

## 广州出土汉代玻璃制品的无损分析

付 强<sup>1</sup>, 邝桂荣<sup>2</sup>, 吕良波<sup>2</sup>, 莫慧旋<sup>2</sup>, 李青会<sup>1</sup>, 干福熹<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 广州市文物考古研究所, 广州 510030)

**摘 要:** 采用便携式能量色散型 X 射线荧光光谱仪, 对广州出土西汉早期至东汉的 46 件玻璃单色珠、耳珥等器物的化学成分进行了系统分析, 探讨了表面风化对化学成分定量分析的影响。结果表明: 这些汉代玻璃可以划分为  $\text{PbO-BaO-SiO}_2$ 、 $\text{PbO-SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  等成分体系, 其中,  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  玻璃是首次在广州东汉墓中得以发现。依据  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量, 并结合微量元素 Rb 和 Sr 的比例, 对所占比例最高的钾硅酸盐玻璃进行了亚类划分。另外, 对部分样品采用激光 Raman 光谱进行了分析, 检测到了  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{PbSnO}_3$  两种化合物着色剂/乳浊剂。结合考古学研究资料, 推断这些玻璃器来源于中国、南亚、东南亚、西亚等不同地区。

**关键词:** X 射线荧光光谱分析; 激光拉曼光谱分析; 无损分析; 汉代玻璃; 广州

**中图分类号:** TQ17    **文献标志码:** A    **文章编号:** 0454-5648(2013)07-0994-10

**网络出版时间:** 2013-06-28    **10:51:23**    **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20130628.1051.018.html>

## Nondestructive Analysis of the Glass Artifacts of the Han Dynasties Excavated from Guangzhou

FU Qiang<sup>1</sup>, KUANG Guirong<sup>2</sup>, LÜ Liangbo<sup>2</sup>, MO Huixuan<sup>2</sup>, LI Qinghui<sup>1</sup>, GAN Fuxi<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. Guangzhou Institute of Cultural Relics and Archaeology, Guangzhou 510030, China)

**Abstract:** In this paper, the chemical compositions of 46 ancient glass samples such as monochrome beads and ear pendants were analyzed using a portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer. These glass artefacts, which were all unearthed from Guangzhou, Guangdong province, were dated from early Western Han Dynasty to the Eastern Han Dynasty. The effect of surface weathering on the quantitative analysis was discussed. It was found that these glass artefacts of the Han Dynasties could be divided into  $\text{PbO-BaO-SiO}_2$ ,  $\text{PbO-SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  glass systems. Among them, the  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  glasses were first determined in the tombs of the Eastern Han Dynasty. Based on the contents of  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and weight ratio of trace elements Rb to Sr, the potash glasses, which took the greatest ratio of those glasses analyzed, were further classified into some sub-types. In addition, some of the glass samples were analyzed using a laser Raman spectrometer. Crystalline  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{PbSnO}_3$ , which were used as colorants and opacifiers, were identified. Referred to the archaeological research results, these ancient glasses could be considered to be from China, South & Southeast Asia and West Asia.

**Key words:** X-ray fluorescence spectrometry; laser Raman spectroscopy; nondestructive analysis; glass of the Han Dynasties; Guangzhou

在过去的 60 多年中, 考古工作者在广州地区发掘了大量的汉代墓葬, 出土了许多不同种类的玻璃制品, 如: 璧、耳珥、单色珠和蜻蜓眼珠、带钩、碗等, 其中, 各种颜色和形状的单色玻璃珠的数量最多。20 世纪 80 年代后, 对广州出土汉代玻璃的考古学和科技研究逐渐增多, 并取得了一定进展<sup>[1-3]</sup>。但

是, 以往研究采用的技术方法主要为扫描电子显微镜(SEM-EDS)和电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)等有损分析技术, 样品主要来自西汉南越王墓等重要墓葬, 总体数量很少<sup>[4-5]</sup>。

广州是汉代海上丝绸之路的重要港口, 与东南亚、南亚和西亚等地有广泛的贸易往来, 外来玻璃

收稿日期: 2012-12-21。    修订日期: 2013-03-14。

基金项目: 国家自然科学基金(51072206)资助项目; 国家文物局指南针计划(中国古代玻璃的价值挖掘与数据库建设研究)资助项目。

第一作者: 付 强(1989—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李青会(1973—), 男, 研究员。

Received date: 2012-12-21.    Revised date: 2013-03-14.

First author: FU Qiang (1989—), male, Master candidate.

E-mail: fuqiangdream@163.com

Correspondent author: LI Qinghui (1973—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: qinghui@sina.com

器是海上贸易中重要的贸易品之一。汉代,特别是在汉武帝平定南越后,广州同长江流域的湖北、湖南以及黄河流域的河南等地的经济、文化和技术交流也日益增强,也可能从上述地区输入一定数量的玻璃器。系统研究广州汉墓出土的玻璃器,对于明确汉代广州与国内各地区以及海上丝绸之路沿线的东南亚、南亚等地区的早期交流具有重要意义。由于可供取样有损分析的样品数量较少,发展和应用各种无损分析技术对广州出土的汉代玻璃器进行检测分析,就显得尤其重要。另外,国内以往对古代玻璃的着色特征研究多关注过渡金属离子着色,对于化合物呈色的研究则相对缺乏。

利用高性能便携式能量色散型 X 射线荧光光谱仪首次对一批广州出土的汉代玻璃器进行系统分析,并结合激光 Raman 光谱分析对部分样品中的着色化合物进行了确定。综合实验结果和以往相

关研究,对与这批汉代玻璃相关的问题进行了探讨。

## 1 实 验

### 1.1 样 品

研究所用样品均由广州市文物考古研究所提供。样品分别从广州市内的多个汉墓出土,时代从西汉早期至东汉晚期。在进行化学成分分析前,部分透明或半透明样品采用偏光显微镜对其均匀性、气泡、微痕等进行了直接观察。根据样品的宏观特性如硬度、色泽、透明度,以及实验所得的化学成分定量分析结果,剔除了水晶、玛瑙、琥珀等非玻璃样品,共确认玻璃样品 46 件。这些古代玻璃样品主要包括各种单色珠(蓝色、红色、绿色、黄色等)、各式耳珥和少量碎片,样品透明度多为半透明和不透明,概要描述见表 1。部分样品照片见图 1。

表 1 广州出土汉代玻璃的概要描述

Table 1 General description of the Han Dynasties glasses excavated from Guangzhou

