

湖北省出土战国玻璃制品的科技分析与研究*

干福熹^{1,2} 赵虹霞¹ 李青会¹ 李玲³ 承焕生²

(上海 201800) (湖北 武汉 430077) (上海 200433)

摘要 结合外束质子激发 X 射线荧光分析和 X 射线衍射、激光拉曼光谱分析技术,对湖北省出土的 17 件战国早期到中晚期的玻璃制品进行了无损分析。结果表明 这些玻璃分别属于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 和 $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 体系。首次在陶制器物上发现 $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃态釉层。对这些玻璃器物的着色特征、胎体、芯层材料的化学成分、制作技术等进行了分析,并与世界其他地区同时期或更早的玻璃制品进行了概要比较。初步探讨了所分析样品的可能产地和技术起源。

关键词 质子激发 X 射线荧光分析 湖北省 战国 古代玻璃

中图分类号 K876.5

文献标识码 A

文章编号 1001-0327(2010)02-0108-09

一、引言

目前,在湖北、湖南、河南、安徽等地发掘的楚墓或属于楚文化范畴的墓葬中,出土了大量春秋末至战国时期的釉砂、玻砂和玻璃制品。这些制品包括釉砂珠、单色和蜻蜓眼玻璃珠、陶胎(泥芯)蜻蜓眼珠、玻璃壁、玻璃剑饰和印章等,这些器物为研究我国古代玻璃技术的起源和发展提供了宝贵的实物资料。湖北出土这些古代釉砂和玻璃制品的地点有发现越王勾践剑的江陵望山一号楚墓、湖北随县曾侯乙墓、江陵望山楚墓、江陵秦家嘴楚墓、江陵九店、荆门罗坡岗、枣阳郭家庙曾国墓地等^[1~5]。对湖北出土的这些古代玻璃等制品已有少量进行了定性、定量化学成分分析,密度测定等科技检测^{[6][7][8]}。本文将结合质子激发 X 射线荧光分析和 X 射线分析技术,对一批湖北江陵九店、随州擂鼓墩、襄樊市团山镇等地出土的蜻蜓眼玻璃珠(也称为镶嵌玻璃珠)等制品进行了无损分析,目的是为进一步研究战国时期楚国玻璃技术的发展、演变,以及对我国其他地区玻璃技术发展的影响提供更多的科学证据,并促进与此相关研究的进展。

收稿日期:2009-07-08

作者简介:干福熹(1933-),男,上海人,中国科学院上海光学精密机械研究所研究员,复旦大学教授,中国科学院院士。

李青会(1973-),男,山西运城人,中国科学院上海光学精密机械研究所副研究员,博士。

1. 上海光学精密机械研究所 2. 复旦大学 3. 湖北省文物考古研究所。

二、样品和实验方法

1. 样品和出土情况

分析所选取的样品主要由湖北省文物考古研究所提供,仅襄樊团山墓地出土的样品由襄樊市文物考古研究所提供。样品的出土地点包括随县擂鼓墩 1 号墓地(曾侯乙墓)、2 号墓地^[9]、江陵九店砖墓、襄阳陈坡、团山墓地等。样品包括镶嵌玻璃珠、陶胎(或砂芯)蜻蜓眼珠、玻璃管、玻璃璜形佩等,多数为残片。曾侯乙墓葬的年代在公元前 433 年或稍晚,与江陵望山 2 号墓均为战国早期。擂鼓墩 2 号墓地年代为战国早期偏晚。其余墓葬的年代多为战国中晚期。这些送检标本均属于装饰用品,并作为随葬物品出土于墓中。这些出土物品对于研究战国时期楚人的生活面貌、审美观念、生产能力、工艺技术水平、物产交流情况等,具有一定的意义。样品概要情况见表一:

封二、封三、图一为这批样品的照片,其中封二中显示了样品正反 2 面的形貌。从这些照片可以看出,这批样品在质量和制作方法上都有所不同。随县曾侯乙墓(HBWKI-16、HBWKI-17、HBWKI-18)、江陵九店 466 号墓

