

附录一 合浦汉晋墓出土玻璃珠测试分析报告

李青会¹ 熊昭明² 刘松¹ 赵虹霞¹ 董俊卿¹

(1.中国科学院上海光学精密机械研究所 2.广西文物保护与考古研究所)

2009年11月~2013年9月,广西文物保护与考古研究所等单位相继对多个基建项目用地内发现的154座汉晋墓进行抢救性发掘,出土了不少玻璃制品。为解出土器物隐藏的科技信息,进一步确定器物的源流,我们从出土的玻璃串珠中选取各个时期有代表性的样品共计25份,进行检测和分析,现将结果报告如下。

(一) 实验方法

1. 便携式能量色散型X射线荧光光谱分析仪(PXRF)

本次测试采用中国科学院上海光学精密机械研究所科技考古中心的便携式能量色散型X射线荧光光谱分析仪(PXRF),仪器型号为OURSTEX 100FA。该设备采用金属钨(Pd)作为X射线源,X射线管的激发电压最高可达40kV,最大功率为50W,辐照到样品表面的X射线焦斑直径约为2.5mm。设备主要由探测器单元、高压单元、控制单元和数据处理单元(PC)组成。数据处理单元主要包括控制软件及定性、定量分析软件。定量分析方法为校准曲线法或工作曲线法,即根据已知化学成分的标准参考样品来制作线性校准曲线或工作曲线,此种方法具有简单且准确度高的优点^[1]。

探测器单元有一个低真空腔,是整台谱仪的核心部件,主要包括X射线管和X射线探测器。X射线管部分由X射线毛细管光学透镜(实现聚焦和准直)、高定向热解石墨晶体[HOPG(0002)]和锆(Zr)过滤膜等组成。测量时有三种测量模式可供选择,分别是直接模式(WhiteX-ray mode)、单色模式(Monochromatic mode)和过滤模式(Filter mode),一般为三种模式逐次测量,具体参数请参见表1。

表1 三种测量模式的工作条件及测量元素范围

测量条件	模式1	模式2	模式3
电压(kV)	15	40	40
电流(mA)	1	0.5	1
初级X射线模式	连续	学色	连续
锆过滤膜	OFF	OFF	ON
测量时间(s)	100	100	100
测量元素范围(Z*)	11~30 (Na~Zn)	20~42 (Ca~Mo), 74~92 (W~U)	47~56 (Ag~Ba)

*“Z”表示原子序数。

单色模式通过环形石墨晶体(0002)面获得Pd-K系特征X射线去激发样品,主要用来分析样品中Si以上中等和高原子序数元素,而连续X射线模式可同时分析样品中的轻、重元素。低真空环境探测器采用硅漂移半导体探测器(SDD),是为了检测轻元素而专门研发,窗口材料为MOXTEC AP 3.3有机薄膜。为减少大气对于轻元素特征X荧光的吸收,还配备了低真空环境样品腔,通过真空泵可将其中的压强降低到400~600Pa。低真空样品腔的尺寸为15cm(直径)×10cm(高),高度可扩展至30cm。同时配备的CCD成像系统,可以直接观察到需要检测部位的形貌特征。SDD有效探

测面积均约 5mm^2 ，通过珀耳帖效应电制冷装置(Peltier element)保持在 -28°C 。设备的参数见表 2。

表 2 便携式 X 射线荧光分析仪的相关参数 (低真空探测单元)

参数	数值
X 射线源靶材	Pd 靶
X 射线焦斑直径	2.5~3mm
测量模式	连续模式和单色模式
电压	$\leq 40\text{ kV}$
电流	0.05~1.5 mA
功率	$\leq 50\text{ W}$
探测器及制冷方式	SDD, Peltier 制冷 (-28°C)
窗口材料	AP 3.3 有机材料
测试元素范围	Na~U
测试环境	低真空, 400~600Pa
样品室尺寸	(P20cm × (15~45) cm)
测试时间	300 s

2. 便携式激光共焦显微拉曼光谱仪

本次测试采用 HORIBA Jobin Yvon S. A. S. 公司生产的 LabRAM XploRA 便携式激光共焦显微拉曼光谱仪, 整机采用一体化设计, 全自动操作, 具有自动校准和自检功能, 光学稳定性好。实验中采用 50 倍长焦物镜、532nm (25mW) 高稳定固体激光器以及相应的滤光片组件, 全自动切换激发波长, 计算机控制多级激光功率衰减片。光谱仪拉曼频移范围: 532nm 激发时为 $70\sim 8000\text{cm}^{-1}$; 光谱分辨率 $\leq 2\text{cm}^{-1}$; 采用 1800gr/mm 光栅; 光谱重复性 $\leq \pm 0.2\text{cm}^{-1}$ 。每次测定样品前均应采用单晶 Si 标样进行校正。

(二) 样品信息

选送样品 25 份, 涉及器物 24 件, 除 1 件玻璃片外, 其余为各色玻璃珠, 其中蓝色调的约占样品总数的 80%。相对较为完整的样品有 18 件, 其中, 2 件 (HP14-07、HP14-25) 为短管状, 长和端面直径约为 5mm, 几何尺寸属于小型珠 (直径范围 3~5.5mm); 汽齿厂 M7 出土的红色珠 (HP14-03) 直径约为 1mm, 蓝色和黄色珠残片判断也为相似大小, 几何尺寸属于米粒 (seed bead, 直径小于 2.5mm); 其余为较扁的算珠形, 直径在 2~5mm, 也属于小型珠。样品的概要信息见表 3。

表 3 样品概要信息

实验编号	原始编号	出土地点	描述	年代
HP14-01	10HTQM6b:22	汽齿厂	蓝色玻璃珠	西汉晚期
HP14-02	11HFPM12:6	二炮厂	绿色玻璃珠残片	西汉晚期
HP14-03	10HTQM7:4	汽齿厂	铜红珠, 蓝色残片	西汉晚期
HP14-04	10HTQM2:12	汽齿厂	蓝色玻璃珠残片	西汉晚期
HP14-05	10HFPM4:20	二炮厂	深蓝色玻璃珠	西汉晚期
HP14-06	11HFPM5:25	二炮厂	深蓝色玻璃珠残片	东汉晚期
HP14-07	11HFPM10: 扰 5	二炮厂	蓝色玻璃珠	东汉晚期

实验编号	原始编号	出土地点	描述	年代
HP14-08	09HYGM18: 扰 5-1	公务员小区一期	深蓝色玻璃珠	东汉晚期
HP14-09	09HYGM18: 扰 5-2	公务员小区一期	深蓝色玻璃珠	东汉晚期
HP14-10	10HJGM5: 扰 2	官塘岭	蓝色玻璃珠残片	东汉早期
HP14-11	11HFPM9: 2	二炮厂	蓝色玻璃珠	东汉晚期
HP14-12	11HFPM14a: 3	二炮厂	淡青色玻璃珠	东汉晚期
HP14-13	11HFPM18: 扰 3	二炮厂	绿色玻璃片	三国
HP14-14	11HFPM8: 55	二炮厂	蓝色玻璃珠	东汉晚期
HP14-15	11HFPM8: 40	二炮厂	蓝色玻璃珠	东汉晚期
HP14-16	11HFPM8: 41	二炮厂	蓝色、绿色玻璃珠	东汉晚期
HP14-17	11HFPM14a: 4	二炮厂	浅绿色、棕色玻璃珠残块	东汉晚期
HP14-18	11HFLM4: 2	廉乳厂	绿色玻璃珠残片, 大部分风化为白色	三国
HP14-19	11HFLM10: 1	廉乳厂	白色风化玻璃残片, 体积小	三国
HP14-20	11HFLM6: 扰 12	廉乳厂	蓝色玻璃珠 (2 颗)	三国
HP14-21	09HYGM15: 扰 9	公务员小区一期	深蓝色玻璃珠	三国
HP14-22	09HYGM2: 扰 2	公务员小区一期	蓝色玻璃珠	三国
HP14-23	12HLWM5a: 24	罗屋村	深绿色玻璃珠	晋
HP14-24	12HLWM6: 1	罗屋村	浅绿色玻璃珠	三国
HP14-25	09HYGM1: 扰 4	公务员小区一期	绿色玻璃珠	晋

(三) 结果与分析

在同一原始编号中有多个样品的情况下, 在实验编号中以序号和颜色的不同进行了区分。所选送的样品均受到不同程度的风化, 为减少表面风化对化学成分定量分析的影响, 根据样品的实际情况如大小、完整程度等, 参照国外同行的做法, 采用镀有金刚石膜的小型锉刀对部分样品进行了磨蚀, 磨蚀层厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 左右^[2], 并对同一样品同一位置的风化面和新鲜面分别进行了测试, 以确定风化对于定量分析结果的影响, 并正确判断样品的化学成分体系, 但由于部分样品体积较小, 无法获其新鲜面, 仅对风化表面进行了测试。

1. 化学成分分析结果

本次测试样品化学成分的定量/半定量分析结果如附表 1 和附表 2 所示。严重风化并且碎片很小的 4 件样品无法判定其成分体系, 其余样品根据主要助熔剂的种类均可判定。

选取部分玻璃样品对其自然表面和新鲜面分别进行测试分析, 以确定风化作用对于古代玻璃样品定量分析的影响, 如图 1 所示。图 1 中横坐标为新鲜面组分或元素的含量, 而纵坐标为自然表面, 即风化表面的含量, 各图中直线方程为 $Y=X$ 。通过图 1 中散点的分布情况, 可以了解风化作用对于此种组分或元素产生的影响。对于 Al_2O_3 , 几乎所有坐标点均位于直线 $Y=X$ 上方, 说明自然表面中 Al_2O_3 的含量高于新鲜面中 Al_2O_3 的含量, 风化作用使得自然表面中 Al_2O_3 的含量水平升高; 对于 CaO , 大部分的坐标点位于直线 $Y=X$ 下方, 说明风化作用使得自然表面中 CaO 的含量会有所降低; 对于 Na_2O 和 K_2O 来说, 坐标点的分布情况并不一致, 当 Na_2O 和 K_2O 的含量水平较低时, 风化

作用对其影响程度较低，而当其含量水平较高时，则坐标点全部位于直线 $Y=X$ 下方，说明风化作用会使自然表面中的 Na_2O 和 K_2O 流失；对于微量元素 Rb 和 Sr ，大部分的坐标点均匀分布在直线 $Y=X$ 两侧，个别点会有偏离，说明风化作用对于微量元素的影响程度较小，这与先前的工作结论是一致的^[3]。

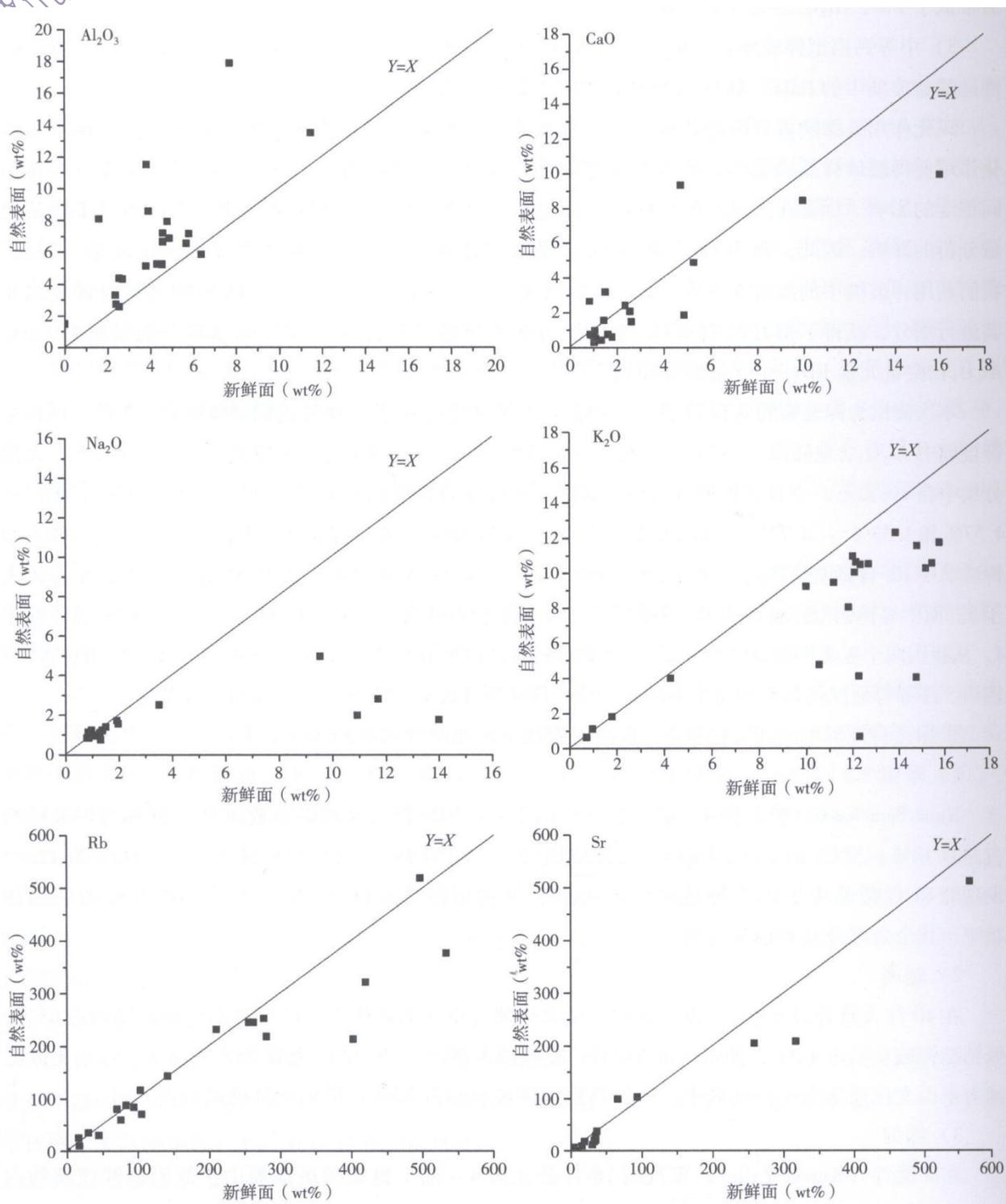


图1 部分样品新鲜面与自然表面含量对比

测试分析结果表明，本次选送的玻璃样品主要有四大类，分别是：氧化钾(K_2O)为主要助熔剂的钾硅酸盐玻璃，简称钾玻璃；以氧化钠(Na_2O)为主要助熔剂的钠钙硅酸盐玻璃，简称钠钙玻