Sample No.	Data	Site	Description	Size/cm
GAZ-37-1	Late Western Han Dynasty	Tomb M4:96 in Nantian Road	Opaque green bead	D 0.7, H 0.6
GAZ-37-2	Late Western Han Dynasty	Tomb M4:96 in Nantian Road	Translucent green bead	D 0.7, H 0.6
GAZ-38	Middle Western Han Dynasty	Tomb M14:33 in Bank Sanatorium, Hengfu Road	Brown tubular bead	
GAZ-39-1	Middle Western Han Dynasty	Tomb M21:65 in Bank Sanatorium, Hengfu Road	Opaque red bead	
GAZ-39-3a	Middle Western Han Dynasty	Tomb M21:65 in Bank Sanatorium, Hengfu Road	Opaque green bead	
GAZ-39-3b	Middle Western Han Dynasty	Tomb M21:65 in Bank Sanatorium, Hengfu Road	Opaque green bead	
GAZ-40	Early Western Han Dynasty	Tomb M83:1 in Dongfeng Road	Blue earplug	
GAZ-45	Eastern Han Dynasty	Tomb M2:11 in Gangwei Mound, Xiaoguwei Island, Panyu District	Blue bead	D 0.6
GAZ-46	Eastern Han Dynasty	Tomb M7:2 in Gangwei Mound, Xiaoguwei Island, Panyu District	Deep blue bead	
GAZ-47	Eastern Han Dynasty	Tomb M7:3 in Gangwei Mound, Xiaoguwei Island, Panyu District	Deep blue bead	
GAZ-53	Eastern Han Dynasty	Tomb M9:15 in Gangwei Mound, Xiaoguwei Island, Panyu District	Deep blue bead	L 0.7, D 0.6
GAZ-54	Eastern Han Dynasty	Tomb M9:15 in Gangwei Mound, Xiaoguwei Island, Panyu District	Lake blue bead	D 0.5
GAZ-55	Eastern Han Dynasty	Tomb M9:15 in Gangwei Mound, Xiaoguwei Island, Panyu District	Opaque yellow bead	D 0.5, T 0.4
GAZ-56	Eastern Han Dynasty	Tomb M9:15 in Gangwei Mound, Xiaoguwei Island, Panyu District	Opaque red bead	
GAZ-58	Eastern Han Dynasty	Tomb M12:1 in Qing Mound, Xiaoguwei Island, Panyu District	Light blue ear pendant	L 2, Major D 1.2
GAZ-60	Eastern Han Dynasty	Tomb M12:8 in Qing Mound, Xiaoguwei Island, Panyu District	Translucent colorless bead	L 2.7, W 1.6, T 0.6
GAZ-63	Eastern Han Dynasty	Tomb M7:12 in Dajiang Mountain, Xiaoguwei Island, Panyu District	Deep blue ear pendant	L 1.3, Major D 1.3
GAZ-64	Eastern Han Dynasty	Tomb M4:22 in Beiting Mulberry Field, Xiaoguwei Island, Panyu District	Deep blue bead	D 0.2

续表

Sample No.	Data	Site	Description	Size/cm
GAZ-65	Eastern Han Dynasty	Tomb M1:7 in Liangzuo Mountain, Guanzhou Island	Light blue bead	D 0.35
GAZ-66	Eastern Han Dynasty	Tomb M1:7 in Liangzuo Mountain, Guanzhou Island	Light blue hexagonal dipyramidal bead	Edge L 0.55, D 0.8
GAZ-67	Eastern Han Dynasty	Tomb M1:7 in Liangzuo Mountain, Guanzhou Island	Light blue prismatic bead	H 1.3, D 1.1
GAZ-69	Eastern Han Dynasty	Tomb M1:7 in Liangzuo Mountain, Guanzhou Island	Opaque deep red bead	D 0.75, H 0.5
GAZ-71	Eastern Han Dynasty	Tomb M1:7 in Liangzuo Mountain, Guanzhou Island	Opaque deep red bead	D 0.2
GAZ-cp	Eastern Han Dynasty	Liangzuo Mountain, Guanzhou Island	Deep blue fragment	
GAZ-72	Eastern Han Dynasty	Tomb M1:7 in Liangzuo Mountain, Guanzhou Island	Deep blue hexagonal prismatical tube	L 1.5, D 0.6
GAZ-73	Eastern Han Dynasty	Tomb M1:7 in Liangzuo Mountain, Guanzhou Island	Deep blue hexagonal dipyramidal bead	Edge L 0.6, D 0.9
GAZ-78	Eastern Han Dynasty	Tomb M2:21 in Liangbian Mound, Guanzhou Island	Deep blue bead	D 0.5
GAZ-79	Eastern Han Dynasty	Tomb M2:21 in Liangbian Mound, Guanzhou Island	Deep blue fragment	
GAZ-80	Eastern Han Dynasty	Tomb M5:23 in Liangbian Mound, Guanzhou Island	Translucent light green fragment	
GAZ-81	Eastern Han Dynasty	Tomb M5:23 in Liangbian Mound, Guanzhou Island	Translucent colorless fragment	
GAZ-82	Eastern Han Dynasty	Tomb M5:23 in Liangbian Mound, Guanzhou Island	Deep blue bead	
GAZ-84	Eastern Han Dynasty	Tomb M6:16 in Liangbian Mound, Guanzhou Island	Opaque yellow bead	D 0.5
GAZ-85	Eastern Han Dynasty	Tomb M6:16 in Liangbian Mound, Guanzhou Island	Deep green bead	D 0.4
GAZ-86	Eastern Han Dynasty	Tomb M6:16 in Liangbian Mound, Guanzhou Island	Opaque red bead	D 0.55
GAZ-87a	Eastern Han Dynasty	Tomb M6:16 in Liangbian Mound, Guanzhou Island	Blue bead	D 0.7, H 0.4
GAZ-87b	Eastern Han Dynasty	Tomb M6:16 in Liangbian Mound, Guanzhou Island	Blue bead	D 0.7, H 0.4
GAZ-88a	Eastern Han Dynasty	Tomb M6:16 in Liangbian Mound, Guanzhou Island	Translucent greenish blue bead	D 0.6
GAZ-88b	Eastern Han Dynasty	Tomb M6:16 in Liangbian Mound, Guanzhou Island	Translucent greenish blue bead	D 0.6
GAZ-91	Eastern Han Dynasty	Tomb M7:49 in Dahuo Mound, Guanzhou Island	Translucent colorless fragment	D 0.8, H 0.8
GAZ-92	Eastern Han Dynasty	Tomb M7:49 in Dahuo Mound, Guanzhou Island	Blue bead	L 1.7, W 1.4, T 0.7
GAZ-95	Eastern Han Dynasty	Tomb M2:3 in Gang Ting Ridge, Guanzhou Island	Deep blue ear pendant	D 1.2, H 1.1
GAZ-101	Eastern Han Dynasty	Tomb M2:6 in Huaguo Mountain, Guanzhou Island	Deep blue bead	D 0.3
GAZ-102	Eastern Han Dynasty	Tomb M2:6 in Huaguo Mountain, Guanzhou Island	Light green bead	L 1.3, T 0.1
GAZ-107	Eastern Han Dynasty	Tomb M8:8 in Huaguo Mountain, Guanzhou Island	Deep blue ear pendant	L 1.4, Major D 1.3
GAZ-108	Eastern Han Dynasty	Tomb M8:8 in Huaguo Mountain, Guanzhou Island	Opaque yellow polyhedron	D 0.7, H 0.5
GAZ-111	Eastern Han Dynasty	Tomb M8:8 in Huaguo Mountain, Guanzhou Island	Deep blue fragment	

Note: D—Diameter; H—Height; L—Length; W—Width; T—Thickness.

## 1.2 方 法

化学成分分析采用从日本 OURSTEX Co., Ltd. 公司引进的高性能便携式能量色散 X 射线荧光光谱分析仪(*p*XRF), 仪器型号为 OURSTEX 100FA。设备采用金属钯(Pd)作为 X 射线源, X 射线管的激发电压最高可达 40 kV, 最大功率为 50 W, 辐照到样品表面的 X 射线焦斑直径约为 2.5 mm。测量时有 3 种测量模式可供选择, 分别是直接模式(direct mode)、单色模式(monochromatic mode)和过滤模式(filter mode), 一般为 3 种模式逐次测量。单色模式通过环形石墨晶体(0002)面获得 Pd-K $\alpha$  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(包括直接模式

和过滤模式)可同时分析样品中的轻、重元素。X 射线荧光探测器为新型硅漂移探测器(SDD), 能谱分辨率为 145 eV (Mn K $\alpha$  线)有效探测面积约 5 mm<sup>2</sup>, 探测器通过 Peltier effect 效应电制冷装置保持在 -28 ℃。

为准确探测样品中的轻元素 Na、Mg, 此次分析采用的是低真空环境探测器, 窗口材料为 MOXTEC AP3.3 有机薄膜, 样品腔的压强低于 1 kPa。设备配备有 CCD 成像系统, 可以直接观察到需要检测部位的形貌特征。研究采用的定量方法为工作曲线校正法。采用与研究对象相似的标准参照样品, 制作了不同的定量分析工作曲线, 能够对古代玻璃中的几个常见体系, 如铅钡和铅硅酸盐玻璃、钾硅

