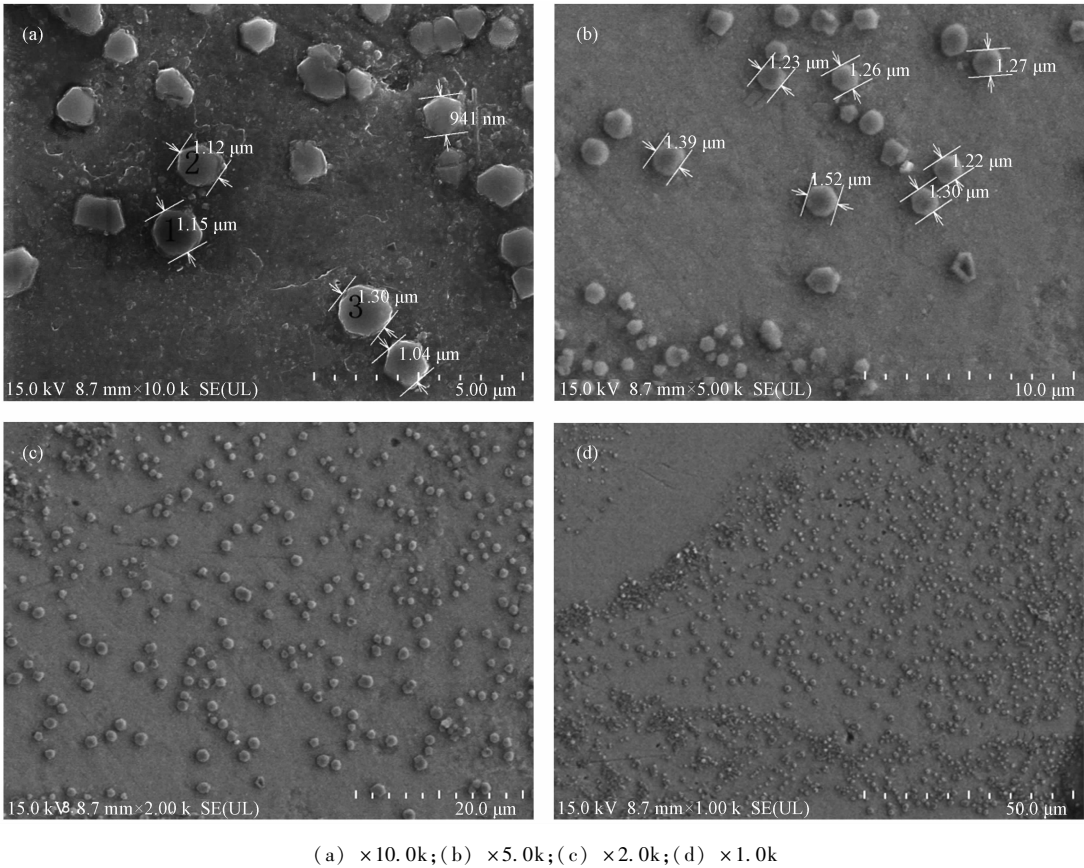
序号		O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Pb	total
1	% (原子比)	49.851	0.569	0.447	12.527	13.864	0.279	0.637	13.358	7.888	100
	% (质量比)	20.02	0.33	0.27	8.48	9.77	0.27	0.64	18.73	41.03	100
2	% (原子比)	49.255	0.797	0.759	12.728	15.544	0.516	0.748	11.196	7.894	100
	% (质量比)	20.03	0.47	0.47	8.73	11.10	0.51	0.76	15.90	41.59	100
3	% (原子比)	49.266	0.555	0.419	12.609	14.718	0.423	0.789	11.750	8.675	100
	% (质量比)	19.27	0.31	0.25	8.32	10.10	0.40	0.77	16.04	43.94	100
4	% (原子比)	48.127	0.565	0.450	13.137	17.388	0.33	0.705	10.420	8.261	100
	% (质量比)	19.30	0.33	0.27	8.88	12.24	0.32	0.71	14.58	42.89	100
5	% (原子比)	40.881	1.121	0.539	15.978	25.914	0.732	0.495	2.014	11.344	100
	% (质量比)	14.89	0.59	0.30	9.81	16.56	0.65	0.45	2.56	53.50	100
6	% (原子比)	40.761	1.002	0.621	16.076	25.099	0.495	0.230	2.259	12.720	100
	% (质量比)	14.05	0.50	0.32	9.34	15.18	0.42	0.20	2.72	56.78	100
7	% (原子比)	41.495	1.123	0.602	15.606	25.739	0.394	0.333	2.106	12.416	100
	% (质量比)	14.51	0.56	0.32	9.21	15.58	0.34	0.29	2.57	56.24	100
8	% (原子比)	43.676	0.921	0.721	15.133	24.672	0.418	0.439	2.288	11.127	100
	% (质量比)	16.16	0.49	0.41	9.44	16.02	0.38	0.41	2.95	53.31	100