璃；以 K_2O 、 Na_2O 为助熔剂的混合碱硅酸盐玻璃，简称混合碱玻璃；以氧化铅 (PbO) 为助熔剂的铅硅酸盐玻璃，简称铅玻璃。

(1) 钾玻璃

根据古代钾玻璃中 CaO 和 Al_2O_3 含量，通常将钾玻璃划分为 3 个亚类^[4]。

1) 低铝型钾玻璃： $m-K_2O-CaO-SiO_2$ 玻璃，简称为 $m-K-Ca$ 钾玻璃。这个亚类的钾硅酸盐玻璃中 Al_2O_3 通常低于 1% (最高不超过 3%)，而 CaO 含量多在 3%~8% 之间变动。

2) 低钙型钾玻璃： $m-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃，简称为 $m-K-AL$ 钾玻璃。这个亚类的钾玻璃中 CaO 通常低于 1%， Al_2O_3 多为 50%~10%。

3) 中等钙铝型钾玻璃： $m-K_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 玻璃，简称为 $m-K-Ca-AL$ 钾玻璃。这个亚类的钾硅酸盐玻璃中的 CaO 、 Al_2O_3 含量通常都在 1%~4% 之间。

风化作用是影响古代硅酸盐玻璃定量分析的主要因素之一。正如上文所分析，钾玻璃由于风化作用使得玻璃样品表层助熔剂 K_2O 大量流失，同时，对钾玻璃中 CaO 、 Al_2O_3 等次量组分存在不同程度的影响。尽管在测试之前对样品表面进行了处理，但仍无法完全消除风化作用对于样品定量分析的影响。因此，利用 CaO 和 Al_2O_3 含量对钾玻璃进行亚类区分还是存在一定问题。因此，我们利用钾玻璃中的微量元素铷 (Rb)、锶 (Sr) 的含量，并结合 CaO 、 Al_2O_3 的含量对钾玻璃亚类进行划分，获得了很好的效果^[5]。本次所分析的钾玻璃样品亚类划分同样基于次量组分 CaO 、 Al_2O_3 和微量元素 Rb 、 Sr 含量划分而得。

本次测试为钾玻璃的共有 17 件，其中低钙型钾玻璃有 10 件，中等钙铝型钾玻璃有 7 件。低钙型钾玻璃中 Al_2O_3 含量较高，一般在 2.36%~6.37% 之间，而 CaO 的含量较低，一般小于 2%，大部分集中在 1% 以下；中等钙铝型钾玻璃中 Al_2O_3 和 CaO 的含量相差不多，分别主要集中在 2.39%~4.57% 和 1.33%~4.73%。我国发现的两个亚类钾玻璃的主要出现时间在西汉晚期至东汉。低钙型钾玻璃中 Rb 含量明显较高（多在 200~500 $\mu g/g$ ），而 Sr 含量较低（低于 20 $\mu g/g$ ）， Rb/Sr 总体大于 5。而中等钙铝型钾玻璃中 Rb 含量较低， Sr 含量相对较高（多在 30~60 $\mu g/g$ ）， Rb/Sr 总体低于 4。从我国两个亚类钾玻璃的分布看，中等钙铝型钾玻璃在广东、贵州、云南、吉林、甘肃、青海、四川、江苏等地汉代墓葬和遗址中均有发现，低钙型钾玻璃在广西、广东和湖南有发现。

根据已有文献中的研究结果^[6]，东南亚发现不同亚类钾玻璃的情况如下：

1) 泰国

Khao Sam Kaeo (公元前 4~前 1 世纪) 的中等钙铝型钾玻璃约占总数的 30%，低钙型钾玻璃约占总数的 12%；空统 (Khlong Thom) 的钾玻璃较少，约为 2%，而在班东达潘 (Ban Don Da Phet) 发现的 81 件样品中低铝型钾玻璃约占 45%，低钙型钾玻璃低于 5%，中等钙铝型钾玻璃约占 25%，其余为混合碱和钠铝玻璃。

2) 越南

在 40 件大致为公元前 4~前 1 世纪沙莹文化遗址出土的玻璃中，中等钙铝型钾玻璃约占 63%，低钙型钾玻璃约占 12%，钠铝 ($m-Na-AL$) 玻璃约占 20%。在 37 件大致为公元前 3~公元 2 世纪越南东山文化遗址出土的玻璃中，中等钙铝型钾玻璃约占 22%，低钙型钾玻璃约占 47%。

3) 缅甸

在萨蒙谷 (Samon Valley) 发现的 18 件公元前 4~前 1 世纪的玻璃器中, 低钙型钾玻璃约占 5%, 低钙型钾玻璃约占 23%, 中等钙铝型钾玻璃约占 67%。

4) 柬埔寨

Phum Snay 曾发现 10 多件中等钙铝型钾玻璃、低钙型钾玻璃, 年代可能为公元 2~4 世纪。

在南亚地区, 考古遗址中发现的玻璃制品主要是玻璃珠、玻璃手镯以及其他的个人装饰品。在印度的北部、西部和南部, 许多遗址都发现有不同数量的钾玻璃, 出现的时间主要在公元前 300~公元 300 年。阿里卡梅度 (Arikamedu) 被视为古代玻璃珠制作的一个重要中心, 公元前 2~前 1 世纪, 阿里卡梅度的玻璃工匠最早开始使用拉制技术制作印度—太平洋贸易珠, 并且输出玻璃制品到东南亚地区。最近有学者分析近 100 件从这一遗址采集的玻璃样品, 仅有 2 件样品属于低铀高钡亚类 (IU-hBa) 矿物碱型钠铝玻璃 (m-Na-AL), 这意味着在南亚地区最广泛发现的矿物碱型钠铝玻璃 (m-Na-AL) 与阿里卡梅度可能并无明显联系^[7]。但是, 阿里卡梅度发现的玻璃中约有 47% 为钾玻璃, 有淡青绿色、深蓝色 (钴蓝, 占总数的 65%)、红色和绿色四种。在东南亚地区钾玻璃的颜色种类更多, 除上述四种颜色外, 还有无色、不透明黄色和黑色。如果钾玻璃是印度制作的, 各种颜色的钾玻璃都应该在印度有发现, 这说明印度不可能是钾玻璃的唯一产地。

不同亚类钾玻璃分布特点说明在亚洲范围内钾玻璃存在多个不同的产地, 而我国广西和越南北部是低钙型钾玻璃和部分中等钙铝型钾玻璃亚类的产地之一。3 世纪之后, 钾玻璃在我国的数量锐减, 而东南亚广泛出土南亚所产的钠铝玻璃。

从制作原材料上来说, 硝石 (KNO_3) 是钾玻璃采用的主要助熔剂^[8], 但对于低钙型钾玻璃和中等钙铝型钾玻璃采用的部分原材料是有所差异的。基于目前研究结果, 认为低钙型钾玻璃亚类中的 K_2O 是多源的。在广西平乐银山岭 M64 出土的西汉早期白云母 ($\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$) 质玉器中曾检测到较高的 Rb^[9]。另外利用配备有能谱仪的扫描电子显微镜技术 (SEM-EDS) 分析在合浦出土的钾玻璃中曾检测到富 K-Al-Si 的微区^[10]。我们在研究过程中也曾发现多件采用钾长石、云母和天河石等矿物制作的古代珠饰, 含有较高含量的 Rb。因此, 推测我国发现的低钙型钾玻璃中的部分 Al_2O_3 和 Rb 是通过含有钾长石、白云母等钾铝硅酸盐矿物的沙子作为原料带入的。

(2) 钠钙玻璃

共有 6 份样品, 分属 3 件器物, 其中泡碱型钠钙玻璃 (m-Na-Ca) 2 件, 其中 MgO 和 K_2O 的含量均低于 1wt%, 属于西方典型的罗马泡碱型钠钙玻璃。此种类型的玻璃在我国新疆 (主要分布在塔里木盆地南部) 和广州汉晋墓中也有发现。

矿物碱型钠铝玻璃 (m-Na-AL) 仅 1 件 (HP14-25), 为半透明绿色, 采用拉制工艺, 其新鲜面 Al_2O_3 的含量达到了 7.69%。根据微量元素可以将矿物碱型钠铝玻璃 (m-Na-AL) 划分为 5 个亚类^[11], 其中 3 个亚类与南亚、东南亚地区关系密切。根据 U、Ba、Sr、Zr 还可以区分出 m-Na-AL 的两个亚类: 一是低铀高钡亚类 (IU-hBa, m-Na-AL1), 同时含有较高的铈和锆, 主要出现时间为公元前 300 年至公元 300 年; 二是高铀低钡亚类 (hU-lBa, m-Na-AL2), 同时含有较低的铈和锆, 主要分布时间为 9~19 世纪, 分布地点为印度西海岸和非洲撒哈拉沙漠周边地区。发现于泰国 Khao Sam Kaeo、越南南部、柬埔寨等东南亚地区的高铀低钡亚类 (hU-lBam, m-Na-AL3), 年代为公元前 4~前 2 世纪,

微量元素 Ce 含量比 $m\text{-Na-AL}_2$ 稍高, 颜色有不透明红色、黑色和半透明绿色, 目前在南亚未有发现。

(3) 混合碱玻璃

共有 3 件, 颜色为铜红和绿色。

铜红珠是一类比较典型的样品, 在两广地区发现的整体数量比较少。铜红珠的制作工艺比较复杂, 需要在强还原气氛或使用还原剂熔制玻璃, 不同时期、不同地区的铜红玻璃的特点有一定差异。中国陶工是在 7~10 世纪才开始制造铜红釉, 这比西亚、北非地区晚了很多。这种铜着色的不透明的红色玻璃大约出现于公元前 15 世纪的伊拉克东北部的奴孜地区以及第 18 王朝时期的古埃及。到罗马时期铜红珠的制备工艺已经比较成熟。公元前后的几个世纪内, 古代印度铜红珠的制作技术较为发达, 在多地出土有这类珠饰, 其中包括拉制技术制作的铜红珠。不同成分体系的铜红珠在东南亚地区相当于我国两汉时期的遗址或墓葬中也有发现, 可能由南亚地区传入。公元前 4 世纪至公元 5 世纪, 混合碱玻璃在印度和东南亚都有较多发现, 但确切产地尚不明确。

(4) 铅玻璃

共有 2 件 (HP14-18、HP14-19), 已风化为不透明白色, 风化较为严重。年代均为三国时期。铅玻璃在我国东汉时期已较为流行。

此外, 在样品 HP14-02 (钠钙玻璃) 和 HP14-16 (混合碱玻璃) 中检测到了较高含量的铅 (Pb)、锡 (Sn)、铜 (Cu), 其颜色为不透明绿色。图 2 和图 3 分别为 2 份样品的拉曼图谱, 从图中可以看出它们的特征振动峰主要分布在 $133\sim 135$ 、 $323\sim 324$ 和 $444\sim 447\text{cm}^{-1}$ 附近, 与文献中所报道的铅锡黄 II 型 ($\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$) 的特征振动峰完全一致^[12]。同时, 在这 2 件样品的化学成分中, 我们发现 PbO 的含量分别达到了 6.48% 和 8.77%, SnO_2 的含量分别为 0.25% 和 0.79%, 与拉曼光谱得到的测试结果相一致。此外, 这 2 份样品中 CuO 的含量分别为 0.64% 和 1.17%。在这种化合物着色剂/乳浊剂即铅锡黄 II 型以及离子着色剂 CuO 的共同作用下, 样品呈现出不透明的绿色色调。