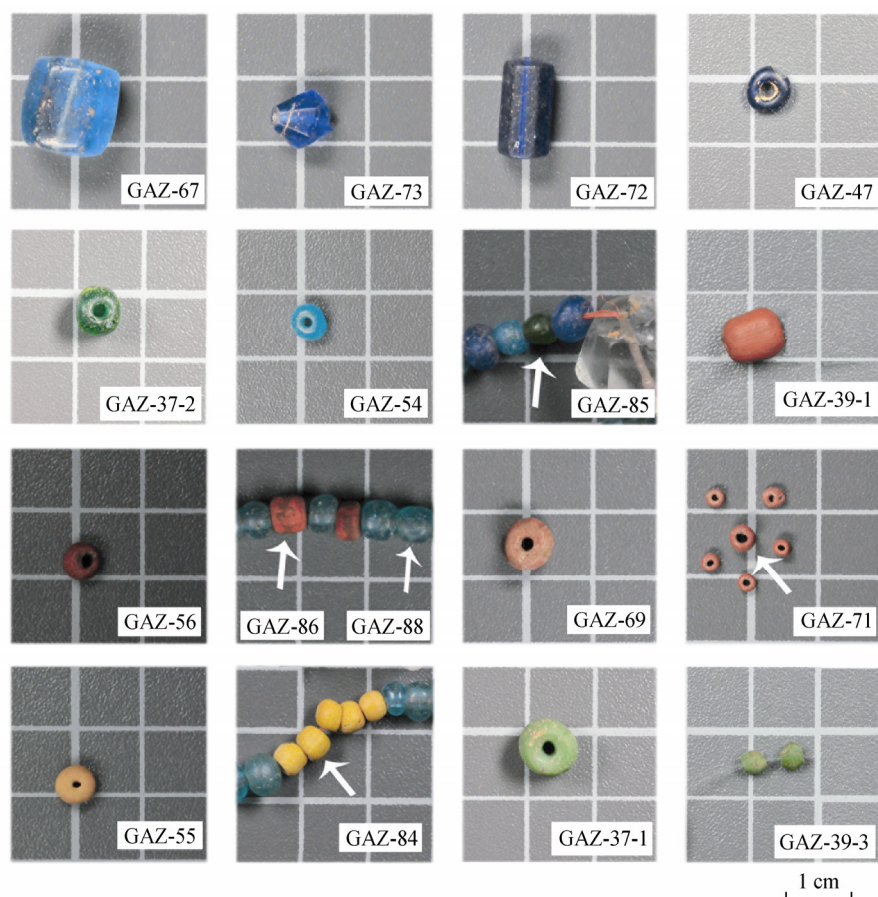


图 1 部分各色玻璃珠的照片

Fig. 1 Photographs of some glass beads with versatile colors

酸盐玻璃、钠钙硅酸盐玻璃, 的主量、次量和部分微量元素进行定量分析。关于仪器性能、定量方法实际应用等更多信息, 参见文献[6-7]。

Raman 光谱分析采用英国 Renishaw 公司所产的 Renishaw inVia 型 Raman 光谱仪。设备配备有 785 nm 和 488 nm 两个激光光源。实验选用激发波长为 488 nm (氙离子激光器), 物镜的倍率为 50×或 20×。到达样品表面的光束面积为  $1 \mu\text{m}^2$  左右, 功率约为 4 mW, 扫描时间为 10 s。测试样品前, 以单晶硅的  $520.5 \text{ cm}^{-1}$  为参照对 Raman 谱峰的位置进行了校准。

为减少样品表面弯曲度及明显杂质对实验结果的影响, 测量前先待测样品表面进行清洁处理, 并选取样品平整和风化较弱的表面进行测量。此外, 对于样品 GAZ-37-2、GAZ-cp、GAZ-79、GAZ-81, 采用表面有金刚石薄膜的小型工具去除了一定厚度的表面风化层, 并将处理前后的分析结果进行了比较。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面风化对钾玻璃定量分析的影响

古代玻璃在埋藏过程中都会发生不同程度的风

化, 并导致玻璃表面与内部在结构、化学组成上发生明显变化。此次研究选取了 4 件钾玻璃样品用于比较分析, 具体分析结果列于表 2。

从表 2 可以看出, 研磨处理前后样品的主要化学成分存在明显变化。由于表面风化的影响, 4 件钾硅酸盐玻璃的风化表面中仅含有少量的助熔剂  $\text{K}_2\text{O}$  (1.46%~3.92%); 3 件样品(GAZ-cp、GAZ-79、GAZ-81)中  $\text{SiO}_2$  (87.39%~91.73%)明显富集。经过研磨处理后, 除 GAZ-37-2 外, 其余钾硅酸盐玻璃中的  $\text{K}_2\text{O}$  (11.39%~13.76%)增加了约 10%。另外, 风化也引起了钾硅酸盐玻璃表面中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同程度的增加, 风化较严重的 GAZ-37-2 中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增加了约 4%。在采用外束质子激发 X 射线荧光分析技术 (PIXE)和 ICP-AES 技术, 对广西合浦出土的汉代钾硅酸盐玻璃进行比较分析时, 风化层中  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  也反映了同样的变化趋势<sup>[8]</sup>。

同时, 从表 2 可以看出, 样品中的 CaO 以及微量元素 Sr、Rb 的含量在表面处理前后变化不明显, 说明风化作用对钾玻璃中这些元素的定量分析影响较小。

表 2 广州汉代玻璃内部和风化表面化学成分的比较分析

Sample No.		SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	BaO	PbO	CuO	SnO <sub>2</sub>	Co	Sr	Rb	Cr
GAZ-37-2	Abraded	83.69	0.91	1.44	4.17	0.86	3.93	0.81	0.33	0.88	0.11	0.12	(271)	4.18	(114)	—	(13)	(385)	(67)
	Weathered	80.59	1.48	1.37	1.87	1.01	8.01	1.00	0.34	1.01	0.13	0.04	(253)	4.67	(97)	—	(16)	(352)	(138)
GAZ-cp	Abraded	79.72	0.76	1.76	12.86	0.68	2.42	1.79	1.92	0.46	0.22	0.05	(73)	(297)	—	(694)	(42)	(228)	—
	Weathered	87.39	1.34	1.79	3.92	0.91	2.47	2.18	1.67	—	0.18	0.08	(102)	(199)	(7)	(788)	(36)	(212)	(92)
GAZ-79	Abraded	81.41	0.82	1.40	11.39	0.53	2.66	1.21	2.08	0.91	0.23	0.19	(72)	0.57	—	(398)	(96)	(91)	—
	Weathered	89.91	1.39	1.31	1.46	0.71	2.80	1.68	2.23	0.86	0.21	0.15	(50)	0.74	—	(563)	(69)	(72)	—
GAZ-81	Abraded	80.24	0.62	2.27	13.76	0.67	2.02	0.42	0.05	1.20	0.08	0.11	(43)	—	(20)	—	(9)	(72)	(58)
	Weathered	91.73	0.85	2.24	1.65	0.87	2.03	0.62	0.05	1.13	0.01	0.01	(17)	(33)	—	—	(11)	(75)	(121)

“—” indicates Not found. Values given in “( )” indicates the unit of  $\mu\text{g/g}$ .

