# 宋代黑釉茶盏油滴的飞行时间二次离子质谱表征

徐子琪[1,2]，赵煊赫[1,2]，梁汉东[1,2]，李展平[3]，铁　偲[1,4]

（1.煤炭资源与安全开采国家重点实验室，北京　100083；
2.中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院，北京　100083；
3.清华大学化学系，有机光电子与分子工程教育部重点实验室，北京　100084；
4.中国矿业大学（北京）化学与环境工程学院，北京　100083）

**摘要**：本研究利用飞行时间二次离子质谱（TOF-SIMS）表征典型黑釉茶盏釉面上银色反光斑纹，即华北油滴。高分辨质谱测定油滴的主要成分是氧化铁，由显微拉曼光谱确定其矿物形式是赤铁矿（$\alpha$-$Fe_2O_3$）。二次离子质谱（SIMS）离子成像进一步揭示：该赤铁矿呈六方柱晶体（约2～10 μm）；近百余枚这样的晶体自组织分散排列构成类似雨滴状的斑纹（约120 μm）；与其形貌互补的是含硅、铝、钙、钠等元素的碱性石灰质釉质。SIMS深度剖析发现，$\alpha$-$Fe_2O_3$晶体的连续深度不小于5 μm。基于SIMS表征结果，还探讨了赤铁矿沉积薄膜状镜铁矿（$\alpha$-$Fe_2O_3$）引起华北油滴呈银色与镜面反射现象的原理，以及TOF-SIMS在表征和研究古瓷方面的潜力和局限。

**关键词**：华北油滴；赤铁矿；镜铁矿；离子成像；二次离子质谱（SIMS）

**中图分类号**：O657.63　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1004-2997(2023)01-0025-09

**doi**：10.7538/zpxb.2022.0113

# Characterization of Oil Spots on Black-Glazed Teabowl Made in Song Dynasty by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

XU Zi-qi[1,2], ZHAO Xuan-he[1,2], LIANG Han-dong[1,2], LI Zhan-ping[3], TIE Cai[1,4]

(1. *State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining*, *Beijing* 100083, *China*;
2. *College of Geoscience and Surveying Engineering*, *China University of Mining and Technology (Beijing)*, *Beijing* 100083, *China*;
3. *Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering of Ministry of Education*, *Department of Chemistry*, *Tsinghua University*, *Beijing* 100084, *China*;
4. *School of Chemical and Environmental Engineering*, *China University of Mining and Technology (Beijing)*, *Beijing* 100083, *China*)

**Abstract**: The ancient porcelain is the treasure of Chinese civilization. In this paper, multiple surface analysis tools were applied to characterize the attractive silvery bright spots on the glaze of black-glazed tea bowl fragment. The raindrop-shaped silver flecks covering the surface were symbols of North China oil spots. High-resolution time of

国家重点研发计划（2018YFA0702600）；中央高校基本科研业务费项目（2022YJSMT01）

本文通信作者梁汉东，李展平

flight-secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) data confirmed the main component of the oil spot was iron oxide. Positive ions were $Fe^+$ ($m/z$ 55.93), $FeO^+$ ($m/z$ 71.93), $Fe_2O^+$ ($m/z$ 127.86), and negative ions were $FeO^-$ ($m/z$ 71.93), $FeO_2^-$ ($m/z$ 87.92). A series of peaks were detected by micro-Raman spectroscopy, such as 230, 294, 412, 502, 611, 1 337 $cm^{-1}$. This suggested existence of hematite ($\alpha$-$Fe_2O_3$) in the spot. Secondary ion imaging of TOF-SIMS indicated the oil spots (~120 μm) was formed by self-organization and dispersion of hundreds hexagonal hematite crystal (~2-10 μm). Hematite was spatially complementary to alkaline calcareous glaze that contains silicon, aluminum, calcium, and sodium. TOF-SIMS depth profiling of the spot suggested a more than 5 μm continuous hematite layer on the glaze of black-glazed tea bowl. The main mineral of $\alpha$-$Fe_2O_3$ crystals was hematite, which was ochre usually. Specular hematite, a subspecies of hematite with silver or black color, was believed to play critical role in the formation of the oil spot. With the optical microscope observations, we believed that the silvery material on the surface of the oil spots should be a thin layer of specular hematite and the lower ochre layer was hematite. In fact, the oil spot appeared silvery-white and reflective when viewed from 15° to 165°, while it appeared ochre when the angles of gaze was not greater than 15° from the glazed surface of the specimen. The extraordinary visual property of color changing with different angle of gaze formed the charm of Song dynasty oil spot tea bowls. With these results, a hypothesis for the formation of the North China oil spots was enlightened. The molten phase of Fe-rich soy-black glaze gradually formed micron-sized hematite particulates at sealed kiln of high temperature (1 250 ℃). When the kiln was unsealed, the hot porcelain was exposed to cold air immediately. A thin layer of specular hematite was generated on top of hematite particulates.