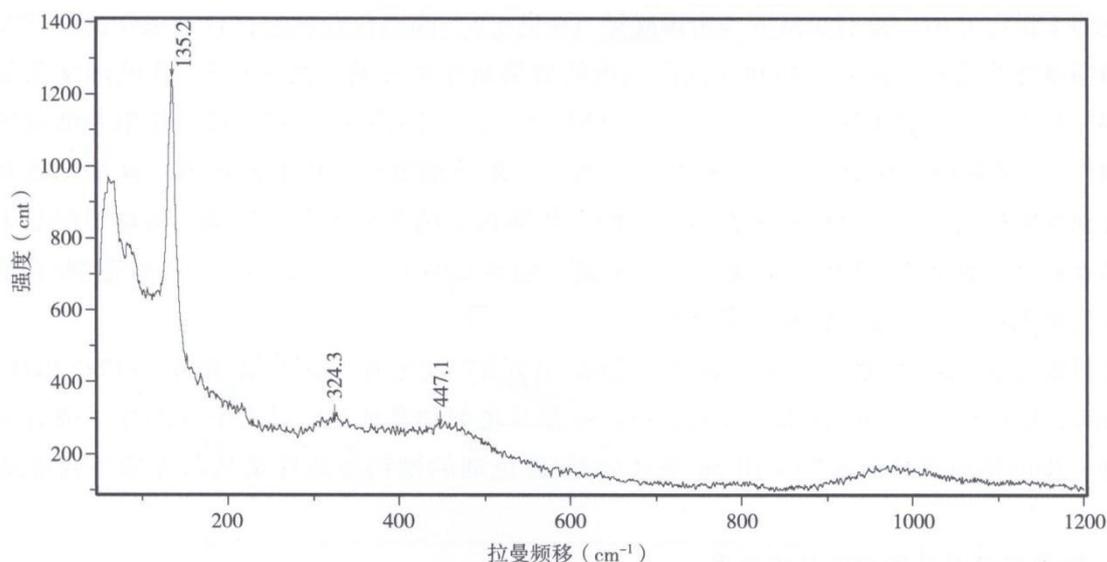


图 2 样品 HP14-02 的拉曼图谱

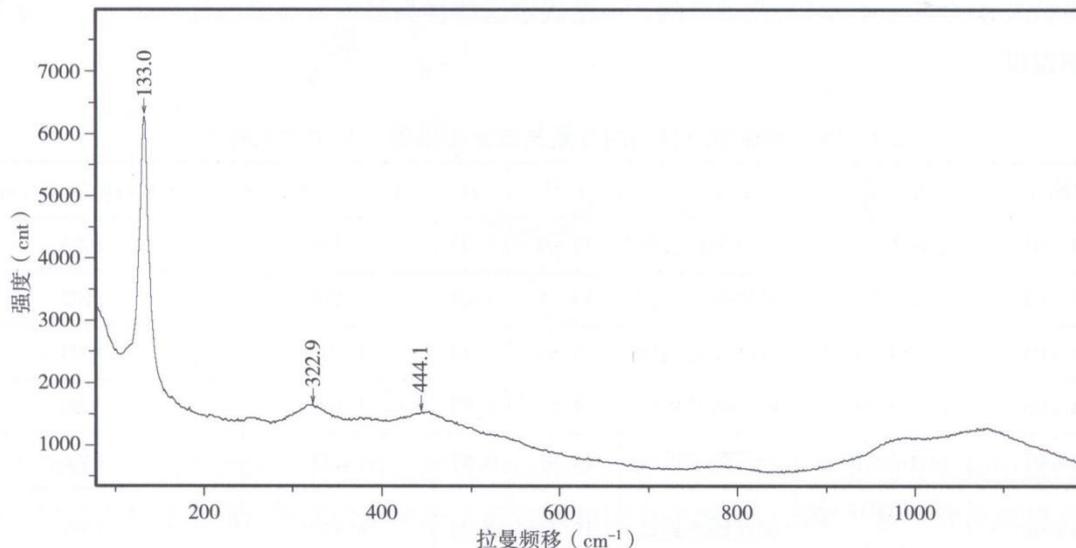


图3 样品 HP14-16 (绿色珠) 的拉曼图谱

在世界范围内, 铅锑黄($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$)在埃及第十八王朝(公元前1567~前1320年)已应用于釉砂和玻璃的生产中, 并一直持续到第三中间时期(约公元前1070~前663年)。在埃及阿玛纳(Amarna)、马尔卡塔(Malkata)发掘的第十八王朝时期釉砂和玻璃残片中都曾检测到铅锑黄^[13]。随后, 锑基着色剂和乳浊剂广泛应用于制作不透明的罗马马赛克镶嵌玻璃和玻璃珠^[14]。大约从公元前2世纪开始, 特别是从罗马帝国晚期(4世纪), 锑基化合物在古代玻璃中的使用急剧减少, 而锡基化合物在拜占庭王朝和欧洲范围内的玻璃制作中开始广泛应用^[15]。在欧洲文艺复兴时期(14~17世纪), 铅锑黄又一次得到广泛应用, 但是应用范围拓展到了釉、珐琅和油画等艺术品的制作^[16]。从对中国新疆、河南、湖北、广西、广东等地出土古代钠钙玻璃中锑基和锡基着色剂、乳浊剂的研究结果, 可以看出我国发现的古代钠钙玻璃珠与西方古代钠钙玻璃等制品中锑基和锡基着色剂、乳浊剂出现的时间顺序是一致的, 但涉及的年代范围比西方同类着色剂/乳浊剂使用的年代范围窄, 主要在战国至唐宋时期^[17]。

从目前掌握的材料看, 从公元前5世纪至公元17世纪在中国本土制作的 PbO-BaO-SiO_2 、 PbO-SiO_2 、 $\text{K}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 中还没有发现Sb或Sn基着色剂和乳浊剂。结合上文的化学成分分析结果, 进一步确定研究所分析的采用Sn基乳浊剂/着色剂的钠钙玻璃珠是从印度或中亚地区输入的。

2. 拉曼光谱对玻璃相的分析结果

本次测试选取了其中9件钾硅酸盐玻璃样品(全部为蓝色或深蓝色)进行拉曼光谱测试, 拉曼光谱参数及相关成分见表4。测试目的, 一是确定这些样品是否以非晶态物质为主, 二是初步推测其烧制温度。

表4 钾硅酸盐玻璃样品的拉曼光谱分析结果(均测试新鲜面)

实验编号	原始编号	成分体系	K_2O	CaO	$I_p=A_{500}/A_{1000}$	Si-O 伸缩振动峰(cm^{-1})
HP14-01	10HTQM6b:2	钾硅酸盐玻璃	12.69	1.05	1.234	1098
HP14-04	10HTQM2:12	钾硅酸盐玻璃	14.75	1.62	1.315	1102
HP14-05	10HFPM4:20	钾硅酸盐玻璃	13.89	1.44	1.101	1093
HP14-06	11HFPM5:25	钾硅酸盐玻璃	12.27	1.33	1.168	1098

实验编号	原始编号	成分体系	K ₂ O	CaO	I _p =A ₅₀₀ /A ₁₀₀₀	Si-O 伸缩振动峰 (cm ⁻¹)
HP14-07	11HFPM10:5	钾硅酸盐玻璃	14.81	0.87	1.275	1096
HP14-08	09HYGM18: 扰 5-1	钾硅酸盐玻璃	12.24	2.35	1.557	1094
HP14-15	11HFPM8:40	钾硅酸盐玻璃	11.81	4.73	1.111	1101
HP14-21	09HYGM15: 扰 9	钾硅酸盐玻璃	12.35	2.60	1.195	1097
HP14-24 蓝色珠	12HLWM6:1	钾硅酸盐玻璃	10.55	1.09	1.283	1096

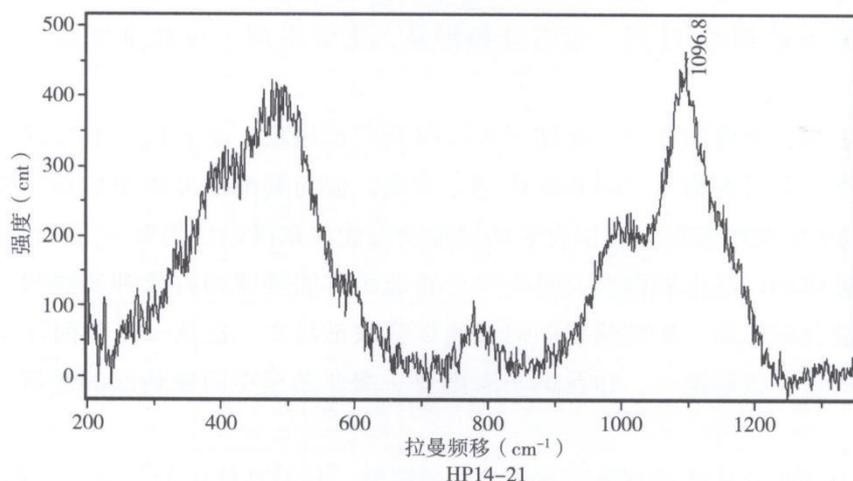
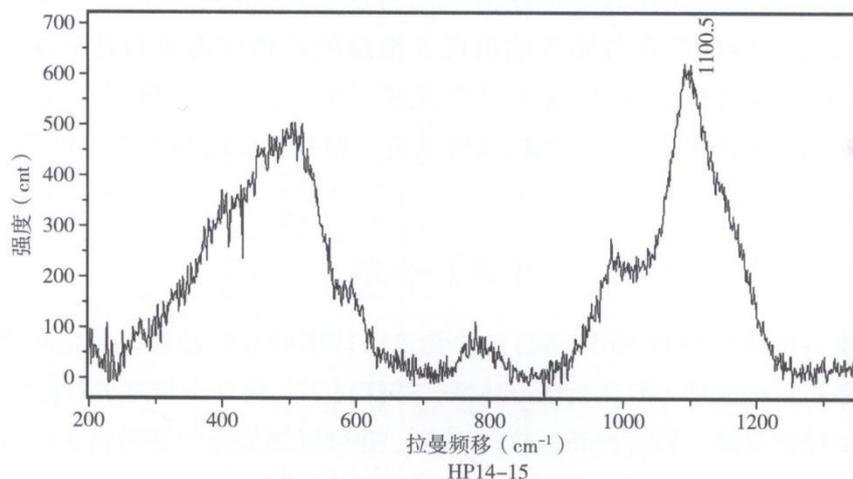


图4 两件钾硅酸盐玻璃的典型拉曼图谱

为了保证结果的准确性，本次测试部位的选择避开有晶体颗粒的微区和玻璃相中凹凸不平整的区域，绝大多数选择在打磨过的新鲜面上的玻璃相均匀光滑部位测试。这些钾玻璃样品的拉曼图谱特征非常相似，从图4（图谱已扣除背底）中可以看出，它们在 500cm^{-1} 和 1000cm^{-1} 处包络的相对强弱关系与包络中心位置存在以下现象：9件钾硅酸盐玻璃在 500cm^{-1} 处包络半宽较宽，与 1000cm^{-1} 包络处的差值较小，且 1000cm^{-1} 处包络左侧仅有1个小包络，所测试样品的拉曼谱线均显示其主体为玻璃^[18]。

聚合指数 I_p 与玻璃的成分、烧制温度密切相关，Philippe等人曾根据古代玻璃和瓷釉样品的拉曼光谱进行拟合计算，得到了 I_p 值的分布与烧成温度之间的分布规律，即 I_p 越大烧制温度也相应越高。合浦出土的这批钾硅酸盐玻璃的 I_p 为1.101~1.557，文献中认为当 I_p 范围在1附近时，

烧制温度应该在 1000°C 附近^[19]，因此，推测其烧制温度应该在 1000°C 以上，甚至更高。考虑到秦汉时期广西合浦等地出现大批釉陶的烧成温度可达到 $1150\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ^[20]，广西北流铜石岭汉代冶铜遗址已达到一定的生产规模（炉内温度在 1200°C 左右）等研究结果^[21]，我们认为合浦当时满足制作钾硅酸盐玻璃的高温条件。但确切的熔制温度，仍需通过模拟实验来确认。

（四）小结

综合应用便携式能量色散型 XRF 和激光拉曼光谱技术的分析检测，确定了钾玻璃、钠钙玻璃、混合碱玻璃和铅玻璃四种主要化学成分体系，并探讨了其化合物和离子着色特性。

钾玻璃所占的比例最高，约占样品总数的 55%，并可以划分为中等钙铝和低钙类型两个亚类。钠钙玻璃中的氧化镁和氧化钾均低于 1.5%，为泡碱型钠钙玻璃。混合碱和钠钙类型玻璃中，均发现有锡酸铅化合物着色剂/乳浊剂。所有分析样品，主要采用了过渡金属离子着色（如 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 和铁离子）。

从年代序列上看，钾玻璃在西汉晚期至东汉时期广泛出现，至晋代还有发现。泡碱型钠钙玻璃尽管在西汉晚期、东汉晚期、三国和晋代均有发现，但与其他成分体系玻璃一样，总体比例很小。2 件三国时期的铅玻璃说明，我国自制的铅玻璃可能在东汉以后仍有一定的延续。

两汉时期钾玻璃的广泛出现再次说明我国合浦地区可能是亚洲古代钾玻璃的一个重要制作中心。钠钙玻璃、混合碱玻璃、矿物碱型钠铝玻璃尽管数量较少，也从一个侧面反映了合浦作为古代海上丝绸之路的重要贸易港口，在我国与东南亚、南亚乃至中西亚地区的经济、文化交流中发挥了重要作用。

此次研究较为薄弱的环节是对珠饰制作工艺的研究，从对珠体中的气泡特征和表面特征来看，至少存在拉制珠和缠绕珠两种不同类别。今后，应结合 CT 扫描等技术开展更进一步研究。

[1] S. Liu, Q. H. Li, F. X. Gan, P. Zhang, Characterization of some ancient glass vessels fragments found in Xinjiang, China, using a portable energy dispersive XRF spectrometer, X-Ray Spectrom., 2011, 40, 364-375.