溶解铁离子的最大范围。而黄色区域 Fe 原子百分比为 2.0% ~2.28% ,与 XRF 分析结果接近。由以上结果可知,红色区域内形成小尺度的 Fe 元素的

聚集,所以其析出的物质是与 Fe 有关的物质。为进一步分析红色区域颗粒微观形貌以及元素组成,对其进行 SEM 分析,如图 6、图 7 和表 4 所示。

表 4 六角形颗粒点测数据结果
Table 4 SEM-EDS composition analysis of the hexagonal plate-shaped particle

序号		O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Pb	total
1	% (原子比)	54.117	0.677	0.580	7.122	10.294	0.185	0.324	23.116	0.392	3.194	100
	% (质量比)	25.66	0.46	0.42	5.69	8.57	0.21	0.38	38.25	0.74	19.61	100
2	% (原子比)	53.103	0.918	0.706	7.803	9.889	0.284	0.285	25.332	0.271	1.410	100
	% (质量比)	27.21	0.68	0.55	6.74	8.89	0.36	0.37	45.30	0.55	9.35	100
3	% (原子比)	49.262	0.347	0.613	8.498	9.571	0.408	0.273	27.918	0.096	3.015	100
	% (质量比)	22.35	0.23	0.42	6.50	7.62	0.45	0.31	44.22	0.17	17.72	100



(a) ×10.0k;(b) ×5.0k;(c) ×2.0k;(d) ×1.0k

图 6 不同放大倍数下 A-Red 样品背散射图片

Fig. 6 SEM images of the A-Red sample with different magnifications

图 6 为 A-Red 样品在不同放大倍数下背散射图片,由图可以看出红色区域富集许多亚微米级别的片状类六角形小颗粒。为分析颗粒元素组成,对其进行面分布测试和 SEM-EDS 点测,如图 7 和表 4。由分析结果可知,类六角形颗粒主要由 Fe 和 O 元素组成,结合 XRD 的数据可知,红色区域析出的物质为六角形的 α -Fe₂O₃ 晶体颗粒。然

而这些类六角形颗粒大小不一,形状各异,这是由形成片状 α -Fe₂O₃ 颗粒时氧化气氛和温度不同所致^[19]。

综合以上分析结果可知,红色区域析出片状类六角形 α -Fe₂O₃ 晶体颗粒,并且这些晶体颗粒大小不一形状各异,说明不是在恒定温度和气氛下形成的。Fe³⁺ 在釉中的熔解度大约为 10% ,超