**Key words**: North China oil spots; hematite; specularite; ion imaging; secondary ion mass spectrometry (SIMS)

我国宋代文人社会流行茶艺且好“斗茶”，以手掌可托大小的陶瓷碗为容器，白色茶汤与黑釉茶盏相得益彰，使其风行一时[1]。近现代日本文人仍然青睐我国宋代黑釉茶盏而予以收藏和研究，其观点和术语以及分类多被我国学界接受。据传，日本人最初从浙江天目山寺庙中收集到第1只这样的茶盏，因而称之为天目(盏)[2]，大致分为耀变天目、油滴天目和兔毫天目三类，目前在日本均有收藏。就产地而言，油滴天目被分为建窑油滴与华北油滴，前者产自我国福建建阳，后者产自我国华北诸多窑口。目前，日本大阪市立东洋陶瓷美术馆藏有1只华北油滴盏[3-4]，我国国家博物馆和北京故宫博物院有兔毫盏或油滴盏藏品。油滴盏的审美和认识传统上依靠收藏界所谓的“眼学”，但近期已开始重视科技检测。目前，相关研究样本仅限于建窑及类似窑口的油滴盏，先后采用显微镜观察、扫描电子显微镜-能谱、拉曼光谱和X射线衍射等[5-7]，但仍期待横向高分辨乃至三维空间高分辨的微区测试技术。探索运用新的表征技术以理解油滴盏的形成过程与机制，将促进我国相关非物质文化遗产的工艺技术改良，有助于相关藏品甄别。

飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)是芯片研发及其失效分析的必备先进测试技术[8-9]，广泛应用于宇宙与天体化学[10-11]、地球科学[12-13]、环境科学[14-15]、材料科学[16-17]、生物医学[18-19]等领域，是目前应用最广泛的表面分析技术之一。TOF-SIMS分析技术具有针对元素或分子的微区成像和深度剖析功能，第五代及其更新产品不仅具备高质量分辨和高空间分辨特点，且离子源多样化及串联质谱(MS/MS)

化使其分析测试对象逐渐延伸到“小众”领域，如考古文化遗存[20]、古董[21]、油画[22-23]、艺术品[24]、古陶瓷[25-26]等。如，Lee 等[27]利用 TOF-SIMS 分析已严重降解的古代纺织品，证实了植物染料靛蓝的存在；Alexandra 等[28]利用 TOF-SIMS 对以色列 Akko Tower 沉船中 2 块颜色不同的装饰瓷砖的胎体和釉面进行了元素成分和分布形态分析，结果表明，2 块瓷砖生产于不同地域，采用了不同的原料、制作工艺。

本工作以宋代黑釉茶盏瓷片为研究对象，采用 TOF-SIMS 和拉曼光谱分别表征“油滴”微区元素组成及矿物构成，从矿物学角度探讨华北油滴的银色与反光现象，旨在丰富古瓷研究新方法。

## 1　实验部分

### 1.1　仪器

TOF-SIMS 5-100 型飞行时间二次离子质谱仪：德国 ION-TOF 公司产品，配有铋源液态金属离子一次离子枪(LMIG)和氩团簇($Ar_n^+$)溅射离子束溅射枪(GCIB)。TOF-SIMS 作为一种准无损分析技术，可以检测 H～U 在内的所有元素及其同位素，且拥有极高的灵敏度($10^{-6}$～$10^{-9}$)，实现元素及化合物(包含有机化合物)的质谱分析、深度剖析和成像分析[29]。LabRAM HR800 型激光共聚焦拉曼光谱仪：法国 HORIBA Jobin Yvon 公司产品，配有 633 nm 激光，能够提供样品的化学结构、相和形态、结晶度及分子相互作用等信息。

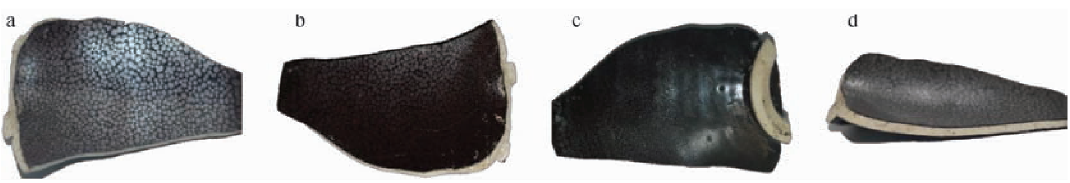
### 1.2　样本与制样

本实验研究的样本是一块带底足和口沿的残片，示于图 1，可复原为口径约 11.5 cm、足径约 3.5 cm 和高约 5.2 cm 的华北油滴盏。通体施以富有光泽的酱黑色釉，仅露底足而胎呈香灰色且致密细腻，周身散布类雨滴状斑纹，即油滴。油滴主要呈银白色且反光强烈，但低角度侧视却隐约显露类油浸铁锈般的砖红色或赭色；显微镜下分辨是微米级晶体颗粒自组织团聚构成了 120 μm 左右的单个油滴，示于图 2。