## 2.2 样品的成分体系

表 3 为 46 件玻璃样品自然表面的化学成分测试结果。依据所使用的主要助熔剂( $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO}$  等)确定的成分体系有:  $\text{PbO}$ – $\text{BaO}$ – $\text{SiO}_2$ (铅钡玻璃)、 $\text{PbO}$ – $\text{SiO}_2$ (铅玻璃)、 $\text{K}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$ (钾玻璃)和  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{CaO}$ – $\text{SiO}_2$ (钠钙玻璃)。由于  $p\text{XRF}$  所用硅漂移探测器的能谱分辨率为 145 eV ( $\text{Mn K}\alpha$ ), 无法完全区分  $\text{Ba L}\alpha$  (4.466 keV) 和  $\text{Ti K}\alpha$  (4.509 keV) 线, 对铅钡玻璃中的  $\text{TiO}_2$  未进行定量。

根据表 3 结果以及与表 2 结果的比较分析, 确定样品中有 31 件玻璃珠是以  $\text{K}_2\text{O}$  为主要助熔剂的钾玻璃, 约占样品总量的 67%。由于风化程度的不同, 这些样品表面中  $\text{K}_2\text{O}$  含量呈现较大变化。风化较弱的样品, 如 GAZ-39-1、GAZ-45、GAZ-46、GAZ-47、GAZ-54、GAZ-56、GAZ-65、GAZ-72、GAZ-82、GAZ-85、GAZ-102 等, 其中的  $\text{K}_2\text{O}$  含量在 7%~15% 之间。中等风化样品, 如 GAZ-73、GAZ-86、GAZ-87a、GAZ-101, 其中的  $\text{K}_2\text{O}$  含量在 4%~6% 之间。而风化严重样品与表 2 中未进行表面处理的样品相似,  $\text{K}_2\text{O}$  含量低于 4%。

根据钾玻璃中  $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的浓度, 以往研究将亚洲各地发现的古代钾玻璃进一步划分为中等钙铝(m-K-Ca-Al)、低钙(m-K-Al)和低铝(m-K-Ca) 3 个亚类, m 表示样品中的  $\text{K}_2\text{O}$  来自富钾矿物<sup>[9-10]</sup>。这 3 个亚类钾玻璃均以  $\text{K}_2\text{O}$  作为助熔剂, 但  $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量有一定区别。研究发现不同亚类钾玻璃中微量元素 Rb、Sr 的含量和比例也显示出不同的特征。图 2 显示了广州出土汉代钾玻璃中的  $\text{CaO}$  含量以及相应的 Rb/Sr 摩尔比。图 2a 和图 2b 中标注的数据点分别对应样品的编号和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量。部分样品中未检测到 Sr 元素, Rb/Sr 摩尔比标注为无限大( $\infty$ )。从图 2 看出, 所分析样品可以明显划分为 2 个亚类。在区域 I 中样品的 Rb/Sr 摩尔比大于 10,

Rb 的含量在  $(157\sim425)\times10^{-6}$  之间, Sr 的含量低于  $20\times10^{-6}$ ,  $\text{CaO}$  多低于 1%; 除样品 GAZ-101 和 GAZ-46 外, 样品中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量基本在 3.5% 以上,  $\text{CaO}$  含量低于 1.5%。区域 I 中的样品称为高铷铯比例 m-K-Al 亚类钾玻璃。区域 II 中样品的  $\text{CaO}$  含量多在 1%~2.5%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量集中在 2%~4% 之间; Rb/Sr 摩尔比小于 10, Sr 含量在  $(20\sim100)\times10^{-6}$  之间, 除椭圆形区域内的样品和 GAZ-102 外, Rb 含量多低于  $150\times10^{-6}$ 。不包括椭圆形区域内的 3 件样品, 区域 II 中的样品可称为低铷铯比例 m-K-Ca-Al 亚类钾玻璃。

图 2 中椭圆形区域内的 3 件样品 GAZ-39-1、GAZ-56 和 GAZ-86, 均为红色玻璃珠, 其  $\text{MgO}$  含量在 2.09%~2.48%, 而其余钾玻璃样品中极少有  $\text{MgO}$  超过 1%。以往研究认为中国古代钾玻璃中钾的来源主要有硝石和草木灰<sup>[4,9,11]</sup>。硝石主要是较纯的  $\text{KNO}_3$ , 而草木灰中  $\text{MgO}$  含量多达 3%~7%, 并含有较高的  $\text{CaO}$ <sup>[12]</sup>。目前认为这 3 件红色钾玻璃珠采用了植物灰作为部分助熔剂。

铅钡玻璃有 5 件, 包括 1 件耳塞(GAZ-40)和 4 件耳珰, 样品的照片和编号见图 3。其中的  $\text{PbO}$  的含量在 30%~45% 之间,  $\text{BaO}$  含量在 6% 左右。2 件铅玻璃 GAZ-38 和 GAZ-108 中  $\text{PbO}$  含量分别为 30.12% 和 23.38%, 从  $p\text{XRF}$  定性分析图谱中未发现  $\text{BaO}$  的存在。钠钙玻璃有 3 件, 分别为 GAZ-64、GAZ-69 和 GAZ-71, 其中的  $\text{Na}_2\text{O}$  含量分别为 9.35%、5.81% 和 7.52%。这是首次在广州东汉墓中发现钠钙玻璃。而古代钠钙玻璃中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量一般在 12%~18% 之间, 这 3 件样品中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量偏低与表面风化引起的助熔剂流失有关。

除上述 4 种玻璃体系外, 本研究分析的样品中还有 5 件含有较高的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$  和  $\text{SnO}_2$ , 但助熔剂  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  都较低的样品。这 5 件样品包括 3



表 3 广州出土的玻璃样品化学成分分析结果  
Table 3 Chemical composition of ancient glasses excavated from guangzhou