[2] S. Liu, Q. H. Li, F. Gan, P. Zhang, J. W. Lankton. Silk Road glass in Xinjiang, China: chemical composition analysis and interpretation using a high-resolution portable XRF spectrometer. Journal of Archaeological Science, 2012, 39: 2128-2142.

[3] 付强、邝桂荣、吕良波、莫慧旋、李青会、干福熹：《广州出土汉代玻璃制品的无损分析》，《硅酸盐学报》2013 年第 7 期，

[4] J. W. Lankton, L. Dussubieux. Early glass in Asian maritime trade: a review and an interpretation of compositional analyses. Journal of Glass Study, 2006, 48: 121-143.

[5] s. Liu, Q. H. Li, Q. Fu, F. X. Can, Z. M. Xiong. Application of a portable XRF spectrometer for classification of potash glass beads unearthed from tombs of Han Dynasty in Guangxi, China. X-Ray Spectrometry, 2013, 42(6): 470-479.

[6] J. W. Larikton, L. Dussubieux. Early glass in Southeast Asia. In: K. Janssens, ed. Modern methods for analysing archaeological and historical glass. John Wiley & Sons, Ltd, 2013: 415-441.

[7] L. Dussubieux, B. Gratuze. Glass in South Asia. In: K. Janssens, ed. Modern methods for analysing archaeological and historical glass. John Wiley & Sons, Ltd, 2013, 399-413.

- [8] 史美光、何欧里、周福征:《一批中国汉墓出土钾玻璃的研究》,《硅酸盐学报》1986年第3期。
- [9] 广西文物保护与考古研究所和东京理科大学合作测试资料,未刊。
- [10] 熊昭明、李青会:《广西出土汉代玻璃器的考古学与科技研究》,文物出版社,2011年。
- [11] Dussubieux L, Kusimba C M, Gogte V, et al. The trading of ancient glass beads: new analytical data from south Asian and east African soda-alumina glass beads. *Archaeometry*, 2008,50 (5):797-821.
- [12] Q H. Li, S Liu, B. M. Su, H. X. Zhao, Q Fu, J. Q Dong. Characterization of Some Tin-Contained Ancient Glass Beads Found in China by Means of SEM-EDS and Raman Spectroscopy. *Microsc Res Tech*. 2013,76(2):133-140.
- [13] Th. Rehren. A review of factors affecting the composition of early Egyptian glasses and faience: alkali and alkali earth oxides. *Journal of Archaeological Science*, 2008, 35:1345-1354.
- [14] P. Ricciardi, Ph. Colomban, A. Tournie, et al. A non-invasive study of Roman Age mosaic tesserae by means of Raman spectroscopy. *Journal of Archaeological Science*, 2009,36:2551-2559.
- [15] s. Lahlil, I. Biron, M. Cotte, J. Susini. New insight on the in situ crystallization of calcium antimonate opacified glass during the Roman period. *Applied Physics A*, 2010, 100:683-692.
- [16] M. S. Tite, T. Pradell, A. Shortland. Discovery, production and use of tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the late Iron Age onwards: A reassessment. *Archaeometry*, 2008, 50:67-84.
- [17] H. G. M. Edwards. Analytical Raman spectroscopic discrimination between yellow pigments of the Renaissance. *Spectrochimica Acta Pan A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011,80:14-20.
- [18] H. X. Zhao, Q. H. Li, S. Liu, F. X. Gan, Characterization of microcrystals in some ancient glass beads from China by means of confocal Raman microspectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013,44:643-649.
- [19] Ph. Colomban. Raman identification of glassy silicates used in ceramlcs, glass and jewellery:a tentative differentiation guide,J. *Raman Spectrosc*, 2006,37,841-852.
- [20] 邓泽群、卢晓珂、张志刚、李乃贤等:《广西东北部秦汉时期印纹硬陶和原始瓷的研究》,《古陶瓷科学技术国际讨论会论文集(7)》,上海科学技术文献出版社,2009年。
- [21] 孙淑云、刘云彩、唐尚恒:《广西北流县铜石岭冶铜遗址的调查研究》,《自然科学史研究》1986年第3期。

附表 1 选送样品定量分析结果——主量和次量组分 (wt%)

实验编号	原始编号	测试点	玻璃体系	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CL	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	SnO ₂	PbO
HP14-01	10HTQM6b:2	自然表面	低钙型	0.86	0.59	6.89	76.34	0.24	0.16	10.51	0.97	0.29	1.10	2.04	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-01		新鲜面	钾玻璃	0.87	0.64	4.88	75.73	0.63	0.28	12.69	1.05	0.26	1.09	1.89	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-02	11HFPM12:6	自然表面	泡碱型钠 钙玻璃	2.47	0.48	2.22	70.77	n. d.	0.27	n. d.	15.38	0.02	0.05	0.98	n. d.	0.64	0.25	6.48
HP14-02	11HFPM12:6	自然表面	泡碱型钠 钙玻璃	2.23	0.35	n. d.	74.05	n. d.	0.10	n. d.	12.97	n. d.	0.05	0.84	n. d.	1.11	0.56	7.73
HP14-03 红色珠	10HTQM7:4	自然表面	混合碱玻 璃	3.95	1.09	n. d.	87.66	n. d.	0.56	4.61	0.14	n. d.	0.12	0.64	n. d.	0.76	n. d.	n. d.
HP14-04	10HTQM2:12	自然表面	低钙型钾	1.15	0.60	7.92	80.75	0.50	0.25	4.04	0.76	0.38	2.05	1.54	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-04		新鲜面	玻璃	0.86	0.54	4.80	73.15	0.98	0.24	14.75	1.62	0.28	1.69	1.09	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-05	10HFPM4:20	自然表面	低钙型钾	0.97	0.48	6.66	73.08	0.44	0.22	12.30	1.56	0.32	2.06	1.65	0.19	0.02	n. d.	n. d.
HP14-05		新鲜面	玻璃	1.12	0.49	4.58	73.86	0.58	0.12	13.89	1.44	0.27	2.00	1.44	0.18	0.02	n. d.	n. d.
HP14-06	11HFPM5:25	自然表面	中等钙铝	1.24	0.42	2.74	88.41	0.98	0.23	0.70	0.41	0.30	2.31	1.99	0.24	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-06		新鲜面	型钾玻璃	0.97	0.46	2.39	77.49	1.01	0.23	12.27	1.33	0.31	1.82	1.50	0.19	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-07	11HFPM10: 抚	自然表面	低钙型钾	0.86	0.67	7.17	75.73	0.28	0.06	11.54	0.76	0.28	1.20	1.27	n. d.	0.05	n. d.	0.13
HP14-07	5	新鲜面	玻璃	0.80	0.69	5.78	73.62	0.58	0.16	14.81	0.87	0.29	1.16	1.11	n. d.	0.02	n. d.	0.12
HP14-08-1	09HYGM18: 抚	自然表面	中等钙铝	1.06	0.48	4.32	82.43	0.97	0.16	4.12	2.44	0.25	1.72	1.80	0.19	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-08-2	5-1	新鲜面	型钾玻璃	0.98	0.44	2.71	76.98	0.77	0.08	12.24	2.35	0.23	1.54	1.52	0.17	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-09	09HYGM18: 抚 5-2	自然表面	中等钙铝 型钾玻璃	0.95	0.44	3.01	80.78	0.68	0.11	8.64	1.82	0.21	1.57	1.61	0.18	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-10	10HJGM5: 抚2	自然表面	低钙型钾	0.98	0.46	6.54	76.76	0.79	0.17	11.75	0.75	0.26	0.75	0.66	n. d.	0.09	n. d.	n. d.
HP14-10		新鲜面	玻璃	0.87	0.49	5.67	73.13	1.17	0.18	15.79	1.01	0.33	0.71	0.58	n. d.	0.08	n. d.	n. d.
HP14-11	11HFPM9:2	自然表面	低钙型钾	1.20	0.39	5.87	78.28	n. d.	0.23	10.55	0.33	0.30	1.24	1.39	n. d.	0.21	n. d.	n. d.
HP14-11		新鲜面	玻璃	1.37	0.47	6.37	70.48	0.86	0.32	15.45	1.02	0.43	1.40	1.52	n. d.	0.31	11. d.	n. d.

实验编号	原始编号	测试点	玻璃体系	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CL	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	SnO ₂	PbO
HP14-12	11HFPM14a:3	自然表面	低钙型钾	1.05	0.51	5.26	78.56	0.70	0.10	10.26	0.55	0.16	0.13	0.39	n. d.	1.92	0.12	0.29
HP14-12		新鲜面	玻璃	0.98	0.40	4.31	73.67	1.08	0.22	15.19	1.02	0.23	0.12	0.35	n. d.	2.03	0.12	128
HP14-13	1HFPM18: 抚3	自然表面	混合碱玻	2.01	0.56	13.50	70.17	0.39	0.10	10.64	0.61	1.08	0.02	0.85	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-13		新鲜面	璃	10.92	0.90	11.47	59.75	0.17	0.08	12.14	1.79	1.26	0.03	1.43	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-14	11HFPM8: 55	自然表面	中等钙铝	1.42	0.50	5.11	75.89	0.26	0.18	10.96	1.86	0.28	1.45	2.09	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-14		新鲜面	型钾玻璃	1.52	0.55	3.78	72.87	0.56	0.14	12.02	4.85	0.25	1.45	2.01	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-15	11HFPM8:40	自然表面	中等钙铝	1.74	0.46	2.59	74.72	n. d.	0.27	8.03	9.33	0.05	1.25	1.42	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-15		新鲜面	型钾玻璃	1.92	0.49	2.55	74.56	0.17	0.40	11.81	4.73	0.18	1.48	1.62	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-16 蓝色珠	11HFPM8:41	自然表面	中等钙铝	1.56	0.51	4.35	76.38	0.11	0.18	10.05	3.20	0.22	1.44	2.01	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-16 蓝色珠		新鲜面	型钾玻璃	1.97	0.56	2.55	77.54	n. d.	0.25	12.09	1.51	0.21	1.40	1.89	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-16 绿色珠	11HFPM8:41	自然表面	混合碱玻	2.53	0.42	1.49	69.62	n. d.	0.29	4.00	9.91	n. d.	0.22	0.79	n. d.	1.17	0.79	8.77
HP14-16 绿色珠		新鲜面	璃	3.51	0.41	0.00	67.80	n. d.	0.33	4.26	16.01	n. d.	0.17	0.62	n. d.	0.99	0.65	5.26
HP14-17 浅绿珠 残片	11HFPM14a:4	自然表面	低钙型钾	1.12	0.48	5.23	79.88	0.09	0.11	9.43	0.71	0.14	0.13	0.46	n. d.	1.90	0.04	0.30
HP14-17 浅绿珠 残片		新鲜面	玻璃	1.28	0.46	4.55	77.36	0.75	0.24	11.17	0.96	0.20	0.14	0.52	n. d.	2.07	n. d.	0.30
HP14-17 棕色珠 残片	11HFPM14a:4	自然表面	泡碱型钠 钙玻璃	1.01	0.47	9.40	34.64	n. d.	0.25	n. d.	1.43	2.61	n. d.	47.77	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-18 较小片	11HFLM4:2	自然表面	铅玻璃	1.70	0.54	n. d.	87.28	n. d.	0.27	n. d.	4.63	n. d.	0.03	0.15	n. d.	n. d.	n. d.	5.39
HP14-18 较大片	11HFLM4:2	自然表面	铅玻璃	1.60	0.30	0.46	81.11	n. d.	0.16	n. d.	5.26	n. d.	n. d.	0.35	n. d.	0.02	n. d.	10.74
HP14-19	11HFLM10:1	自然表面	铅玻璃	1.12	0.58	1.66	92.37	n. d.	0.07	n. d.	0.60	n. d.	n. d.	0.39	n. d.	0.17	n. d.	3.03
HP14-20	11HFLM6: 抚 12	自然表面	低钙型	1.23	0.52	3.31	78.91	n. d.	0.09	9.22	2.67	0.18	1.43	2.45	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-20		新鲜面	钾玻璃	1.39	0.51	2.36	81.50	n. d.	0.19	10.00	0.83	0.15	1.27	1.79	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-21	09HYGM15: 抚	自然表面	中等钙铝	0.75	0.47	7.21	73.37	0.34	0.17	10.47	1.51	0.43	2.81	2.22	0.25	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-21	9	新鲜面	型钾玻璃	1.32	0.72	4.57	72.90	0.32	0.23	12.35	2.60	0.37	2.57	1.80	0.23	n. d.	n. d.	n. d.