从样本残片的一角切割出 1 cm×1.5 cm 的样片，示于图 2a。将凸面打磨平整以便测试时装样；凹面即测试面，仅轻微磨抛边缘以便更好地显露出釉层斜截面。

### 1.3　测试方法

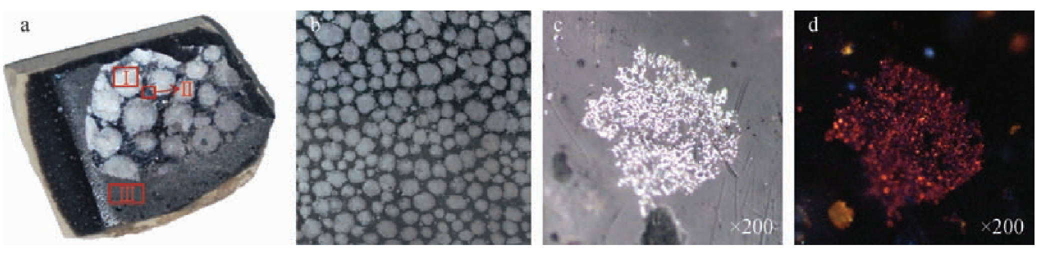
**1.3.1　TOF-SIMS**　利用导电胶将样本固定在样品台上，提前放入预真空室，当预真空室压




注：a. 残片内侧，油滴呈银色；b. 残片内侧，油滴隐约呈铁锈色；c. 残片外侧；d. 残片胎

图 1　宋代华北油滴黑釉残片

**Fig. 1　Blackglaze fragments of North China oil spots made in Song Dynasty**




注：a. 测试样本(Ⅰ、Ⅱ区釉层未打磨；Ⅲ区经打磨后裸漏中间釉层)；
b. 油滴分布情况；c. 单偏光下的油滴；d. 正交偏光下的油滴

图 2　样本及偏光显微镜下的油滴形貌

**Fig. 2　Sample and morphology of oil spots under polarizing microscope**

强低于 $2\times10^{-5}$ Pa 后，送进主真空室，整个实验过程中主真空室气压 $3.6\times10^{-6}$ Pa。在超高真空下用溅射枪对样品表面进行溅射以去除表面污染物，然后在高质量分辨(Spe)模式和高空间分辨(Fast)模式下采集油滴区域正、负离子谱，同时利用深度剖析功能获得 $Fe^{+}$ 深度剖析曲线。Spe 模式参数：一次离子束 $Bi_3^{++}$，能量 30 keV，束流(脉冲化)0.8 pA，扫描面积 200 μm×200 μm；Fast 模式参数：一次离子束 $Bi_1^{+}$，能量 30 keV，束流(脉冲化)1.0 pA，扫描面积 200 μm×200 μm；深度剖析参数：溅射枪 $Ar_n^{+}$ 团簇离子，能量 10 keV，束流约 9 nA，扫描面积 100 μm×100 μm，深度剖析 3 000 s，溅射速率 1.87 nm/s($SiO_2$ 换算)。采用 $Ar_n^{+}$ 团簇离子避免溅射束造成表面氧化等变化。

**1.3.2 激光共聚焦拉曼光谱** 分别测试选定微区油滴区(Ⅰ)、非油滴区(Ⅱ)和釉层斜截面区(Ⅲ)的油滴形貌，示于图 2a。激光波长为 633 nm，扫描范围 100～2 000 $cm^{-1}$，曝光时间 10～100 s，每个位置扫描 2 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化铁与赤铁矿

在 TOF-SIMS 高质量分辨模式下，油滴微区检出的主要正离子为 $Fe^{+}$、$FeO^{+}$ 和 $Fe_2O^{+}$，负离子为 $FeO^{-}$ 和 $FeO_2^{-}$，提示普遍存在氧化铁。次要正负离子峰呈现硅铝酸盐和钙、钠等，属于釉基质。非油滴区也检出铁氧化物离子，但硅铝酸盐类元素为主要的正负离子峰。结合测试区光学显微图像(图 2c，2d)可以看出，样本油滴的晶体颗粒属于铁氧化物。

油滴区(Ⅰ)的拉曼光谱多点测试谱图示于图 3a，230、294、412、502、611、1 337 $cm^{-1}$ 为主要位移峰，与拉曼标准谱库中赤铁矿($\alpha$-$Fe_2O_3$)晶体的谱图一致。这些特征峰也出现在华北山西临汾窑[30]和安徽萧县窑[31]茶盏残片的油滴微区拉曼谱图中，同样被确定为 $\alpha$-$Fe_2O_3$ 晶体，即赤铁矿。值得指出的是，最近检出建窑油滴中的晶体主要是 $\varepsilon$-$Fe_2O_3$[32]，本文未见其特征拉曼位移峰，这符合学者提出的华北油滴与建窑油滴的形态和形成机制都存在很大差别[33]。另外，赤铁矿存在亚种镜铁矿，同属于 $\alpha$-$Fe_2O$ 晶体。本研究所用仪器的自带谱库缺乏单独镜铁矿的标准谱图，且目前尚未见镜铁矿的拉曼光谱报道。