表一 湖北省出土战国玻璃制品的概要情况

编号	器名	时代	色泽	数量	保存状况	出土地点
HBWKI-2-A	陶璜片	战国早期	深黄色,中间有圆孔。基体上涂有浅蓝色玻璃态涂层	1	残	江陵望山 M2 头箱
HBWKI-3	蜻蜓眼玻璃珠	战国中晚期	蓝色基体,白色眼圈	1	完整	江陵九店 5.29754 砖 M466:5
HBWKI-16	蜻蜓眼玻璃珠	战国早期	绿色基体,白色眼底,蓝色眼珠,断面呈浅蓝色	1	残	随州擂鼓墩 M1 主内棺 285
HBWKI-17	蜻蜓眼玻璃珠	战国早期	深蓝色基体,浅蓝色眼珠	1	残	随州擂鼓墩 M1 主内棺
HBWKI-18	蜻蜓眼玻璃珠	战国早期	浅蓝色基体,白色眼底,褐色眼圈,深蓝色眼珠	1	残	随州擂鼓墩 M1 主内棺
HBWKI-27-A	蜻蜓眼玻璃珠	战国中晚期	浅蓝色基体,白色眼圈,深蓝色眼珠,断面呈黄色	1	残	江陵九店:江·九·砖 M871:1
HBWKI-28	陶胎蜻蜓眼珠	战国中晚期	黄色基体,白色釉面	1	残	江陵九店:江·九·砖 M869:7
HBWKI-30-A	玻璃管	战国中晚期	深蓝色	1	完整	江陵九店:90 江·九·砖 M808:9
HBWKI-30-B	玻璃管	战国中晚期	浅蓝色	1	残	江陵九店:90 江·九·砖 M808:9
HBWKI-35	陶胎蜻蜓眼珠	战国中晚期	蓝色基体和眼珠,白色眼底,断面呈黄褐色	1	残	江陵九店:92 江·九·砖 M903:4
HBWKI-36	玻璃珠	战国中晚期	绿色	1	残	江陵九店:90 江·九·砖 M804:7
HBWKI-46	玻璃珠	战国早期偏晚	浅蓝色基体,白色眼底,褐色眼圈,深蓝色眼珠	4	碎片	随州擂鼓墩 2 号墓
HBWKI-47	玻璃管	战国中晚期	外侧蓝色,内侧黄色	4	碎片	84 江陵九店头箱
HBWKI-48	玻璃珠	战国中晚期	外侧蓝色,内侧灰白色	4	碎片	江陵九店 M286
HBWKI-57	玻璃璜形佩	战国中晚期	深蓝色	1	3 块残片修复	襄阳陈坡 M10:41 北室
HBXKI-T9	玻璃蜻蜓眼珠	战国	蓝色基体蜻蜓眼珠,高 1.1 cm,直径 1.3 cm	1	基本完好	团山墓地 M96 :19-1
HBXKI-T10	玻璃珠	战国	蓝绿色玻璃珠,高 0.5 cm,直径 0.5 cm	1	基本完好	团山墓地 M96 :19-2

(HBWKI-3)出土的样品,制作质量较好,整体皆为玻璃。襄阳陈坡 10 号墓(HBWKI-57)、江陵九店 808 号墓(HBWKI-30)、804 号墓(HBWK-36)等出土的样品,表面均有较多的气泡,并因风化腐蚀而凹凸不平。团山墓地出土的蜻蜓眼玻璃珠(HBXKI-T9)的眼形装饰则基本都脱落(封三)。

江陵九店 871 号墓(HBWKI-27)、869 号墓(HBWKI-28)、903 号墓(HBWKI-35)、286 号墓(HBWKI-48)等出土的玻璃制品的内层均可发现白色、红褐色或者土黄色的芯层,这些样品可能是先采用芯层材料制作珠体,然后在表面以类似瓷釉制作方法烧制玻璃进行装饰。