实验编号	原始编号	测试点	玻璃体系	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CL	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	SnO ₂	PbO
HP14-22	09HYGM2: 抚2	自然表面	泡碱型钠	1.76	0.93	11.51	77.54	n. d.	1.13	0.63	2.10	0.32	1.78	2.18	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-22		新鲜面	钙玻璃	13.97	0.45	3.81	73.34	n. d.	1.24	0.73	2.54	0.20	1.88	1.80	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-23	12HLWM5a: 24	自然表面	泡碱型钠	2.81	0.46	8.11	72.91	n. d.	0.50	1.10	8.46	1.08	n. d.	2.03	n. d.	1.97	0.23	0.16
HP14-23		新鲜面	钙玻璃	11.72	0.36	1.62	70.53	n. d.	0.49	0.96	9.96	0.80	n. d.	1.48	n. d.	1.60	0.19	0.11
HP14-24 蓝色珠	12HLWM6: 1	自然表面	低钙型	1.01	0.77	8.58	80.55	0.39	0.25	4.78	0.52	0.25	1.23	1.67	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-24 蓝色珠		新鲜面	钾玻璃	0.88	0.54	3.91	80.18	0.21	0.16	10.55	1.09	0.20	0.98	1.29	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-25	09HYGM1: 抚4	自然表面	矿物碱型	4.96	0.85	17.88	64.06	0.04	0.56	1.83	4.90	0.79	1.75	2.38	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP14-25		新鲜面	钠铝玻璃	9.54	0.60	7.69	69.25	0.95	0.70	1.78	5.28	0.57	1.87	1.77	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

说明：表中“n. d.”表示此种组分的含量低于检测限而无法检测到。

附表2 选送样品定量分析结果——微量元素 ($\mu\text{g/g}$)

实验编号	原始编号	测试点	玻璃体系	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Pb
HP14-01	10HTQM6b:2	自然表面		n. d.	69	179	38	246	7	45
HP14-01		新鲜面	低钙型钾玻璃	n. d.	55	233	48	262	5	60
HP14-02	11HFPM12:6	自然表面	泡碱型钠钙玻璃	120	n. d.	M	n. d.	n. d.	n. d.	M
HP14-02	11HFPM12:6	自然表面	泡碱型钠钙玻璃	122	10	M	n. d.	n. d.	n. d.	M
HP14-03 红色珠	10HTQM7:4	自然表面	混合碱玻璃	24	n. d.	M	n. d.	7	n. d.	37
HP14-04	10HTQM2:12	自然表面	低钙型钾玻璃	n. d.	83	283	4	219	12	660
HP14-04		新鲜面		n. d.	87	261	47	281	30	820
HP14-05	10HFPM4:20	自然表面	低钙型钾玻璃	26	139	469	80	253	29	116
HP14-05		新鲜面		n. d.	127	448	29	277	35	119
HP14-06	11HFPM5:25	自然表面	中等钙铝型钾玻璃	8	93	185	45	71	21	42
HP14-06		新鲜面		13	117	180	72	105	33	40
HP14-07	11HFPM10: 扰 s	自然表面	低钙型钾玻璃	n. d.	46	593	16	245	9	M
HP14-07		新鲜面		n. d.	29	481	17	256	16	M
HP14-08	09HYGM18: 扰 5-1	自然表面	中等钙铝型钾玻璃	15	190	201	50	117	103	552
HP14-08		新鲜面		n. d.	114	164	47	103	94	543
HP14-09	09HYGM18: 扰 5-2	自然表面	中等钙铝型钾玻璃	11	127	179	36	97	60	752
HP14-10	10HJCM5: 扰 2	自然表面	低钙型钾玻璃	47	33	882	9	519	n. d.	117
HP14-10		新鲜面		n. d.	69	818	n. d.	497	n. d.	79
HP14-11	11HFPM9:2	风化面	低钙型钾玻璃	n. d.	13	998	n. d.	214	n. d.	38
HP14 11		新鲜面		n. d.	55	M	37	402	n. d.	28
HP14-12	11HFPM14a:3	风化面	低钙型钾玻璃	23	0	M	27	377	n. d.	M
HP14-12		新鲜面		n. d.	17	M	22	533	n. d.	M
HP14-13	11HFPM18: 扰 3	自然表面	混合碱玻璃	29	6	174	126	88	205	32
HP14-13		新鲜面		25	31	241	147	83	258	18
HP14-14	11HFPM8:55	自然表面	中等钙铝型钾玻璃	n. d.	71	101	33	84	21	78
HP14-14		新鲜面		55	76	109	65	94	35	65

实验编号	原始编号	测试点	玻璃体系	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Pb
HP14-15	11HFPM8:40	自然表面	中等钙铝型钾玻璃	90	11	29	21	60	18	46
HP14-15		新鲜面		46	48	63	27	76	33	60
HP14-16 蓝色珠	11HFPM8:41	自然表面	中等钙铝型钾玻璃	18	36	90	7	81	18	122
HP14-16 蓝色珠		新鲜面		n. d.	54	68	37	70	19	72
HP14-16 绿色珠	11HFPM8:41	自然表面	混合碱玻璃	40	13	M	n. d.	n. d.	n. d.	M
HP14-16 绿色珠		新鲜面		99	n. d.	M	n. d.	n. d.	n. d.	M
HP14-17 浅绿珠残片	11HFPM14a:4	自然表面	低钙型钾玻璃	12	n. d.	M	15	322	n. d.	M
HP14-17 浅绿珠残片		新鲜面		n. d.	n. d.	M	20	420	n. d.	M
HP14-17 棕色珠残片	11HFPM14a:4	自然表面	泡碱型钠钙玻璃	Cr2O3:2.37%	n. d.	46	80	0	n. d.	166
HP14-18 较小片	11HFLMM4:2	自然表面	铅玻璃	90	n. d.	323	n. d.	n. d.	n. d.	M
HP14-18 较大片	11HFLMM4:2	自然表面	铅玻璃	148	15	423	10	n. d.	n. d.	M
HP14-19	11HFLM10:1	风化物	铅玻璃	113	15	981	n. d.	n. d.	n. d.	M
HP14-20	11HFLM6: 扰 12	自然表面	低钙型钾玻璃	n. d.	54	99	7	30	n. d.	54
HP14-20		新鲜面		n. d.	55	62	n. d.	45	10	56
HP14-21	09HYGM15: 扰 9	风化面	中等钙铝型钾玻璃	n. d.	133	197	63	143	38	24
HP14-21		新鲜面		19	97	147	66	141	37	52
HP14-22	09HYCM2: 扰 2	自然表面	泡碱型钠钙玻璃	12	36	154	34	11	209	113
HP14-22		新鲜面		42	45	225	35	17	317	149
HP14-23	12HLWM5a:24	自然表面	泡碱型钠钙玻璃	90	12	M	29	26	99	913
HP14-23		新鲜面		94	n. d.	M	n. d.	16	66	647
HP14-24 蓝色珠	12HLWM6:1	自然表面	低钙型钾玻璃	n. d.	80	126	43	232	7	127
HP14-24 蓝色珠		剥开面		17	60	115	n. d.	210	4	103
HP14-25	09HYGM1: 扰 4	自然表面	矿物碱型钠铝玻璃	70	76	120	78	35	512	68
HP14-25		新鲜面		126	104	153	45	30	569	46

注：表中“M”表示此种元素为主量或次量组分，以区别于微量组分。

附录二 合浦东汉晚期至三国墓葬出土陶器测试分析报告

刘松¹ 熊昭明² 李强³ 董俊卿¹ 李青会¹

(1.中国科学院上海光学精密机械研究所 2.广西文物保护与考古研究所 3.中国科学院上海硅酸盐研究所)

为了解合浦东汉晚期至三国时期高温釉陶、几何印纹硬陶等器物化学成分、烧成温度的变化,以及高温釉陶和几何印纹硬陶的发展演变等信息,我们从2009~2013年合浦发掘的154座汉晋墓出土陶器中,选取东汉晚期和三国两个时期有代表性的样品共计6份,进行检测和分析,现将结果报告如下。

(一) 实验方法

1. 便携式能量色散型X射线荧光光谱分析仪(PXRF)

本次测试采用中国科学院上海光学精密机械研究所科技考古中心的便携式能量色散型X射线荧光光谱分析仪(PXRF),仪器型号为OURSTEX 100FA。定量分析方法为校准曲线法或工作曲线法,即根据已知化学成分的标准参考样品来制作线性校准曲线或工作曲线,此方法具简单且准确度高的优点^[1]。

针对陶瓷釉和胎的定量分析,分别利用玻璃标准样品和陶胎标准物质建立相应的工作曲线。瓷釉工作曲线主要采用从德国Breitlander Eichproben und Labomaterial GmbH公司购买22件XRF定量分析的玻璃标准样品,建立了瓷釉主量、次量组分及微量元素工作曲线,并对NIST 1411和Corning D玻璃标准样品重复测试12~15次,对仪器精确度、准确度和检出限进行评估,测试结果表明,仪器具有较高的精确度和准确度^[2]。部分组分的工作曲线如图1、2所示。

针对瓷器胎体样品,利用中国科学院上海硅酸盐研究所古陶瓷研究中心提供的一套陶胎标准样品作为标准样品建立胎体中主次量组分,包括 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 、 CaO 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 和常见微量元素P、Cr、Mn、Cu、Zn、Pb、Rb、Sr等工作曲线。主次量组分及部分微量元素的工作曲线如图3、4所示。

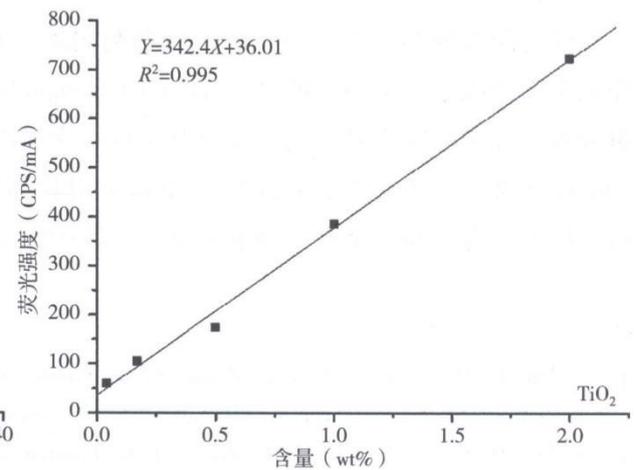
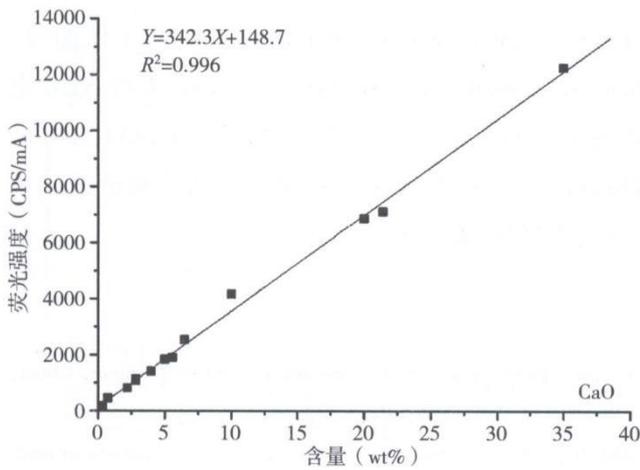
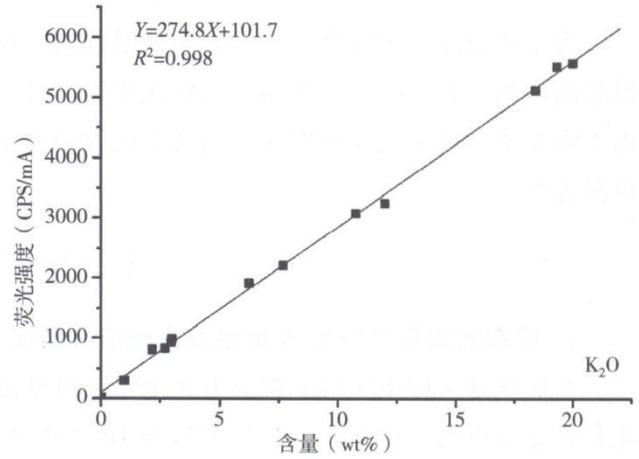
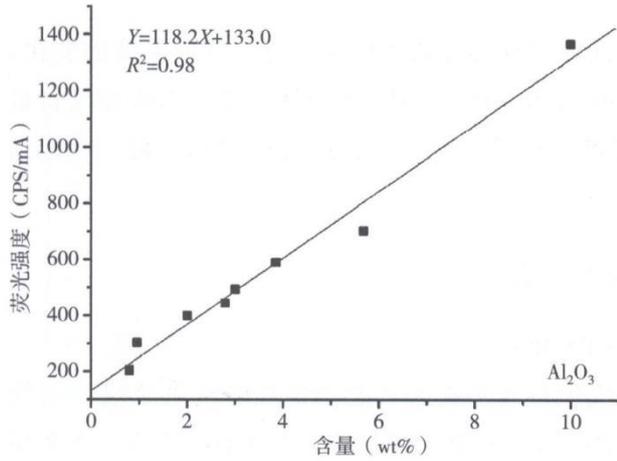
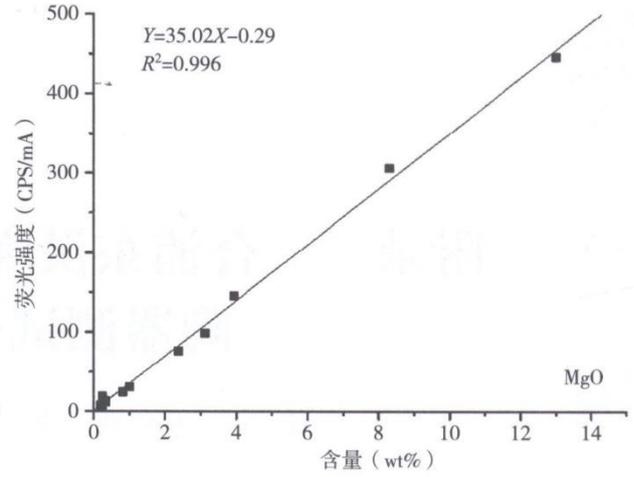
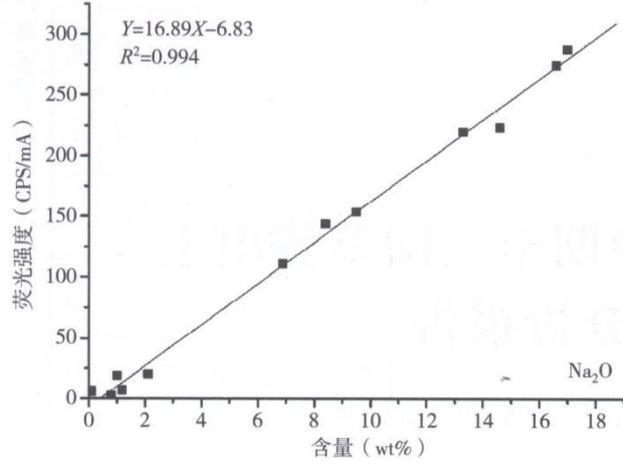