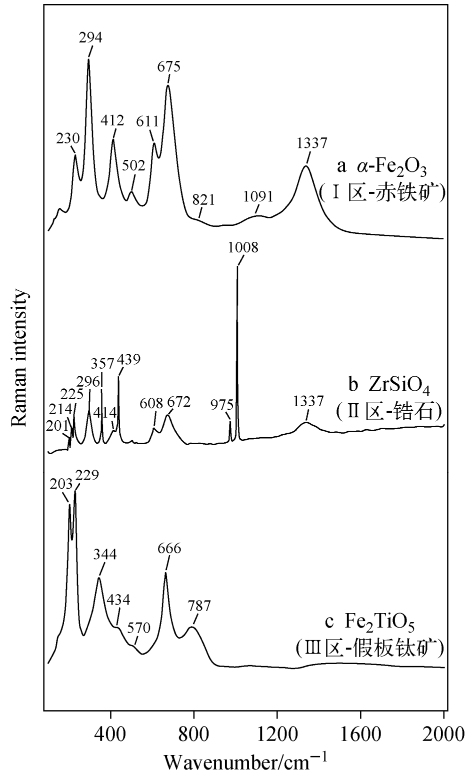



**图 3 样本的拉曼谱图**

**Fig. 3 Raman spectra of the sample**

油滴区谱图还显示不属于 $\alpha$-$Fe_2O_3$ 晶体的 675 $cm^{-1}$ 峰，示于图 3a。该峰曾被认为属于 $\gamma$-$Fe_2O_3$ 晶体[31]，或 $\alpha$-$Fe_2O_3$ 被 Ti 和 Al 取代的结果[34]，也不排除属于磁铁矿($Fe_3O_4$)[35-37]，有待进一步区分和验证。

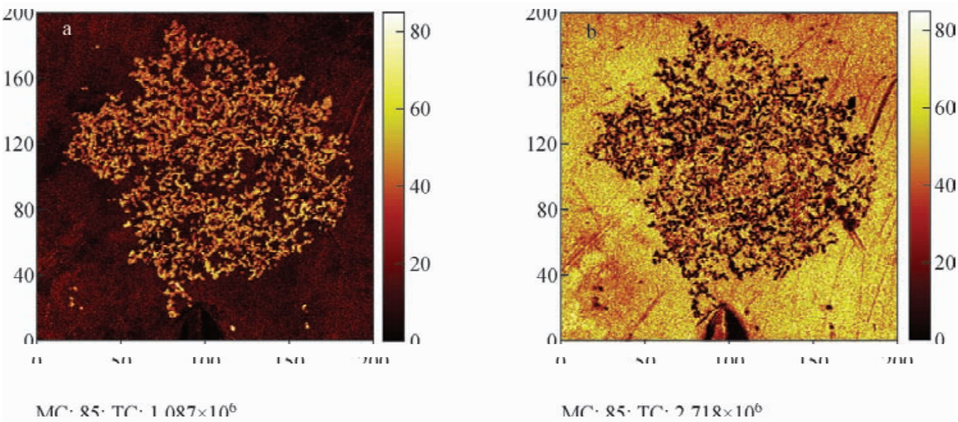
非油滴区(Ⅱ)的拉曼谱图显示典型矿物锆石($ZrSiO_4$)特征峰，示于图 3b；釉层斜截面区(Ⅲ)则显示存在假板钛矿($Fe_2TiO_5$)，示于图 3c。这 2 类矿物也在临汾窑等华北油滴的釉层中被证实，但目前尚未见于建窑油滴，可能与采用不同的釉料有关。

### 2.2 铁离子成像

利用 TOF-SIMS 获得的典型 $Fe^{+}$ 成像示于图 4a。上述确定的 $\alpha$-$Fe_2O_3$ 呈棱角分明的柱状晶体，符合赤铁矿常见的六方柱晶体形态，从组成和形态角度验证了油滴的主要矿物学构成是赤铁矿而非镜铁矿。图 4a 以 $Fe^{+}$ 显示的赤铁矿未见磨圆痕迹，表示这些赤铁矿晶体颗粒

是在釉熔融状态下自发形成的，并非人为添加到釉料中却未熔融的“继承性”矿物。样本的单个油滴尺寸大约为 120 μm×120 μm，其中主要内含物是百余个相对独立的微米级赤铁矿晶体（2～10 μm），且单个晶体间未见明显的融合或粘连，表示微米级赤铁矿的形成遵循多晶种大致同期持续生长机制。总体而言，样本局部光学照片（图 2b）显示银色油滴斑，群体密集（占釉面 65%）且个体尺度相对均匀，应源自多晶种同期持续生长机制，推测釉层熔融状态可能持续较长时间以便形成赤铁矿。