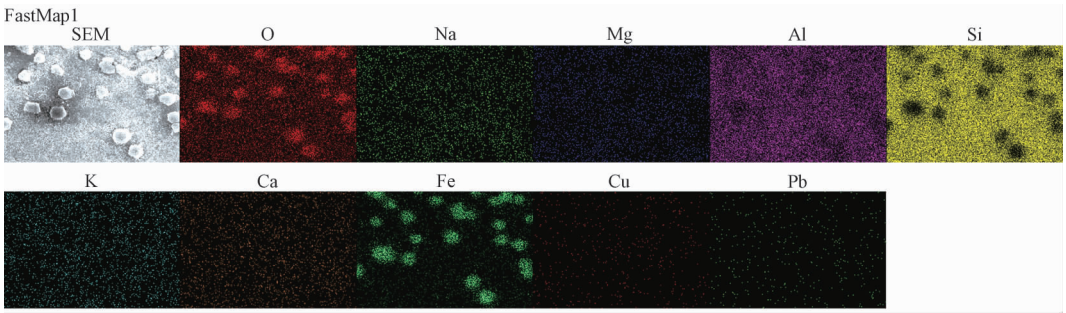


图 7 六角形片状颗粒面分布图

Fig. 7 Element distribution on the surface of hexagonal plate-shaped particle

过 10% 的 Fe^{3+} 不会完全熔解^[9], 会以 Fe_2O_3 的形式形成所谓的铁红。结合 ED-XRF 的分析结果表明, 红斑釉中整体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的含量并不高, 仅有 4% 左右, 这种含量的 Fe^{3+} 完全可以熔解在铅釉当中。据此我们发现的釉中形成的片状氧化铁基本可以排除是在烧造的时候形成的, 它的出现一定是在后期过程中出现了极端情况, 导致玻璃含量减少, Fe^{3+} 无法完全熔解, 从而析出。而我们认为产生这一现象的原因是圆明园遭到二次火灾, 大火温度非常高, 可以达到琉璃瓦铅釉的熔点 (铅釉熔点通常在 $700 \sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$), 使得釉层熔融后挥发, 并且其中难熔成分含量相对提高, 而易熔成分因挥发而减少。使得 Fe^{3+} 发生富集析出为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (云母氧化铁) 晶体, 符合 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的烧成条件, 使得局部 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 大量析出, 从而呈红色, 同时与 XRD 和 XPS 的分析结果相互印证。

这种红色类似于云母氧化铁的呈色, 云母氧化铁红是一种化学性质稳定, 无毒无味, 具有防锈、耐碱等优良性能的片状颜料, 主要用于高档珠光颜料、防腐功能涂料、化妆品以及其他功能涂料^[20-22]。近年来, 人工合成云母氧化铁方法主要有: 水热法^[23-24]、高温熔盐法^[25-26]和冷轧铁泥法^[27]。人们对云母氧化铁合成方法进行了大量的研究工作。

云母氧化铁由于颜色十分鲜艳, 红色非常纯正, 是现在很多红色涂料的主要配方, 而前面说过, 对于离子发色的铅硅系玻璃, Fe^{3+} 含量再高, 也只能呈现棕色或褐色, 而不能显现出正红的颜色。琉璃瓦表面这些红色的斑点, 正是由于在某

种条件下 Fe^{3+} 从晶格中析出形成片状的氧化铁晶体导致的。

综合以上分析结果, 我们证明琉璃瓦釉黄中泛红的原因是釉层晶格中的 Fe^{3+} 因其周边玻璃中的氧化铅高温蒸发流失, 导致溶解度降低, 析出形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体所致。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形态为六角片状, 这种片状氧化铁红色非常纯正, 也称云母氧化铁红, 该晶体的析出导致釉面呈现纯正红色。

3 结论

以上分析表明, 圆明园琉璃瓦釉层出现黄中泛红现象的直接原因是 Fe 在红色区域和黄色区域存在形式不同, 红色区域 Fe 主要以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的形式存在 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 又被称为云母氧化铁红, 是非常重要的红色涂料, 所以导致其显红色), 黄色区域 Fe 是以 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的形式存在。然而导致红区域形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体的本质原因是琉璃瓦釉层中的 Fe^{2+} 受到二次加热在高温条件下被氧化为 Fe^{3+} , 同时, 高温又导致釉层熔融流失, 使得 Fe^{3+} 析出富集为片状的类六角形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体颗粒。

参考文献

[1] 李家治. 中国科学技术史[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
[2] 李庆全, 刘建业. 中国古代琉璃建筑技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1987.
[3] 赵静, 李伟东, 鲁晓珂. 故宫琉璃瓦的保护研究[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2010.
[4] Lee H. The ruins of Yuanmingyuan: Or, how to enjoy a national wound [J]. Modern China, 2008, 35 (2): 155-190.
[5] 赵兴华. 万园之园圆明园[J]. 江苏绿化, 1995 (6): 16-17.