图1 瓷釉化学成分定量分析的典型工作曲线

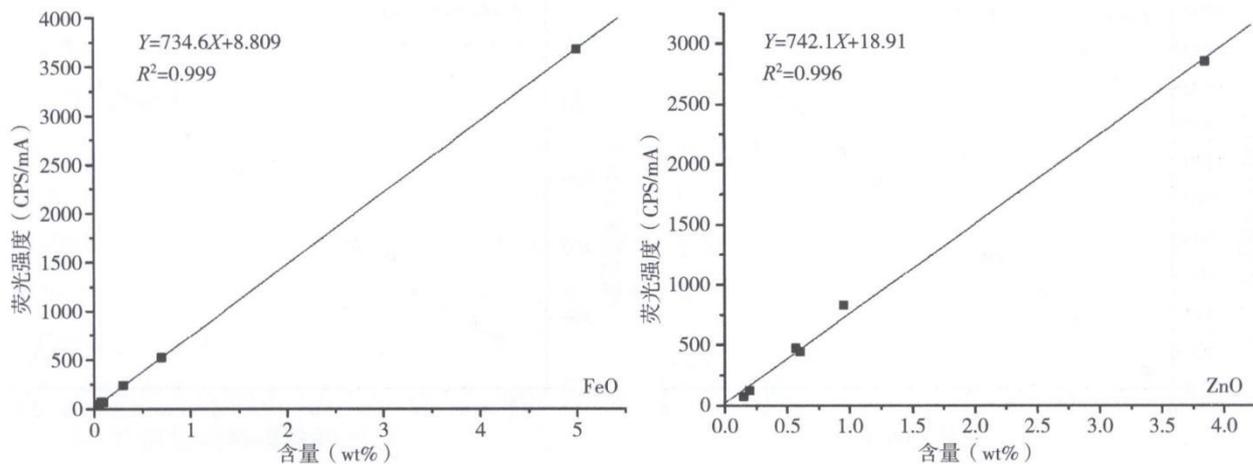


图2 瓷釉化学成分定量分析的典型工作曲线

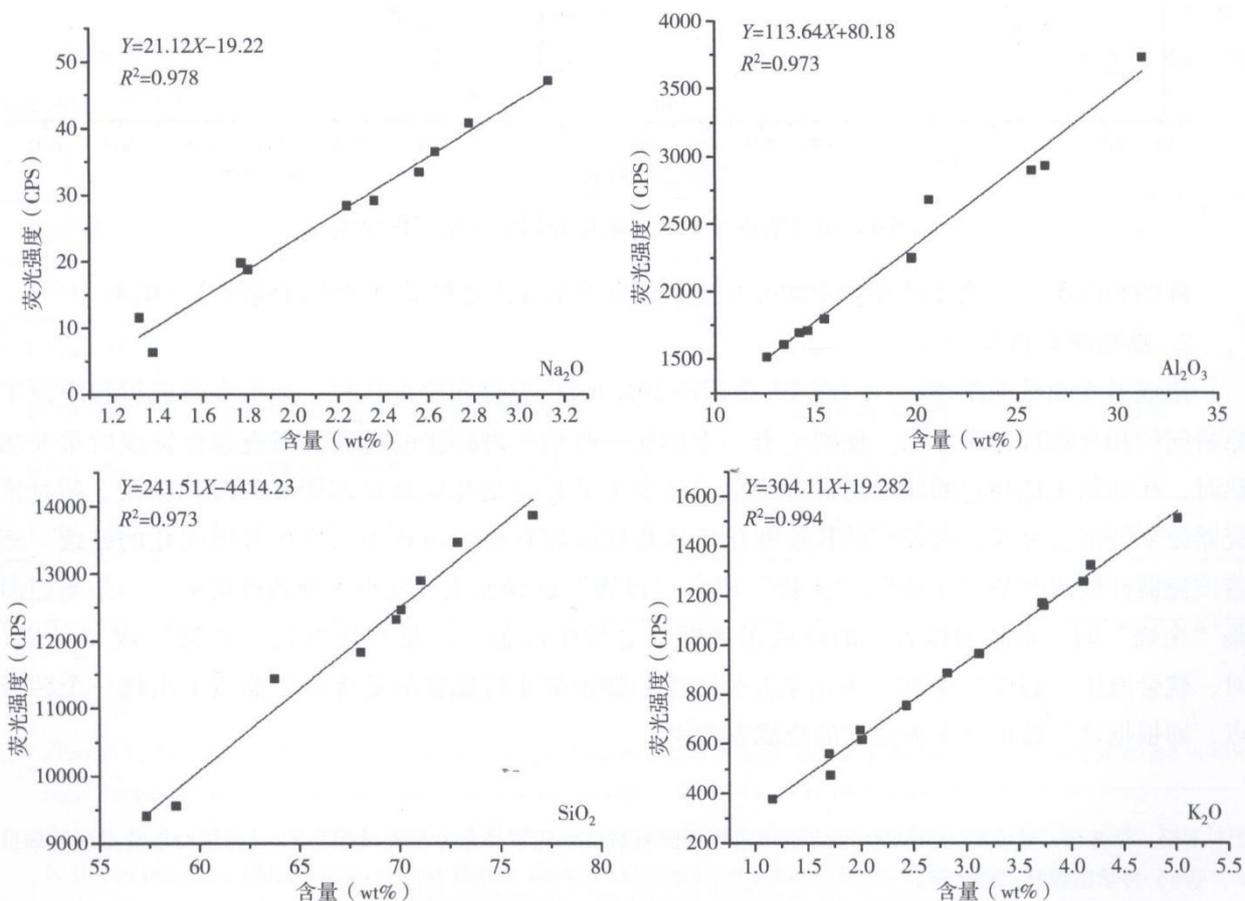


图3 陶瓷胎体化学成分定量分析的典型工作曲线

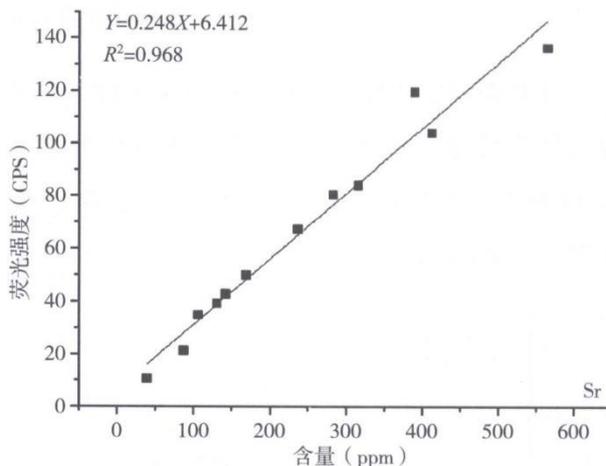
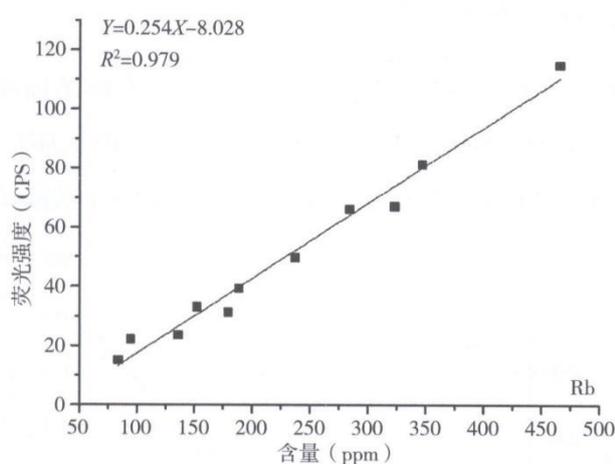
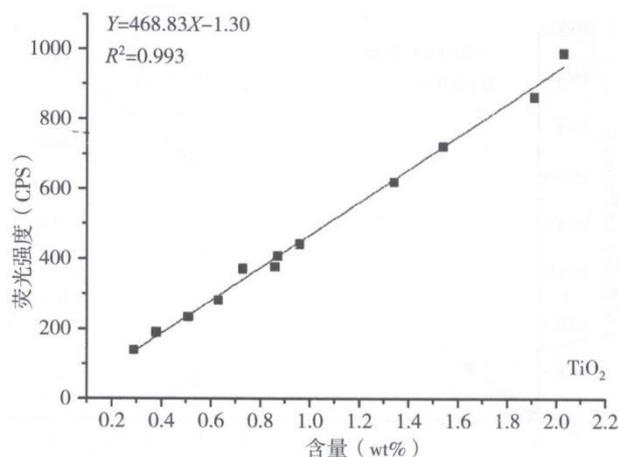
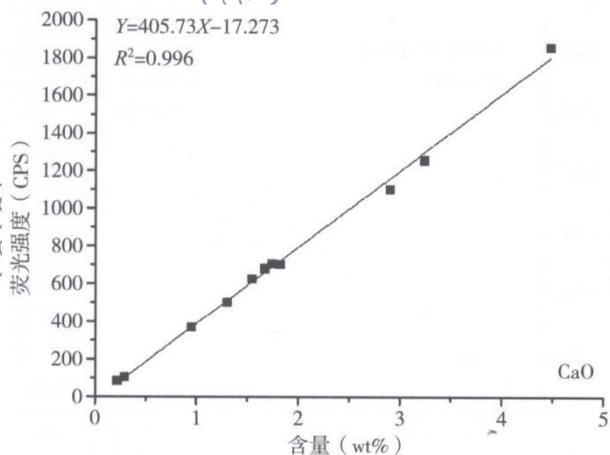
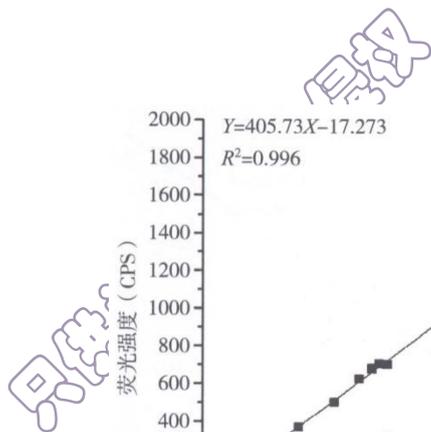


图4 陶瓷胎体化学成分定量分析的典型工作曲线

瓷釉和陶胎工作曲线已经在宁波市东钱湖郭童岙窑址瓷器样品测试中得到成功应用^[3]。

2. 热膨胀分析仪

烧成温度测试采用德国 NETZSCH 公司产 DIL 402C 型热膨胀分析仪。瓷器在烧成过程中由于原料间的相互物理化学作用，使得它有一个膨胀—收缩—再膨胀的过程。当瓷器在烧成后重新加热时，在加热未达到它的原始烧成温度前，所发生的长度变化应该是该瓷器的受热膨胀。超过该瓷器原来烧成温度时，所发生的长度变化应该是该瓷器在烧成过程中所发生长度变化的继续。随着该瓷器在烧成时是“生烧”、“正烧”或是“过烧”这种变化可能有下列两种情形：一是当瓷器是“生烧”时，重新加热到它的烧成温度时就会发生收缩；二是当瓷器是“正烧”或“过烧”时，就会发生“过烧”膨胀。不论是发生收缩和膨胀都使得瓷器的重烧膨胀曲线上出现一个转折点，即根据这一转折点来决定它的烧成温度^[4]。

具体测试过程中，要将陶瓷样品进行切割，并制备成一个约 $2.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ cm}^3$ 的规则长方体，然后进行烧成温度的测试。