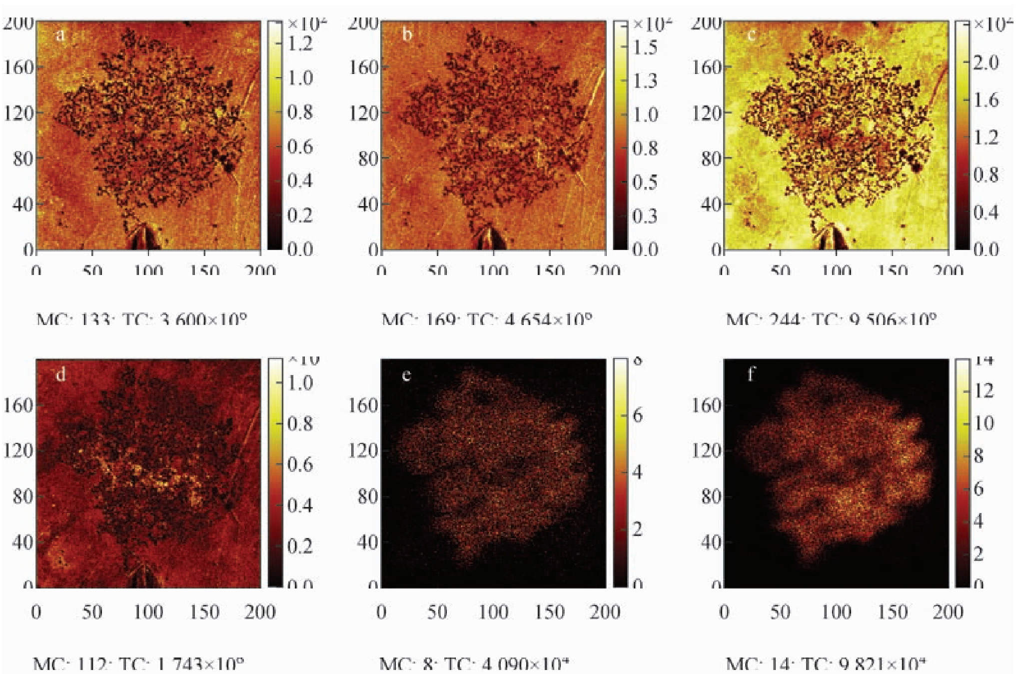
相同微区内代表釉层硅铝酸盐基质的 $Si^+$ 成像恰恰反衬于 $Fe^+$ 成像，表观上后者嵌入前者，实质反映的是固相赤铁矿结晶与熔融相硅酸盐基质之间相互依存的关系。相同微区的其他离子成像也支持上述结果和讨论，示于图 5。




注：a. $Fe^+$；b. $Si^+$（MC 为单个像素点最大计数，TC 为总计数）

**图 4　油滴的二次离子图像**

**Fig. 4　Secondary ion images of oil spots**




注：a. $Na^+$；b. $Al^+$；c. $K^+$；d. $Ca^+$；e. $FeO^-$；f. $FeO_2^-$

**图 5　油滴的正负二次离子图像**

**Fig. 5　Positive and negative secondary ion images of oil spots**

### 2.3 铁离子深度剖析

$Fe^+$深度剖析曲线显示溅射深度达5.61 μm($SiO_2$换算),示于图6。溅射过程中无明显的浓度变化,推测构成油滴的赤铁矿晶体平均深度不小于5.61 μm,这与根据图4a统计的晶体尺寸(2~10 μm)相符。

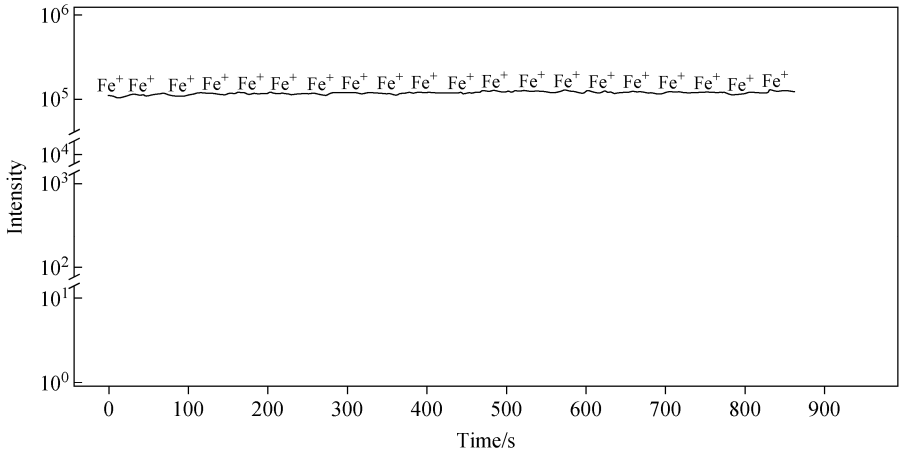



**图6 油滴微区铁离子$Fe^+$深度剖析**

**Fig. 6 $Fe^+$ depth analysis of iron ions in oil spots**

## 3 结论

本工作揭示了典型华北油滴的基础物质是微米赤铁矿晶体($\alpha$-$Fe_2O_3$)。以下从矿物学角度探讨油滴的银色与反光现象。

按照本文的结果,油滴应该呈赭色或者牛血颜色。但实际情况是,只有当低视角观察时油滴呈赭色,此时目光投射线与样本釉面夹角不大于15°;正面或其余角度(15°~165°)观察样本,其油滴均呈银白且反光。推测在釉面上,即在微米级赤铁矿晶体最外缘很可能存在难以达到表征量的镜铁矿。