w/%

Sample No.	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	BaO	PbO	CuO*	SnO <sub>2</sub>	Sb	Co	Sr	Rb	Cr	Type
GAZ-37-1	65.47	1.73	0.46	1.62	1.46	14.60	2.51	0.03	—	0.36	—	9.43	1.88	0.84	—	—	—	(12)	(16)	Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
GAZ-37-2	80.59	1.48	1.37	1.87	1.01	8.01	1.00	0.34	1.01	0.13	0.04	(253)	4.67	(97)	—	—	(16)	(352)	(138)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-38	46.94	0.54	0.41	1.56	1.89	13.45	2.84	0.03	0.85	0.37	0.01	30.12	2.25	(207)	(2780)	—	—	—	(77)	PbO-SiO <sub>2</sub>
GAZ-39-1	66.28	1.00	3.34	14.98	2.48	5.90	1.28	0.38	1.13	0.22	0.07	0.80	3.48	0.46	—	—	(48)	(244)	(38)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-39-3a	70.12	1.44	0.23	2.84	0.94	4.75	1.04	0.03	—	—	0.01	15.10	2.11	1.44	—	—	—	—	(55)	Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
GAZ-39-3b	70.13	1.48	0.48	4.06	0.71	3.90	0.94	0.03	—	—	—	14.59	2.32	1.40	—	—	—	(20)	(28)	Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
GAZ-40	42.52	2.34	0.21	—	0.38	1.40	0.16	—	—	—	9.65	43.22	(371)	0.12	(14)	(176)	(219)	—	(500)	PbO-BaO-SiO <sub>2</sub>
GAZ-45	76.08	0.81	1.39	12.00	0.92	5.12	1.76	0.95	—	0.19	0.13	1.52	(800)	0.40	—	(601)	(13)	(184)	(13)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-46	85.41	1.30	0.87	7.52	1.20	1.73	1.96	1.13	—	0.06	0.03	(40)	(61)	—	—	(513)	—	(59)	—	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-47	76.54	0.90	1.89	12.33	0.91	4.95	2.48	1.86	0.11	0.25	0.25	(17)	(162)	—	—	(886)	(49)	(103)	—	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-53	87.75	0.89	0.04	3.83	0.83	5.80	0.86	0.73	0.78	0.23	0.06	(57)	(203)	(17)	(33)	(307)	—	(167)	—	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-54	78.05	0.83	0.89	11.16	0.72	6.06	0.82	—	0.75	0.20	0.08	0.20	1.16	0.11	—	—	—	(226)	—	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-55	63.37	0.91	1.20	4.65	0.46	9.45	1.54	—	—	0.05	—	15.75	(118)	2.67	—	—	—	—	(43)	Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
GAZ-56	71.66	0.62	2.80	11.65	2.35	5.05	1.37	0.38	0.84	0.17	0.06	(692)	4.01	0.48	—	—	(33)	(226)	(83)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-58	52.29	1.20	0.19	0.03	0.01	4.55	0.12	—	—	—	5.67	35.44	0.37	0.13	—	(37)	(73)	—	(297)	PbO-BaO-SiO <sub>2</sub>
GAZ-60	89.86	1.08	2.29	1.91	0.82	3.48	0.55	0.08	1.69	0.03	0.22	(23)	(26)	—	—	—	(81)	(109)	(138)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-63	46.43	3.05	1.72	—	0.99	4.04	0.60	0.20	—	—	6.38	36.78	(103)	(129)	—	(224)	(45)	—	(317)	PbO-BaO-SiO <sub>2</sub>
GAZ-64	75.24	9.35	2.52	0.68	1.09	8.09	3.04	1.44	—	0.21	0.15	(283)	(204)	—	—	(715)	(284)	—	(45)	Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub>
GAZ-65	81.62	1.57	1.52	11.67	0.50	1.63	1.31	0.88	0.58	0.06	0.25	0.18	(70)	(16)	—	(347)	(28)	(270)	—	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-66	92.00	0.90	0.89	2.14	0.88	2.64	0.56	0.13	1.14	0.00	0.18	(502)	(17)	(43)	(19)	(173)	(52)	(117)	(85)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-67	90.91	0.75	0.87	2.52	0.71	3.54	0.71	0.14	1.54	0.04	0.20	(203)	(57)	(42)	(37)	(231)	(41)	(143)	(47)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-69	69.91	5.81	6.19	3.54	1.19	6.98	2.36	0.19	—	0.21	0.01	0.34	3.69	—	—	—	(265)	(43)	(77)	Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub>
GAZ-71	76.01	7.52	4.68	3.44	1.63	1.68	1.76	0.12	—	0.12	0.11	(932)	3.29	(33)	—	—	(136)	(26)	(50)	Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub>
GAZ-cp	87.39	1.34	1.79	3.92	0.91	2.47	2.18	1.67	—	0.18	0.08	(102)	(199)	—	—	(788)	(36)	(212)	(92)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-72	78.62	1.08	2.44	10.59	1.05	4.68	1.54	1.17	0.79	0.21	0.24	(74)	(199)	(21)	—	(639)	(87)	(104)	(15)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-73	86.51	0.93	1.16	5.44	0.91	3.98	1.08	0.53	1.59	0.13	0.19	(106)	(119)	(25)	—	(362)	(55)	(134)	(56)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-78	91.16	0.99	1.00	1.17	0.92	2.58	1.57	1.84	0.46	0.15	0.24	(70)	0.62	—	—	(402)	(83)	(73)	(55)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-79	89.91	1.39	1.31	1.46	0.71	2.80	1.68	2.23	0.86	0.21	0.15	(50)	0.74	—	(11)	(563)	(69)	(72)	—	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-80	89.54	0.89	—	0.77	0.70	4.10	0.61	0.11	0.98	0.10	0.06	(159)	3.40	(286)	—	—	—	(170)	(58)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-81	91.73	0.85	2.24	1.65	0.87	2.03	0.62	0.05	1.13	0.01	0.01	(17)	(33)	—	—	—	(11)	(75)	(121)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-82	78.07	0.76	1.16	11.82	0.98	5.89	1.32	0.65	0.54	0.37	0.16	(176)	(690)	(25)	(12)	(362)	(22)	(421)	—	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-84	73.12	1.09	0.55	1.90	0.33	3.49	0.81	—	—	—	—	15.89	(108)	2.83	—	—	—	(16)	(46)	Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
GAZ-85	75.07	1.24	1.00	11.25	0.89	4.94	2.67	0.02	0.03	0.12	0.04	(351)	2.62	0.32	(25)	—	—	(194)	(25)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-86	75.21	0.95	2.47	5.93	2.09	5.85	1.75	0.40	0.48	0.16	0.17	(784)	5.11	0.64	—	—	(30)	(262)	(52)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-87a	84.12	0.87	0.17	5.90	0.67	7.30	0.97	0.63	0.50	0.25	0.28	(75)	(420)	(46)	(11)	(324)	—	(198)	(35)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-87b	79.49	1.22	0.50	10.28	0.68	6.75	1.10	0.65	0.58	0.26	0.26	(37)	(260)	(48)	(34)	(326)	—	(157)	—	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-88a	81.16	0.98	0.34	8.36	0.80	5.15	0.41	0.06	0.38	0.17	0.03	(941)	2.79	(297)	—	—	—	(400)	(30)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-88b	79.38	1.43	0.47	9.96	0.60	5.10	0.38	0.06	0.49	0.17	0.08	(1018)	2.68	(352)	(24)	—	—	(425)	(29)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-91	90.82	0.91	0.97	2.08	0.94	3.51	0.77	0.03	1.14	—	0.13	(27)	(37)	(37)	(10)	—	(68)	(145)	(137)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-92	91.73	0.79	1.27	1.62	0.72	2.85	0.85	0.16	1.53	0.05	0.17	(46)	(64)	(31)	—	(198)	(77)	(151)	(110)	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-95	53.25	3.36	1.60	—	1.01	1.94	0.45	0.32	—	—	8.26	30.13	(278)	(99)	—	(148)	(69)	—	(221)	PbO-BaO-SiO <sub>2</sub>
GAZ-101	89.81	1.78	0.24	4.98	1.15	0.56	1.46	0.81	—	0.03	0.13	(59)	(77)	(11)	—	(308)	—	(53)	—	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-102	73.55	1.40	1.09	12.46	1.54	6.99	2.89	0.04	—	0.43	0.06	(25)	(292)	(12)	—	—	(49)	(253)	—	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
GAZ-107	45.98	4.45	1.07	—	0.93	—	0.14	0.11	—	—	5.90	41.54	(216)	(166)	—	(164)	(49)	—	(381)	PbO-BaO-SiO <sub>2</sub>
GAZ-108	70.69	1.00	—	—	0.86	3.43	0.65	—	—	—	—	23.38	(558)	(89)	—	—	—	—	(116)	PbO-SiO <sub>2</sub>
GAZ-111	92.32	0.89	0.43	1.05	1.07	1.88	2.36	1.66	—	0.21	0.13	(72)	(147)	—	—	(681)	(16)	(60)	—	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>

“—” indicates Not found; Values given in “( )” indicates the unit of  $\mu\text{g/g}$ ; \* For some red samples the copper may exist as  $\text{Cu}^+$ . Also for some samples the ion may exist as  $\text{Fe}^{2+}$ .