3. 光学相干层析成像技术(OCT)系统

实验采用扫频源 OCT 系统（普通硅酸盐材料中的纵向分辨率约 $5.3 \mu\text{m}$ ），主要包括高速扫描激光(HSL)光源（中心波长为 $1315 \sim 1340 \text{ nm}$ ，最大功率为 50 mW ）、干涉部件（日本 santec 公司 IV-2000 型）、测量臂、探测部件和分析软件。实验测量条件为：（1）2D 测量模式下横向扫描范围为 5 mm ，

材料折射率近似取 1.5, 积分次数为 4, 输出图像大小为 1000pixel×1000pixel; (2) 2D 测量模式下扫描分为 X 轴 3mm, Y 轴 3mm, X、Y 轴向像素点个数都为 700, Z 轴像素点个数为 512, 样品折射率取 1.5, Z 轴方向 5.3 μm/pixel。有效的成像信号取-1~60dB。

4. 共焦拉曼光谱分析技术

激光拉曼测试采用 LabRAM XploRA 便携式激光共焦拉曼显微光谱仪对样品进行测试。本实验采用 532nm 激发波长, 50 倍长焦物镜, 光栅参数为 1800gr/mm。空间分辨率横向好于 1 μm, 纵向好于 2 μm。拉曼频移范围为 70~4000cm⁻¹, 光谱分辨率≤2cm⁻¹, 光谱重复性≤±0.2cm⁻¹。每次测定样品前均应采用单晶 Si 标样对激光拉曼光谱进行校正。本光谱仪在中国古代玻璃和玉器研究中的应用, 体现出了仪器的优良性能^[5]。

(二) 样品信息

所选送 6 件陶器样品的概要信息见表 1。其中, 表 1 中的红色软陶样品(HP14-31)由于强度太低, 无法制样, 未进行烧成温度的测试。

表 1 陶器样品概况

实验编号	原始编号	出土地点	样品描述	年代
HP14-26	10HFPM3: 抚 5	二炮厂	高温釉陶罐残片	东汉晚期
HP14-27	12HLWM7: 抚 4	罗屋村	几何印纹硬陶罐残片	三国
HP14-28	09HYGM3: 抚 6	公务员小区一期	高温釉陶罐残片	三国
HP14-29	13HYGM5: 抚 8	公务员小区二期	高温釉陶罐残片	三国
HP14-30	09HYGM18: 抚 21	公务员小区一期	几何印纹硬陶瓮残片	东汉晚期
HP14-31	12HZLM1: 抚 8	李屋村	红色软陶罐残片	三国

(三) 结果与分析

1. 化学成分分析结果

6 件釉陶样品釉及胎体的化学成分定量分析结果如表 2 所示。

表 2 陶器样品定量分析结果

实验编号	原始编号	测试点	Na ₂ O (wt%)	MgO (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	SiO ₂ (wt%)	P ₂ O ₅ (wt%)	K ₂ O (wt%)	CaO (wt%)	TiO ₂ (wt%)	MnO (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)
HP14-26	10HFPM3: 抚 5	外层釉 1	7.01	2.10	17.86	59.67	n. d.	6.69	2.60	1.61	0.15	2.31
		外层釉 2	7.30	1.91	17.80	59.63	n. d.	6.59	2.72	1.60	0.16	2.18
		胎体	0.84	0.25	22.31	72.16	0.16	0.81	0.02	0.91	n. d.	2.54
HP14-27	12HLWM7: 抚 4	红色表面	1.04	0.68	18.87	63.49	0.02	7.27	0.97	0.71	n. d.	6.95
		胎体	0.84	0.52	23.37	67.56	0.17	0.95	0.08	0.90	n. d.	5.62
HP14-28	09HYGM3: 抚 6	釉	7.04	1.17	15.49	66.31	0.22	6.12	0.12	1.10	0.03	2.39
		胎体	1.08	0.41	16.32	77.34	0.32	1.67	0.10	0.54	n. d.	2.22
HP14-29	13HYGM5: 抚 8	表面	1.06	1.11	25.59	63.55	0.10	2.03	0.17	1.14	n. d.	5.26
		胎体	0.72	1.40	27.17	63.69	0.07	0.82	0.05	0.93	n. d.	5.14
HP14-30	09HYGM18: 抚 21	表面	0.90	1.47	24.82	61.42	0.09	3.70	0.68	0.83	n. d.	6.09
		胎体	0.88	0.87	25.67	65.94	0.13	1.24	0.13	0.95	n. d.	4.20
HP14-31	12HZLM1: 抚 8	胎体	0.84	1.39	25.14	59.76	0.13	1.96	0.11	0.84	n. d.	9.84

在化学组分上, 高温釉陶器中釉和胎体存在差异。以样品 HP14-26 和 HP14-28 为例, 釉中碱金属元素氧化物 (Na_2O 、 K_2O) 和碱土金属元素 (MgO 、 CaO) 的含量明显高于胎体, 同时, 釉中 TiO_2 和 MnO 的含量稍微高于胎体, 而 P_2O_5 的含量则稍微低于胎体。

对于几何印纹硬陶样品, 样品 HP14-27 和 HP14-30, 尽管其表面并非釉层, 但其表层化学成分与胎体同样存在差异。从表 2 可知, 印纹硬陶表层的碱金属元素氧化物中, K_2O 的含量明显高于胎体, Fe_2O_3 的含量也高于胎体, 同时, 碱土金属元素氧化物的含量稍微高于胎体。这与釉和胎体的差别有些类似, 而几何印纹硬陶表层与釉的差别在于其 Na_2O 和 CaO 的含量远低于釉。上述分析表明, 几何印纹硬陶的表层与胎体并非同种物质, 其表层物质可能为在胎体成型之后, 在其表面涂了一层物质, 类似陶衣, 也有可能是在烧制过程中草木灰落至陶器表面形成。本文将在下文对几何印纹硬陶表层物质进行探讨。

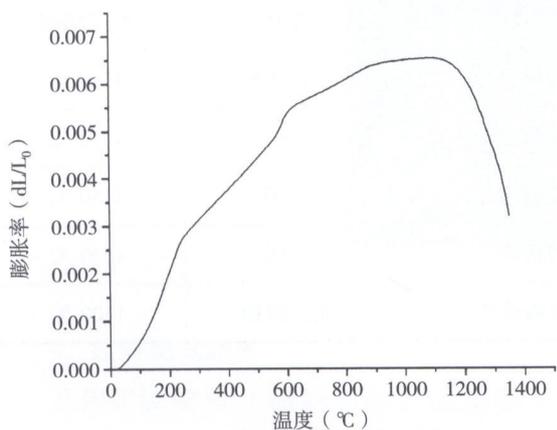
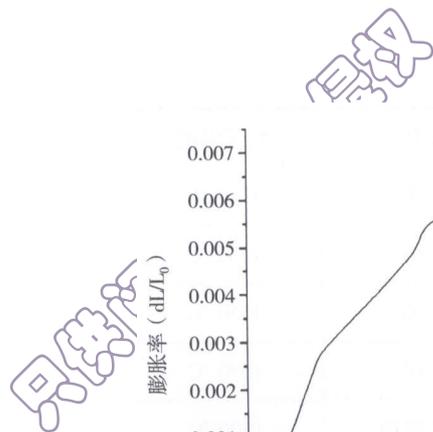
高温釉陶胎体与几何印纹硬陶的胎体在 Al_2O_3 和 SiO_2 的含量上存在一定差异。高温釉陶胎体中 SiO_2 的含量稍微高于几何印纹硬陶, 而 Al_2O_3 的含量则稍微低于几何印纹硬陶。胎体中的其他组分差异并不明显。需要说明的是, 由于测试分析样品数量有限, 上述结论还有待于进一步通过系统测试高温釉陶和几何印纹硬陶样品来验证其正确性。

2. 烧成温度测试结果

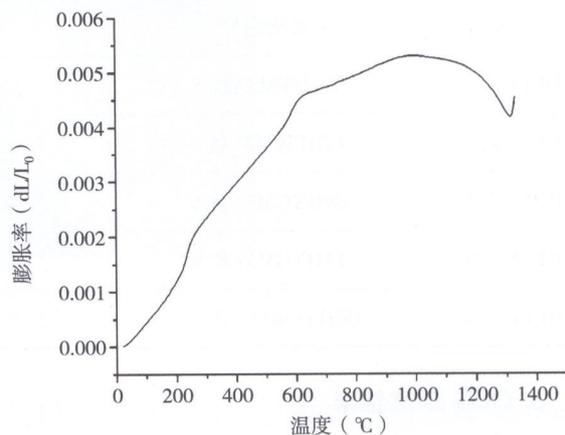
图 5 为所测试 5 件样品的烧成温度测试曲线。具体的烧成温度列于表 3, 测试的误差为 $\pm 20^\circ\text{C}$ 。从表 3 结果可以看出, 所测试的几何印纹硬陶的烧成温度 (约 $1230^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$) 均高于同时期高温釉陶的烧成温度 (约 $1030^\circ\text{C}\sim 1180^\circ\text{C}$)。无论是高温釉陶还是几何印纹硬陶, 从东汉晚期到三国时期的烧成温度都略有下降 (降幅约为 50°C)。

表 3 陶器烧成温度的测试结果

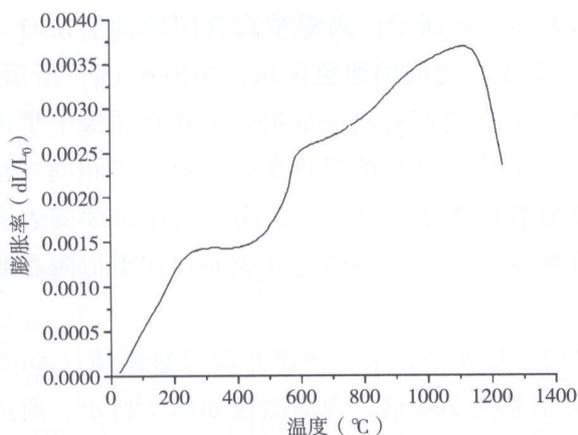
实验编号	原始编号	样品描述	年代	烧成温度
HP14-26	10HFPM3: 扰 5	高温釉陶罐残片	东汉晚期	1180°C
HP14-27	12HLWM7: 扰 4	几何印纹硬陶罐残片	三国	1230°C
HP14-28	09HYGM3: 扰 6	高温釉陶罐残片	三国	1150°C
HP14-29	13HYGM5: 扰 8	高温釉陶罐残片	三国	1030°C
HP14-30	09HYGM18: 扰 21	几何印纹硬陶瓮残片	东汉晚期	1300°C



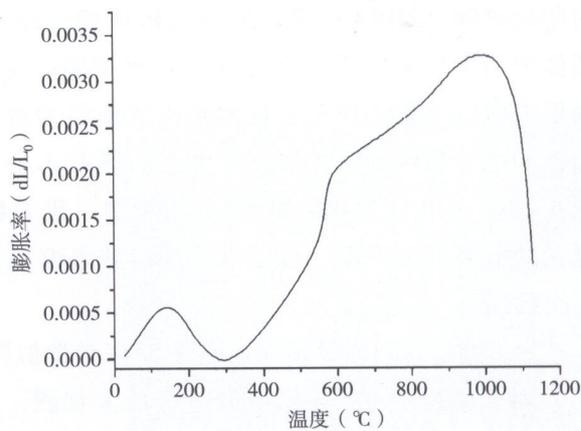
(a) 样品 HP14-26



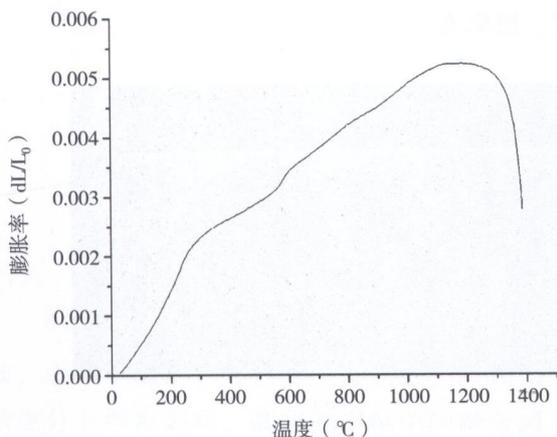
(b) 样品 HP14-27



(c) 样品 HP14-28



(d) 样品 HP14-29



(e) 样品 HP14-30

图5 陶器烧成温度的测试曲线

3. OCT 测试结果

选取典型的高温釉陶和几何印纹硬陶样品,利用 OCT 系统对高温釉陶(HP14-26)和几何印纹硬陶(HP14-27)进行层析成像,成像结果如图 6 所示。高温釉陶表层的釉层在 OCT 图像中为空气釉层界面(亮线)和釉层胎体界面(亮线)之间的黑色区域,如图 6(a)所示。釉层之所以呈现出黑色,主要是由于釉层为玻璃态,不会造成对光的散射,因此在图像中呈现黑色。由于胎体的不光滑,其釉层的厚度不均匀,故而代表釉层的黑色条带宽度亦不相同。在图 6(b)几何印纹硬陶的 OCT 图