镜铁矿是赤铁矿的亚种,常见板状和片状乃至膜状结晶形态[38-39],色泽多铁黑、钢灰色或银色等[40]。关于华北油滴的赤铁矿与镜铁矿的关联成因机制本文提出初步设想或假说。

富铁黑/酱釉盏在窑中被烧到高温(如1 250 ℃)封窑后会较长时间保持恒温,期间如岩浆的釉层熔融相中可能会形成赤铁矿晶体并自组织成团簇,意味着该熔融相总有残留的$Fe_2O_3$分子等待生长于晶体赤铁矿上。在烧窑临近尾声时打开窑门,常温空气涌入致使该熔融相最表层及亚表层所处气氛和环境陡然改变,导致$Fe_2O_3$分子以极快的速度在已存在的微米级赤铁矿晶体上形成赤铁矿变种——膜状结晶镜铁矿。当然,该熔融相内部残留的$Fe_2O_3$会因降温等变化相对缓慢而继续生长于赤铁矿,或残留于冷却后的釉层玻璃质基体中。

因形成条件苛刻,自然界可形成矿体的镜铁矿较少。就岩浆成因而言,只有当深部高温岩浆快速上涌造成岩浆流或岩浆脉快速进入浅部而陡然遭遇温度和环境剧烈变化之际,在接触围岩的岩浆流或脉的顶部位置才有可能迅速冷凝结晶为镜铁矿。我国有少数镜铁矿产地,如甘肃镜铁山[41]。

谨以此文缅怀我国二次离子质谱学科的奠基人、理论的创新者、应用的推动者、技术的开拓者、中国真空学会质谱与捡漏专业委员会荣誉主任、“全球华人二次离子质谱终身成就奖”获得者——清华大学电子工程系教授、博士生导师查良镇先生。先生淡泊宁静,春风化雨,严谨治学60余载,穰穰满家。韶华筚路蓝缕,以启山林,质谱探漏,一举成名。继而踔厉奋发,赓续前行,二次离子,终身成就。壬寅岁末,驾鹤西去,师表长存,永励后学。呜呼!先生千古。

**参考文献:**

[1] 贾晋妍. 浅谈宋代黑釉盏[J]. 农业考古,2006(3):155-157.

JIA Jinyan. Talking about the Black Glazed Cup in Song Dynasty[J]. Agricultural Archaeology, 2006(3): 155-157(in Chinese).

[2] 苗长强. 神垕"唐钧"花瓷的亮点 钧窑之源、油滴天目之先(一)[J]. 陶瓷科学与艺术,2011,45(增刊1):61-62.
MIAO Changqiang. The highlight of Shenhou's "Tang Jun" flower porcelain: the source of Jun kiln and the first of oil spots of Temmoku(Ⅰ)[J]. Ceramics Science & Art, 2011, 45(Suppl 1): 61-62(in Chinese).

[3] 李达. 论鹧鸪斑建盏[J]. 陶瓷学报,1998(2):97-104.
LI Da. On Jian partridge spot Temmoku bowl [J]. Journal of Ceramics, 1998(2): 97-104(in Chinese).

[4] 周亚东. 宋风东渐中的建盏与"天目"的由来及承传[J]. 南通大学学报(社会科学版),2014,30(6):99-103.
SONG Yadong. Fujian-style teacups and origin and inheritance of Tianmu in the eastward spreading of Song culture[J]. Journal of Nantong University (Social Sciences Edition), 2014, 30(6): 99-103(in Chinese).

[5] HOO Q Y, LIANG Y H, YAN X H, WANG X H, CAO T W, CAO X W. Millimeter-sized flower-like clusters composed of mullite and ε-$Fe_2O_3$ on the Hare's Fur Jian Ware[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(12): 4 340-4 347.

[6] GUAN M, KANG B Q, WEI X J, LI G, JIA C, LI H, DING Y Z, LEI Y. The microstructure of multicolor hare's fur glaze: the correlation between morphological and compositional characteristics and glaze color[J]. Heritage Science, 2021, 9(1):1-10.

[7] SHI X T, YU Y G, SUN Q, ZHU W Y, PENG C, WU J Q. Mechanisms of pattern and colour generation of Chinese Tianmu glaze[J]. RSC Adv, 2019, 9(71): 41 927-41 933.

[8] 查良镇. 二次离子质谱学的进展[J]. 现代科学仪器,1993(3):11-12.
CHA Liangzhen. Progress in secondary ion mass spectroscopy[J]. Modern Scientific Instruments, 1993(3): 11-12(in Chinese).