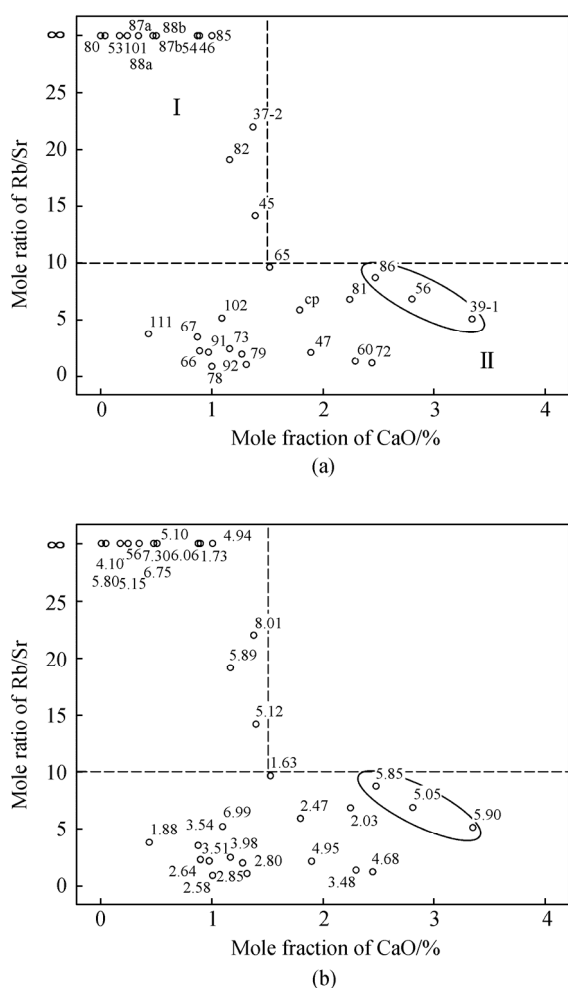


图2 广州出土钾玻璃 Rb/Sr 比值和 CaO 浓度  
Fig. 2 Mole ratio of Rb/Sr and contents of CaO for the potash glasses from Guangzhou  
The values marked in (a) and (b) represent the numbers of the samples and contents of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectively.

件绿色玻璃珠(GAZ-37-1、GAZ-39-3a、GAZ-39-3b)和 2 件黄色玻璃珠(GAZ-55、GAZ-84)。这 5 件样品中微量元素 Rb 的含量最高为  $20 \times 10^{-6}$ , 远低于所检测到的钾玻璃中 Rb 的含量。根据下文对这 5 件样品着色特征的分析, 我们认为  $\text{PbO}$  和  $\text{SnO}_2$  是以晶态的  $\text{PbSnO}_3$  (用作着色剂和乳浊剂) 形式存在,  $\text{PbO}$  并非是作为助熔剂引入。在南亚的印度、斯里兰卡以及东南亚地区发现有助熔剂来自于矿物的钠铝硅酸盐玻璃( $\text{m-Na-Al}$ )<sup>[13]</sup>, 时间在公元前 4 世纪至公元 10 世纪, 其  $\text{Na}_2\text{O}$  含量在 10% 左右,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量较高(7%~11%),  $\text{MgO}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  低于 1.5%, 并且与本研究上述 5 件玻璃具有相似着色特征。本研究认为这 5 件样品可能属于  $\text{m-Na-Al}$  玻璃。

### 2.3 样品的着色

从化学成分分析结果看, 所分析的样品绝大部分是由过渡金属离子呈色的。大量蓝色色调的样品中均检测到不同含量的 Co 元素。样品 GAZ-67、GAZ-73、GAZ-72、GAZ-47 中 Co 元素的浓度分别为  $231 \times 10^{-6}$ 、 $362 \times 10^{-6}$ 、 $639 \times 10^{-6}$  和  $886 \times 10^{-6}$ , 随着 Co 浓度的增加玻璃的蓝色加深。Co 在玻璃中通常以稳定的  $\text{Co}^{2+}$  存在, 少量的  $\text{Co}^{2+}$  便可以使玻璃呈现蓝色。图 4 为所检测样品中 Co 元素和 MnO 浓度关系。从图 4 可以看出, 除样品 GAZ-78 和 GAZ-79 外, 其它样品 Co 元素和 MnO 浓度有明显的线性关系。中国古代主要使用了 2 类含钴青料: 一类是从西域引进的辉砷钴矿( $\text{CoAsS}$ )或砷钴矿( $\text{CoAs}_2$ ); 另一类是我国自产的钴土矿, 其中含有大量的  $\text{MnO}$ <sup>[14]</sup>。据此判断所分析的蓝色玻璃中 Co 料来自 MnO 含量

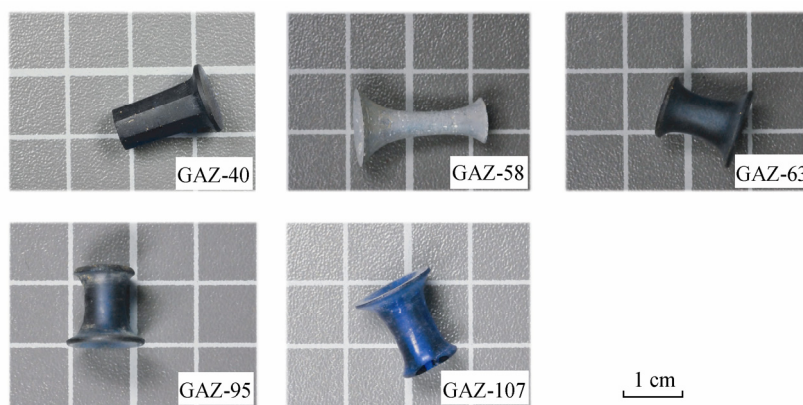


图3 铅钡玻璃样品的照片和编号  
Fig. 3 Photographs and numbers of the  $\text{PbO-BaO-SiO}_2$  glass artifacts

较高的钴土矿。

GAZ-37-2、GAZ-54、GAZ-85、GAZ-88a、GAZ-88b 等蓝绿或绿色色调样品中  $\text{CuO}$  含量在 1.16%~

4.67%, 铁的含量在 0.38%~2.67%, 其色调主要由  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  所引起。 $\text{Cu}^{2+}$  着色玻璃主波长处于 486~492 nm, 颜色表现上偏绿色色调, 而  $\text{Co}^{2+}$  主波长稳

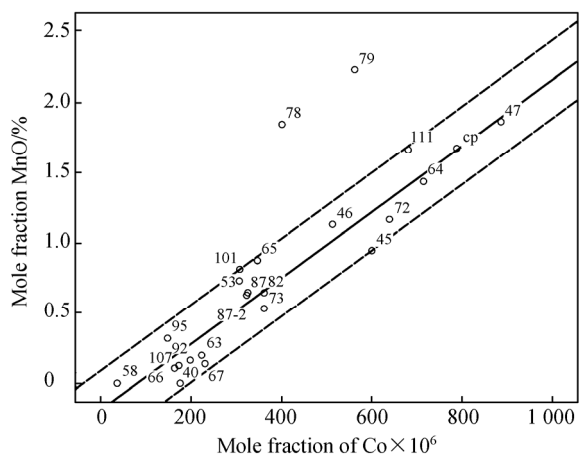


图 4 蓝色玻璃 Co 元素浓度和 MnO 含量的对比  
Fig. 4 Concentration comparison for Co and MnO of blue glasses  
The values marked represent the numbers of the samples.