像中，代表釉层的黑色条带不存在，说明几何印纹硬陶表层对光的散射极为严重，可以肯定的是其表面不存在釉层，但也不能确定其表面存在类似陶衣的一层物质。

为了确定几何印纹硬陶表面是否存在类似陶衣的一层物质，采用便携式数码显微镜(Anyty 3R)对表层物质与胎体结合处进行放大观测，放大倍率为 200 倍，观测图像如图 7 所示。通过图 7 可知，几何印纹硬陶表层与胎体的显微结构有一定差异。化学成分分析结果也表明，表层物质与胎体的化学成分也存在差异，即硬陶表面可能有一层陶衣。

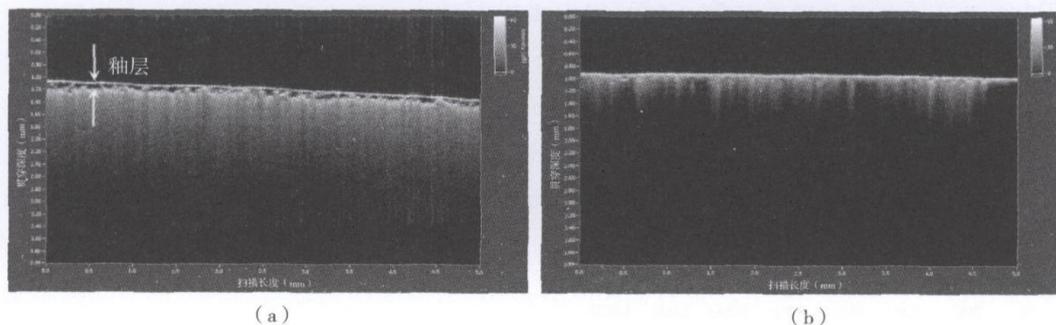


图 6 OCT 图像

(a) 高温釉陶 (HP14-26) (b) 几何印纹硬陶 (HP14-27)

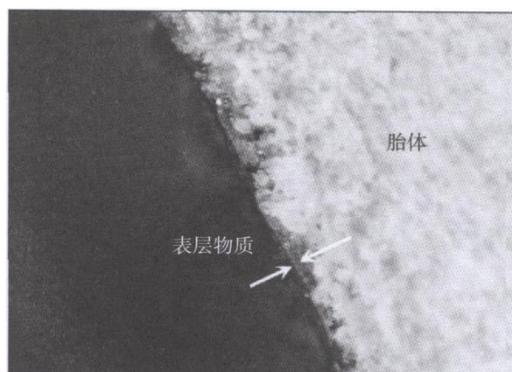


图 7 硬陶 HP14-27 便携式数码显微照片(200 倍)

4. 拉曼测试结果

几何印纹硬陶(HP14-27)表层物质的拉曼图谱如图 8 所示。图 8 中的谱峰 464cm^{-1} 、 205cm^{-1} 为石英的拉曼特征峰， 1080cm^{-1} 为方解石拉曼特征峰，玻璃态包络特征峰并不明显，说明几何印纹硬陶表层以矿物相为主，玻璃相非常少，这与上文根据 OCT 图像得到的结论是一致的。

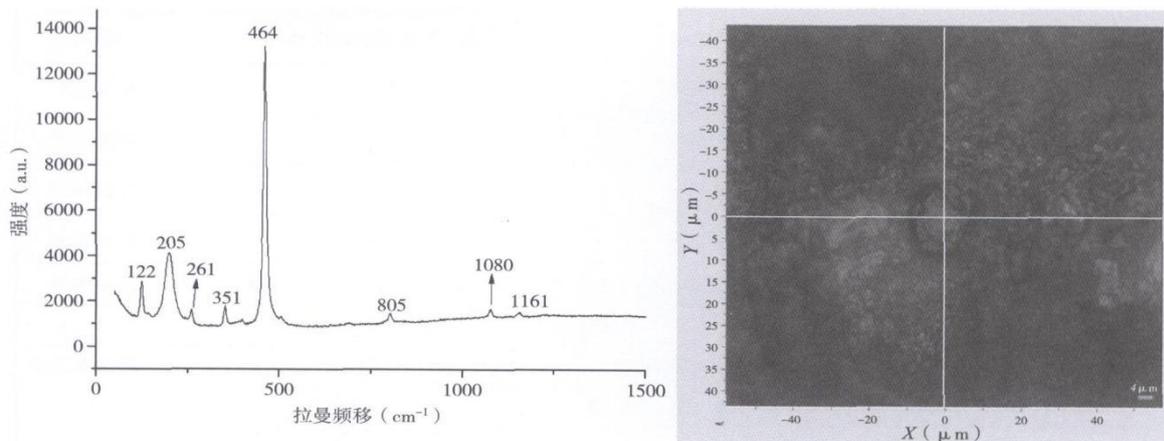


图 8 硬陶 HP14-27 表层颗粒拉曼图谱

(四) 结论

所分析高温釉陶的釉层为采用氧化钠(Na_2O)和氧化钾(K_2O)为主要助熔剂的混合碱釉,而并非采用氧化钙为主要助熔剂的钙釉。高温釉陶的釉与印纹硬陶表层物质与其胎体在化学成分上存在差异。高温釉陶釉中的碱金属元素氧化物(Na_2O 、 K_2O)和碱土金属元素氧化物(MgO 、 CaO)的含量明显高于胎体,而印纹硬陶表层物质中 K_2O 的含量也明显高于胎体。高温釉陶和几何印纹硬陶胎体在 Al_2O_3 和 SiO_2 的含量上存在一定差异。几何印纹硬陶的烧成温度均高于同时期高温釉陶的烧成温度,同时,无论是高温釉陶还是几何印纹硬陶,从东汉晚期到三国时期的烧成温度都略有下降。高温釉陶与几何印纹硬陶的OCT图像差异较大,高倍数数码显微镜图像证实了几何印纹硬陶表层物质与胎体内部有一定差异,拉曼光谱分析结果表明此表层物质并非以玻璃相为主,而是以矿物相为主。造成这种差异的原因是否与烧制过程或制作工艺有关,值得进一步研究。

[1] S. Liu, Q. H. Li, F. X. Gan, P. Zhang, Characterization of some ancient glass vessels fragments found in Xinjiang, China, using a portable energy dispersive XRF spectrometer, X-Ray Spectrom. , 2011, 40, 364-375.

[2] S. Liu, Q. H. Li, F. X. Gan, P. Zhang, J. W. Lankton, Silk Road glass in Xinjiang, China: chemical compositional analysis and interpretation using a high-resolution portable XRF spectrometer, Journal of Archaeological Science, 2012, 39(7), 2128-2142.

[3] 刘松、李青会、董俊卿、干福熹:《宁波市东钱湖郭童岙窑址瓷器样品分析测试报告》,《郭童岙越窑遗址发掘报告》,科学出版社,2013年。

[4] 王昌燧:《科技考古进展》第12~16页,科学出版社,2013年。

[5] Zhao H X, Li Q H, Liu S, Fu X G. Characterization of microcrystals in some ancient glass beads from China by means of confocal Raman microspectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 2013, 44(4): 643-649.

Zhao H X, Li Q H, Liu S, Hu Y Q, Gan F X. Nondestructive analysis of jade artifacts from the Cemetery of the Ying State in Henan Province, China using confocal Raman microspectroscopy and portable X-ray fluorescence spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 2014, 45(2): 173-178.

附录三 合浦两汉晚期汽齿厂 M6a 出土灶材料检测报告

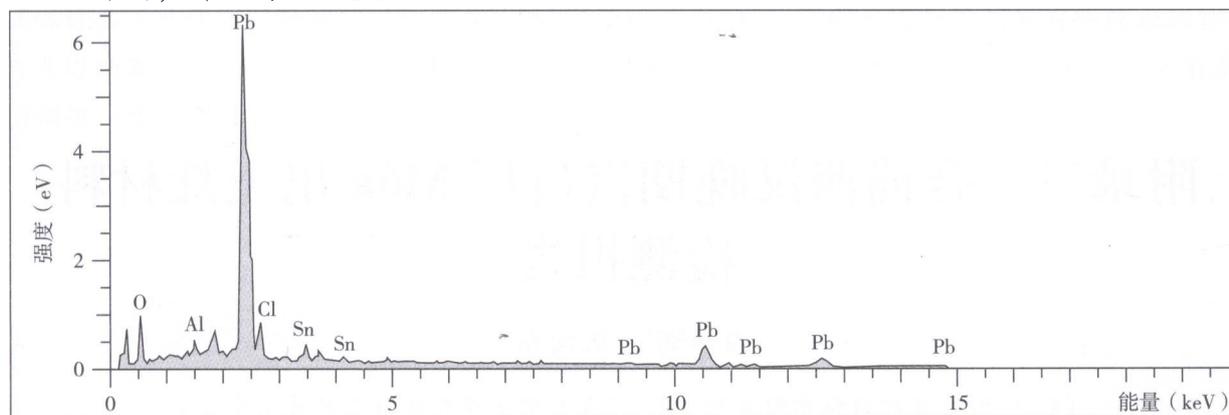
温静娴¹ 阮向东²

(1.广西大学材料科学研究所 2.广西大学物理科学与工程技术学院)

检测编号: 2014-XW-0071

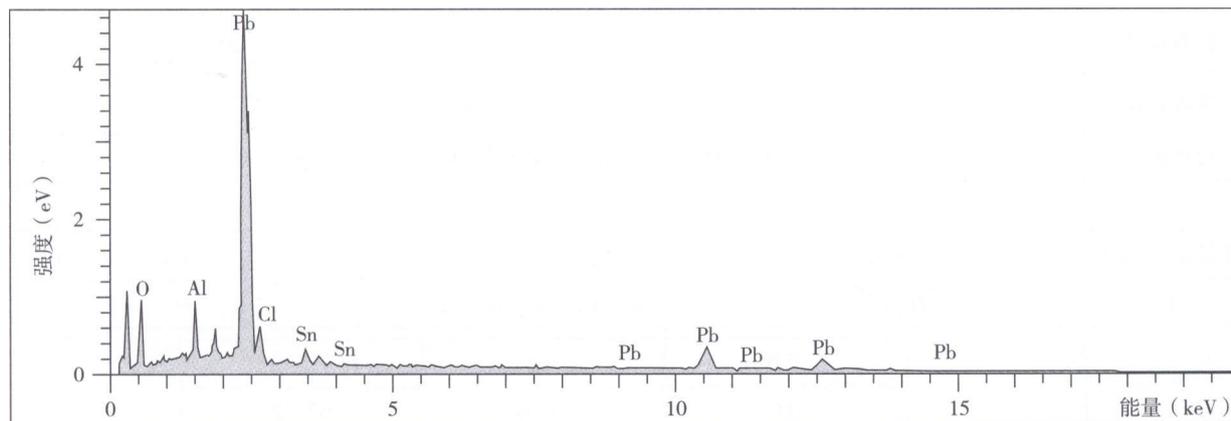
样品名称	灶体	检测类别	委托检验																					
商标		生产单位																						
委托单位	广西文物保护与考古研究所	单位地址																						
样品数量	3份	样品状态	固体块状																					
型号规格		产品等级																						
检测项目	微区成分分析	送样人	阮向东																					
接收日期	2014.7.2	检验日期	2014.7.2																					
检测依据	GB/T 17359-1998 电子探针和扫描电镜 X 射线能谱定量分析通则																							
检测结果																								
样品原始编号	采样位置	检测出的元素	备注																					
1	灶体	氧、铝、氯、锡、铅																						
检验 结 论	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>元素</th> <th>wt%</th> <th>原子百分比</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>14.98</td> <td>62.72</td> </tr> <tr> <td>AL</td> <td>2.14</td> <td>5.20</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>2.46</td> <td>4.67</td> </tr> <tr> <td>Sn</td> <td>5.46</td> <td>3.10</td> </tr> <tr> <td>Pb</td> <td>74.96</td> <td>24.31</td> </tr> <tr> <td>总量</td> <td>100.00</td> <td>100.00</td> </tr> </tbody> </table>			元素	wt%	原子百分比	O	14.98	62.72	AL	2.14	5.20	Cl	2.46	4.67	Sn	5.46	3.10	Pb	74.96	24.31	总量	100.00	100.00
	元素	wt%	原子百分比																					
	O	14.98	62.72																					
	AL	2.14	5.20																					
	Cl	2.46	4.67																					
	Sn	5.46	3.10																					
	Pb	74.96	24.31																					
总量	100.00	100.00																						
备注																								

图表 1、2 为同一样品不同部位的能谱图和元素成分表。检测结果所示元素，为两者的平均值。从检测结果看，样品属铅锡合金。



元素	线类型	wt%	wt% Sigma	原子百分比
O	K 线系	14.32	0.84	62.83
AL	K 线系	0.95	0.17	2.46
CL	K 线系	2.78	0.33	5.49
Sn	L 线系	5.79	0.52	3.42
Pb	M 线系	76.16	0.96	25.80
总量		100.00		100.00

图表 1



元素	线类型	wt%	wt% Sigma	原子百分比
O	K 线系	15.64	0.91	62.62
AL	K 线系	3.34	0.24	7.94
CL	K 线系	2.14	0.34	3.86
Sn	L 线系	5.13	0.55	2.77
Pb	M 线系	73.75	1.02	22.81
总量		100.00		100.00

图表 2