[9] 阿尔弗来德·贝宁豪文,查良镇. 飞行时间二次离子质谱——强有力的表面、界面和薄膜分析手段[J]. 真空,2002(5):10-14.
BENNINGHOVEN A, CHA Liangzhen. TOF-SIMS-a powerful tool for practical surface, interface and thin film analysis[J]. Vacuum, 2002(5): 10-14(in Chinese).

[10] TIMMS N E, KIRKLAND C L, CAVOSIE A J, RAE A S P, RICKARD W D A, EVANS N J, ERICKSON T M, WITTMANN A, FERRIÈRE L, COLLINS G S, GULICK S P S. Shocked titanite records Chicxulub hydrothermal alteration and impact age[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 281: 12-30.

[11] 黄雁华,王光普,陈旭,周传良,查良镇. 用当代飞行时间二次离子质谱分析航天器污染[J]. 真空科学与技术学报,2006(5):348-352.
HUANG Yanhua, WANG Guangpu, CHEN Xu, ZHOU Chuanliang, CHA Liangzhen. Spacecraft contamination characterization with time-of-flight secondary ion mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2006(5): 348-352(in Chinese).

[12] 梁汉东. 金/硫团簇非共价键相互作用的研究与意义[J]. 中国矿业大学学报,2001,30(6):593-599.
LIANG Handong. Investigation into non-covalent interaction between gold and sulfur clusters by TOF-SIMS[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2001, 30(6): 593-599(in Chinese).

[13] 梁汉东,刘敦一. 金-硫团簇负离子组成特征的探讨[J]. 物理化学学报,2001,17(9):859-864.
LIANG Handong, LIU Dunyi. Compositional and constitutional characterization of Au-S cluster ions[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2001, 17(9): 859-864(in Chinese).

[14] LIANG H D. Secondary ion mass spectrometry of high-sulfur coal: observation and interpretation of polysulfur ions[J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(13): 1 242-1 245.

[15] LIANG H D, LIANG Y C, GARDELLA J A, HE P, YATZOR B P. Potential release of hydrogen fluoride from domestic coal in endemic fluorosis area in Guizhou, China[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(22): 2 301-2 303.

[16] ZHANG T, MENG X, BAI Y, XIAO S, HU C, YANG Y, CHEN H, YANG S. Profiling the organic cation-dependent degradation of organ-

olead halide perovskite solar cells[J]. Jouranl of Materials Chemistry A, 2017, 5(3): 1 103-1 111.

[17] ZHANG S D, WU J, QI W B, WANG J Q. Effect of porosity defects on the long-term corrosion behaviour of Fe-based amorphous alloy coated mild steel[J]. Corrosion Science, 2016, 110: 57-70.

[18] 查良镇,桂东,朱怡峥. 二次离子质谱学的新进展[J]. 真空科学与技术,2001(2):49-56.
CHA Liangzhen, GUI Dong, ZHU Yizheng. Latest progress in secondary ion mass spectroscopy [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2001(2): 49-56(in Chinese).

[19] WHITE L J, TAYLOR A J, FAULK D M, KEANE T J, SALDIN L T, REING J E, SWINEHART I T, TURNER N J, RATNER B D, BADYLAK S F. The impact of detergents on the tissue decellularization process: a ToF-SIMS study[J]. Acta Biomaterialia, 2017, 50: 207-219.

[20] SODHI R N S, MAHANEY W C, MILNER M W. ToF-SIMS applied to historical archaeology in the Alps[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(19): 7 140-7 143.

[21] YIN Y, CHEN B, LING Y. ToF-SIMS study of official seals from Han Dynasty[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(4): 1 534-1 537.

[22] BENETTI F, PERRA G, DAMIANI D, ATREI A, MARCHETTINI N. ToF-SIMS characterization of proteinaceous binders in the wall painting "Madonna and Child enthroned with Saints" by Ambrogio Lorenzetti in the St. Augustine Church (Siena, Italy)[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2015, 392: 111-117.

[23] NOUN M, van ELSLANDE E, TOUBOUL D, GLANVILLE H, BUCKLOW S, WALTER P, BRUNELLE A. High mass and spatial resolution mass spectrometry imaging of Nicolas Poussin painting cross section by cluster TOF-SIMS [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2016, 51 (12): 1 196-1 210.

[24] INGO G M, RICCUCCI C, PASCUCCI M, MESSINA E, GIULIANI C, BIOCCA P, TORTORA L, FIERRO G, di CARLO G. Combined use of FE-SEM plus EDS, ToF-SIMS, XPS, XRD and OM for the study of ancient gilded artefacts[J]. Applied Surface Science, 2018, 446: 168-176.

[25] KALUZNA-CZAPLINSKA J, ROSIAK A, GRAMS J, CHALUPKA K, MAKAROWICZ P, MANIUKIEWICZ W, SZUBIAKIEWICZ E. The studies of archaeological pottery with the use of selected analytical techniques[J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2017, 47 (6): 490-498.

[26] FELICISSIMO M P, PEIXOTO J L, BITTENCOURT C, TOMASI R, HOUSSIAU L, PIREAUX J, RODRIGUES-FILHO U P. SEM, EPR and ToF-SIMS analyses applied to unravel the technology employed for pottery-making by pre-colonial Indian tribes from Pantanal, Brazil [J]. Journal of Archaeological Science, 2010, 37 (9): 2 179-2 187.