[6] 岳升阳. 颐和园、圆明园周边地区的历史文化与区域改造 [J]. 北京联合大学学报(人文社会科学版), 2004, 2 (1): 39-45.

[7] 王开玺. 英军焚毁圆明园事件与“国际法”[J]. 北京师范大学学报(社会科学版), 2012(2):55-65.

[8] 杨根,高苏,王若昭,等. 中国古代建筑琉璃釉色考略[J]. 自然科学史研究,1985(1):54-58.

[9] 张福康. 中国古陶瓷的科学[M]. 上海:上海人民美术出版社,2000.

[10] Bo W, Gao F, Ma H. Preparation and XPS studies of macromolecule mixed-valent Cu (I, II) and Fe (II, III) complexes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144 (1/2):363-368.

[11] Hawn D D, Dekoven B M. Deconvolution as a correction for photoelectron inelastic energy losses in the core level XPS spectra of iron oxides [J]. Surface & Interface Analysis, 1987, 10(2/3):63-74.

[12] Roosendaal S J, Asselen B V, Elsenaar J W, et al. The oxidation state of Fe(100) after initial oxidation in O₂ [J]. Surface Science, 1999, 442(3):329-337.

[13] Muhler M, Schloegl R, Ertl G. ChemInform abstract: the nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. Part 2. Surface chemistry of the active phase[J]. Cheminform, 1993, 138(14):413-444.

[14] Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺, and Fe³⁺, ions in oxide materials[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(8):2 441-2 449.

[15] Mayer T. Black spots on carbon steel after contact to lubricating oil with extreme pressure additives: an XPS study [J]. Applied Surface Science, 2001, 179(1):257-262.

[16] Graat P C J, Somers M A J. Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra[J]. Applied Surface Science, 1996, 100/101 (2):36-40.

[17] Mekki A, Holland D, Mcconville C F, et al. An XPS study of iron sodium silicate glass surfaces [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 208(208):267-276.

[18] 马红钦,谭欣,朱慧铭,等. La_{1-x}Ce_xFeO₃ 钙钛石高变催化剂的 XPS 研究[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(4):445-448.

[19] 曹智,叶红齐,周永华. 片状氧化铁的特性、制备及应用 [J]. 涂料工业, 2003, 33(7): 53-55.

[20] 王莉玮,袁占辉,林棋. 新型片状氧化铁的合成以及在珠光颜料中的应用[J]. 闽江学院学报, 2013, 34(2):113-118.

[21] 袁晰,叶红齐,刘辉. 片状 Fe₂O₃ 的制备及其生长机理 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(5):1 718-1 723.

[22] 任冬寅,尚志新,盖国胜,等. 冲击磨制备云母氧化铁及其重防腐涂料应用[J]. 中国粉体技术, 2012, 18(5):40-44.

[23] 刘跃进,李振民,李功军,等. 水热法合成云母氧化铁结晶条件[J]. 化工学报,2004, 55(5):846-849.

[24] 刘昭成. 硫铁矿烧渣水热法制备云母氧化铁及其基础理论研究[D]. 长沙:中南大学,2011.

[25] 王晓霞. 熔盐法合成片状氧化铁粉体的研究[D]. 长沙:中南大学,2005.

[26] 范凤松,张骞. 云母氧化铁的合成及表征[J]. 有色金属科学与工程,2015,6(5):57-62.

[27] 刘波,张深根,潘德安,等. 一种冷轧铁泥制备云母氧化铁的方法:CN102923789A[P]. 2013-02-13.