定在 470 nm 附近, 色调更趋于偏紫<sup>[15]</sup>。

样品 GAZ-39-1、GAZ-56、GAZ-86、GAZ-69 和 GAZ-71 含铜较高而又呈现红色, 其中的 CuO 含量在 3.29%~5.11%, 前三者为钾玻璃, 后两者为钠钙玻璃。为确定铜离子价态, 选取了样品 GAZ-86 进行了 Raman 光谱分析, 所得图谱见图 5(a)。谱线中出现了 4 个特征 Raman 振动峰, 分别位于 147、216、493、645  $\text{cm}^{-1}$  处。以往研究认为振动峰 216、493  $\text{cm}^{-1}$  归属于晶态  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[16]</sup>。化学成分测试结果表明, 样品 GAZ-86 含有 0.16% 的  $\text{TiO}_2$ 。147  $\text{cm}^{-1}$  处谱峰是锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  Raman 谱线的最强峰(147  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[17]</sup>与  $\text{Cu}_2\text{O}$  的 150  $\text{cm}^{-1}$  处振动峰相叠加形成的。锐钛矿 Raman 谱线的次强峰位于 645  $\text{cm}^{-1}$  处, 掩盖掉了  $\text{Cu}_2\text{O}$  的 627  $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰。这些含铜较高的红色样品为铜红珠, 部分 Cu 元素是以  $\text{Cu}_2\text{O}$  形式存在的。

为确定含  $\text{PbO}$ 、 $\text{SnO}_2$  较高的 2 件黄色不透明玻璃珠 GAZ-55 和 GAZ-84 的着色特征, 选取 GAZ-84 进行了 Raman 光谱测试, 结果见图 5(b)。谱中出现了 3 个振动峰, 分别位于 136、323 和 440  $\text{cm}^{-1}$  处。根据文献结果, 这 3 个振动峰是锡酸铅 ( $\text{PbSnO}_3$ ) 的特征 Raman 峰<sup>[18]</sup>。锡酸铅是一种黄色的化合物, 同时可以起到乳浊剂的作用。现有对古代玻璃中锡酸铅的研究认为, 这种化合物是预先合成后再投入到液态的玻璃基体中而起到着色和乳浊作用的, 持续升温超过 950  $^{\circ}\text{C}$  将引起这种化合物的分解<sup>[19-20]</sup>。另外 3 件绿色不透明玻璃珠 GAZ-37-1、GAZ-39-3a 和 GAZ-39-3b 同样含有较高的  $\text{PbO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 。与黄色

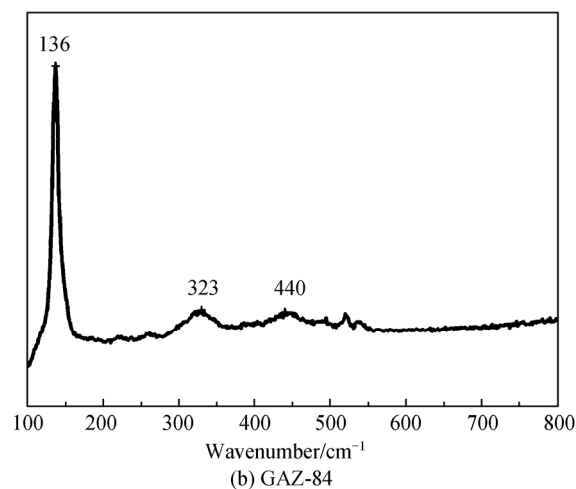
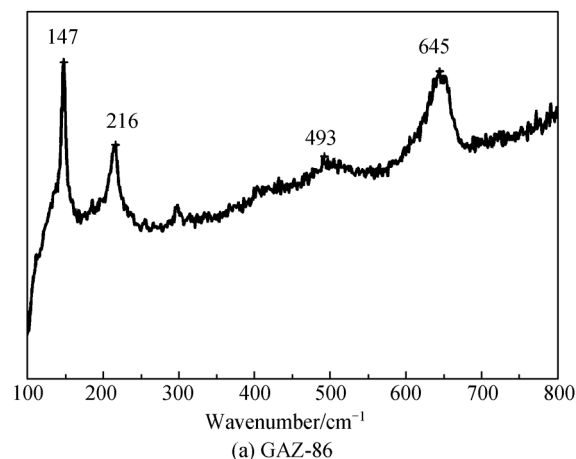


图 5 红色和黄色样品的 Raman 光谱  
Fig. 5 Raman spectra of red and yellow samples

玻璃珠不同的是这 3 件绿色珠均含有较高的  $\text{CuO}$ , 而  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{PbSnO}_3$  共同作用会呈现绿色<sup>[21]</sup>。

## 2.4 样品的来源分析

目前, 中外学者普遍认为铅钡玻璃是中国战国时期自创的一类独特的古代玻璃, 在西汉时期广泛存在, 在东汉数量开始减少并逐渐被铅玻璃所替代。耳塞和耳珥又是中国汉代墓葬中常见的器物, 在中国河南、四川、贵州、广西、青海等地的汉墓中都广泛出土, 在成分体系上主要有铅钡玻璃、钾玻璃两种<sup>[22]</sup>。可以确定广州汉墓中出土的铅钡玻璃和铅玻璃均为中国自制, 但是否为广州本地制作需要进一步深入研究。

亚洲范围内, 钾玻璃在印度、东南亚、日本、韩国, 以及中国的广西、云南、贵州、新疆、甘肃、湖南等地都有发现, 时间为从公元前 4 世纪至公元 5 世纪<sup>[7,9-10]</sup>。其中, m-K-Ca 亚类钾玻璃( $\text{CaO}$  含量在 3%~6%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多低于 1%)仅在泰国的班达潘 (Ban Don Ta Phet) 有发现, 时间为公元前 4~2 世纪<sup>[23]</sup>。



中国各地包括广州发现的汉代至魏晋时期的钾玻璃基本都属于 m-K-Ca-Al、m-K-Al 亚类,但各地区中每个亚类玻璃所占的比例不同。例如,在新疆各地发现的钾玻璃均为 m-K-Ca-Al 亚类<sup>[7]</sup>。m-K-Ca-Al 和 m-K-Al 亚类钾玻璃在亚洲各地区的广泛发现<sup>[9,24]</sup>,说明在公元前 4 世纪至公元 5 世纪期间,亚洲可能存在多个钾玻璃的制作中心。对广西出土汉代钾玻璃的研究表明,在汉代交州刺史部所属地域可能是 m-K-Ca-Al 和 m-K-Al 亚类钾玻璃的一个制作中心<sup>[10]</sup>。广州发现的汉代钾玻璃中有一部分应为交州刺史部或临近地区制作。铜红珠的制作工艺相对复杂,中国陶工是在公元 7—10 世纪才开始制造铜红釉,这比中东地区晚了很多<sup>[25]</sup>。图 2 中 II 区椭圆形区域内的 3 件铜红珠属于舶来品。

采用  $\text{SnO}_2$  和  $\text{PbSnO}_3$  作为乳浊剂/着色剂的钠钙玻璃在公元前 2 世纪左右在欧洲出现,并在公元 4 世纪后广泛应用于罗马和拜占庭玻璃制作<sup>[20]</sup>;公元 4~8 世纪期间,欧洲和西亚地区也将锡基化合物广泛应用于伊斯兰玻璃、壁画颜料、珐琅器和瓷釉的制作<sup>[19,26-28]</sup>。使用  $\text{SnO}_2$  和  $\text{PbSnO}_3$  作为玻璃乳浊剂/着色剂的工艺,可能由欧洲和西亚传播至南亚和东南亚地区<sup>[13,21]</sup>。目前认为广州汉墓出土的 m-Na-Al 玻璃和钠钙玻璃可能分别由南亚和西亚地区传入。

从分析的广州出土汉代玻璃制品的时间上看可见:铅钡玻璃最早为西汉早期(耳塞 GAZ-40),铅玻璃最早为西汉中期,两种玻璃在东汉时期均有发现;钾玻璃最早为西汉中期(如样品 GAZ-37-2、GAZ-39-1),但大量出现是在东汉时期。钠钙玻璃数量较少,并都为东汉时期;m-Na-Al 玻璃从西汉中期延续到东汉,同样数量较少。这说明广州在汉代首先是使用中国自制的铅钡玻璃,随着西汉汉武帝统一岭南并开辟海上丝绸之路,与古代玻璃相关的中外交流逐步密切,开始输入来自东南亚、南亚、西亚等地区的玻璃,并发展了具有岭南特色的钾玻璃。广州汉墓出土的其他与中外交流密切相关的金器、银器、琥珀、香料、玛瑙等制品,也说明了这种远距离贸易是确实存在的。