[27] LEE Y, LEE J, KIM Y, CHOI S, HAM S W, KIM K. Investigation of natural dyes and ancient textiles from korea using TOF-SIMS[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(4): 1 033-1 036.

[28] INBERG A, ASHKENAZI D, FELDMAN Y, DVIR O, CVIKEL D. A tale of two tiles: characterization of floor tiles from the nineteenth-century Akko tower shipwreck (Israel)[J]. Coatings, 2020, 10(11): 1 091.

[29] 李展平. 飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)分析技术[J]. 矿物岩石地球化学通报,2020,39(6):1 173-1 190.
LI Zhanping. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2020, 39(6): 1 173-1 190(in Chinese).

[30] WANG M, WANG T, WANG F, HOLE C, CAO J, ZHU J, ZHANG P, SHI P, SCIAU P. Raman study of rusty oil spotted glaze produced in Linfen kilns (Shanxi province, AD 1115-1368) [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2022, 53 (3): 582-592.

[31] XU Y, QIN Y, DING F. Characterization of the rare oil spot glazed bowl excavated from the Xiao kiln site of north China[J]. Ceramics International, 2017, 43(12): 8 636-8 642.

[32] DEJOIE C, SCIAU P, LI W, NOÉ L, MEHTA A, CHEN K, LUO H, KUNZ M, TAMURA N, LIU Z. Learning from the past: rare ε-$Fe_2O_3$ in the ancient black-glazed Jian (Tenmoku) wares [J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 1-9.

[33] 李达. 宋代油滴茶盏鉴赏[J]. 收藏家，2005(2)：91-94.
LI Da. Drip eat cup of the Song dynasty[J]. Collectors，2005(2)：91-94(in Chinese).

[34] WANG T，HOLE C，REN Z，ZHANG P，SHI P，ZHU J，LUO H，WANG F，SCIAU P. Morphological and structural study of crystals in black-to-brown glazes of Yaozhou ware (Song dynasty) using imaging and spectroscopic techniques[J]. Journal of the European Ceramic Society，2021，41(12)：6 049-6 058.

[35] 黄瑞福，陈显求，水既生，阮美玲. 油滴黑釉器的研究[J]. 景德镇陶瓷，1984(1)：39-46.
HUANG Ruifu，CHEN Xianqiu，SHUI Jisheng，RUAN Meiling. Research on oil spot black glaze [J]. Jingdezhen Ceramics，1984(1)：39-46(in Chinese).

[36] 陈显求，黄瑞福，周学林，孙建兴，栗金旺. 从稀珍残片研究结果论国宝油滴建盏的特质[J]. 景德镇陶瓷学院学报，1995(1)：26-34.
CHEN Xianqiu，HUANG Ruifu，ZHOU Xuelin，SUN Jianxing，SU Jinwang. Discussion on the peculiarity of oil spot national treasure Temmoku wares Jian of spot through the research results of the rare sherds[J]. Journal of Ceramics，1995(1)：26-34(in Chinese).

[37] 凌志达. 我国古代黑釉瓷的初步研究[J]. 硅酸盐学报，1979，7(3)：190-200.
LING Zhida. A preliminary study of the ancient “Tian-Mu” (Tenmoku) of our country[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society，1979，7(3)：190-200(in Chinese).

[38] KALENDOVÁ A，VESELÝ D. The properties of $ZnFe_2O_4$ as an anticorrosion pigment dependent upon the structure of initial $Fe_2O_3$[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials，2008，55(4)：175-190.

[39] 吴鹏，杨航，韩润生，姜龙燕，江小均，王蝶，管申进. 滇中楚雄盆地老街子铅-银矿床镜铁矿特征及地质意义[J]. 岩石学报，2019，35(5)：1 489-1 502.
WU Peng，YANG Hang，HAN Ruisheng，JIANG Longyan，JIANG Xiaojun，WANG Die，GUAN Shenjin. Signature and geological significance of the specularite from the Laojiezi Pb-Ag deposit in the Chuxiong basin，central Yunnan，SW China[J]. Acta Petrologica Sinica，2019，35(5)：1 489-1 502(in Chinese).

[40] 地质矿产部地质辞典办公室编辑. 地质大辞典 2 矿物、岩石、地球化学分册[M]. 北京：地质出版社，2005：50-51.

[41] 郭少丰，韩军，随新新，费书民，刘新宇，陈春雷，李跃辉. 再论甘肃镜铁山铁矿成因[J]. 地质与勘探，2014，50(5)：864-873.
GUO Shaofeng，HAN Jun，SUI Xinxin，FEI Shumin，LIU Xinyu，CHEN Chunlei，LI Yuehui. A further discussion on the genesis of the Jingtieshan iron ore deposit in Gansu Province [J]. Geology and Exploration，2014，50(5)：864-873(in Chinese).


（收稿日期：2022-06-30；修回日期：2022-09-02）