### 3 结 论

采用  $p\text{XRF}$  对广州出土的 46 件西汉早期至东汉时期的玻璃样品进行了无损分析,并将其划分为  $\text{PbO-BaO-SiO}_2$ 、 $\text{PbO-SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  等成分体系。其中, $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  玻璃是首次在广州东汉墓中得以发现。依据  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含

量,并结合微量元素 Rb 和 Sr 的比例,将  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  玻璃进一步划分为 m-K-Ca-Al 和 m-K-Al 两个亚类。另外,有 5 件样品属于 m-Na-Al 玻璃。着色剂可以划分为两类:过渡金属离子着色剂( $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ )和化合物着色剂( $\text{PbSnO}_3$ ),其中, $\text{Co}^{2+}$  呈色的蓝色样品所采用的钴料来源于我国的钴土矿。

广州汉墓中出土的不同成分体系玻璃的是多来源的,既有中国本土自制的铅钡玻璃和铅玻璃,也有与中外交流密切相关的钠钙玻璃、钾玻璃和 m-Na-Al 玻璃。反映了两汉时期,特别是海上丝绸之路全面开通后广州与我国各地区以及东南亚、南亚乃至西亚地区的交流日益密切。

志 谢:感谢广州市文物考古研究所冯永驱所长对本次研究工作的支持。文中所用照片由中国科学院上海光学精密机械研究所董俊卿先生拍摄。

### 参考文献:

- [1] 黄森章. 广州汉墓中出土的玻璃[J]. 岭南文史, 1986, 2: 18-23.  
HUANG Miaozhang. Lingnan Culture and History (in Chinese), 1986, 2: 18-23.
- [2] 冯永驱. 广州发现的汉代玻璃器[C]//干福熹. 中国南方古玻璃研究—2002 年南宁中国南方古玻璃研讨会论文集. 上海: 上海科学技术出版社, 2003: 25-30.
- [3] 黄静. 对广东出土古玻璃器的思考[C]//干福熹. 中国南方古玻璃研究—2002 年南宁中国南方古玻璃研讨会论文集. 上海: 上海科学技术出版社, 2003: 31-36.
- [4] 史美光, 何欧里, 周福征. 一批中国汉墓出土钾玻璃的研究[J]. 硅酸盐学报, 1986, 14(03): 307-313.  
SHI Meiguang, HE Ouli, ZHOU Fuzheng. J Chin Ceram Soc, 1986, 14(03): 307-313.
- [5] 史美光. 西汉南越王墓出土玻璃技术检验报告[C]//广州市文物管理委员会, 中国社会科学院考古研究所, 广东省博物馆. 西汉南越王墓(上). 北京: 文物出版社, 1991: 423-426.
- [6] LIU S, LI Q, GAN F, et al. Characterization of some ancient glass vessels fragments found in Xinjiang, China, using a portable energy dispersive XRF spectrometer [J]. X-ray Spectrom, 2011, 40(5): 364-375.
- [7] LIU S, LI Q H, GAN F, et al. Silk Road glass in Xinjiang, China: chemical compositional analysis and interpretation using a high-resolution portable XRF spectrometer [J]. J Archaeol Sci, 2012, 39(7): 2128-2142.
- [8] LI Q, WANG W, XIONG Z, et al. PIXE study on the ancient glasses of the Han Dynasty unearthed in Hepu county, Guangxi [C]// Gan F, Robert H R, Tian S. Ancient Glass Research along the Silk Road. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2009: 109-147.
- [9] LANKTON J W, DUSSUBIEUX L. Early glass in Asian maritime trade: A review and an interpretation of compositional analyses [J]. J Glass Stud, 2006, 48: 121-144.
- [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[M]. 北京: 文物出版社, 2011: 136-140.
- [11] 黄启善. 广西古代玻璃制品的发现及其研究[J]. 考古, 1988(3):

- 264–276.  
HUANG Qishan. Archaeology (in Chinese), 1988(3): 264–276.
- [12] 张福康. 中国传统高温釉的起源[C] //中国科学院上海硅酸盐研究所. 中国古陶瓷研究. 北京: 科学出版社, 1987: 45.
- [13] DUSSUBIEUX L, GRATUZE B, BLET-LEMARQUAND M. Mineral soda alumina glass: occurrence and meaning [J]. J Archaeol Sci, 2010, 37(7): 1646–1655.
- [14] 赵匡华, 周嘉华. 中国科学技术史 化学卷[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 55–66.
- [15] 段浩, 干福熹, 赵虹霞. 实验室模拟过渡金属离子掺杂的中国古代玻璃的着色现象[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(12): 1982–1989.  
DUAN Hao, GAN Fuxi, ZHAO Hongxia. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(12): 1982–1989.
- [16] GEDZEVIČIŪTĖ V, WELTER N, SCHÜSSLER U, et al. Chemical composition and colouring agents of Roman mosaic and millefiori glass, studied by electron microprobe analysis and Raman microscopy [J]. Archaeol Anthropol Sci, 2009, 1(1): 15.
- [17] GAJOVIĆ A, STUBIČAR M, IVANDA M, et al. Raman spectroscopy of ball-milled TiO<sub>2</sub> [J]. J Mol Struct, 2001, 563: 315–320.
- [18] CLARK R J H, CRIDLAND L, KARIUKI B M, et al. Synthesis, structural characterization and Raman spectroscopy of the inorganic pigments lead tin yellow types I and II and lead antimonate yellow: their identification on medieval paintings and manuscripts [J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1995(16): 2577–2582.
- [19] HECK M, REHREN T, HOFFMANN P. The production of lead-tin yellow at Merovingian Schleithem (Switzerland)[J]. Archaeometry, 2003, 45: 33–44.
- [20] TITE M, PRADELL T, SHORTLAND A. Discovery, production and use of tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the late iron age onwards: A reassessment [J]. Archaeometry, 2008, 50: 67–84.
- [21] WELTER N, SCHÜSSLER U, KIEFER W. Characterisation of inorganic pigment's in ancient glass beads by means of Raman microscopy, microprobe analysis and X-ray diffractometry [J]. J Raman Spectrosc, 2007, 38(1): 113–121.
- [22] 李青会, 董俊卿, 赵虹霞, 等. 浅议中国出土的汉代玻璃耳珰[J]. 广西民族大学学报(自然科学版), 2011, 17(1): 17–25.  
LI Qing Hui, DONG Junqing, ZHAO Hongxia, et al. J Guangxi Univ Nationalities: Nat Sci Ed (in Chinese), 2011, 17(1): 17–25.
- [23] BASA K K, GLOVER I, HENDERSON J. The relationship between early Southeast Asian and Indian glass [C]// BELLWOOD Ped. Indo-Pacific Prehistory 1990. Jakarta and Canberra: Indo-Pacific Prehistory Association, 1991: 366–385.
- [24] DUSSUBIEUX L, GRATUZE B. Glass in Southeast Asia [C]// Bellina B, Bacus E A, Pryce T O. 50 Years of Archaeology in Southeast Asia: Essays in Honour of Ian Glover. Bangkok: River Books, 2010: 247–259.
- [25] ZHANG F. Scientific studies of early glasses excavated in china [C]// Brill R H, Malting J H. Scientific Research in Early Chinese Glass. New York: The Corning Museum of Glass, 1991: 157–162.
- [26] HENDERSON J. The raw materials of early glass production [J]. Oxf J Archaeol, 1985, 4(3): 267–291.
- [27] VENDRELL M, MOLERA J, TITE M S. Optical properties of tin-opacified glazes [J]. Archaeometry, 2000, 42(2): 325–340.
- [28] BORGIA I, BRUNETTI B G, MILIANI C, et al. The combined use of lead-tin yellow type I and II on a canvas painting by Pietro Perugino [J]. J Cult Herit, 2007, 8(1): 65–68.