2. 实验方法

实验采用改进的外束质子激发 X 射线荧光分析技术(PIXE)对样品的化学成分进行分

析。测量在复旦大学现代物理研究所加速器实验室进行。由 NEC9SDH-2 串列加速器提供



图一 湖北省出土战国玻璃制品

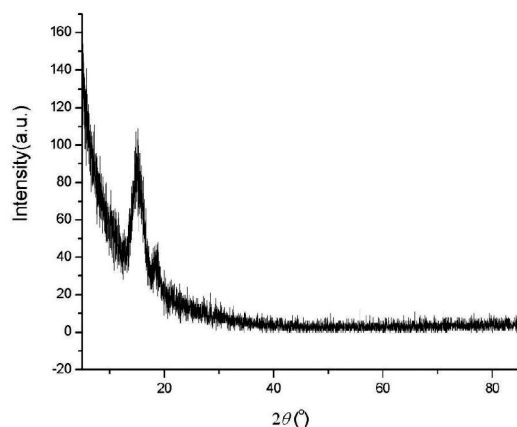
3.0 MeV 的准直质子束,真空与大气之间以 7.5 μm 的 Kapton 膜(聚亚胺薄膜)相隔。样品置于大气中,距离 Kapton 膜大约 10 mm,质子束穿过该 Kapton 膜和空气,到达样品表面的实际能量为 2.8 MeV 左右。束斑直径 1 mm,束流 0.1 nA。测量时,用无水酒精对所有样品待测表面进行清洁处理。X 射线用 Si(Li) 探测器测量,系统对 Mn K α (5.9 keV) 的能量分辨率(Full width half maximum, FWHM)为 165 eV。采用 GUPIX-96 程序对测得的能谱进行解谱分析,得到样品的化学组成。通过测定元素种类和含量已知的参考样品来调整相关参数以提高测量精度,对主量元素测定的相对误差在 5% 左右。元素周期表中原子序数大于 12 ($Z > 12$) 的元素均可以作定量测定。测定样品中的 Na 元素时,为防止和减少空气对其特征 X 射线的吸收损耗,需在样品与探测器之间通入流动的 He 气。而测定微量元素时,需在探测器前加上 Al 膜,以除去低能的 X 射线,同时加大束流至 0.5 nA 左右。更详细的分析原理、特点和实验过程可参见相关文献^[10,11]。

为确定样品的结构状态和物相组成,部分样品进行了 X 射线衍射分析(XRD)和激光拉曼光谱分析(LRS)。XRD 实验采用复旦大学化学系表面化学实验室的 D8 Advance X 射线衍射仪。实验时采用管压 40 kV,管流 40 mA,采用 CuK 靶及 CCD 探测器。由于 X 射线对焦和样品架尺寸的限制,样品的高度不大于 15 mm,宽度不大于 35 mm。RAMAN 光谱分析在复旦大学分析测试中心光谱实验室进行,设备为法国 Dilor 公司生产的 LabRan - 1B 型共焦显微拉曼光谱仪。实验采用激光波长为 632.8 nm He - Ne 激光器,激光功率 4.3 mW,物镜放大倍率 100 倍,光束作用面积 $1\mu\text{m}^2$,采用多道 CCD 探测器。拉曼光谱测定前,需要采用参照样品对设备进行了校正。

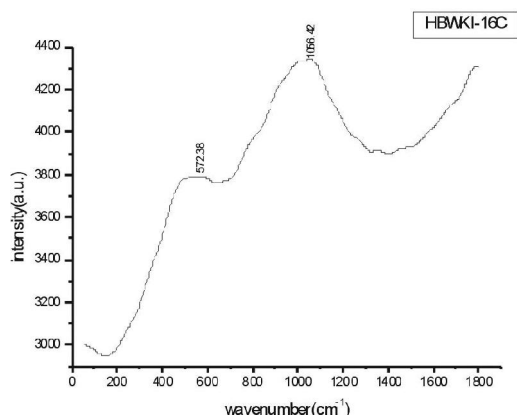
三、实验结果与讨论

1. XRD 和 Raman 实验结果

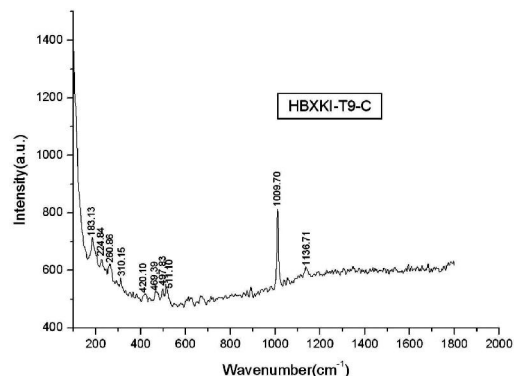
实验选取部分样品进行了 XRD 和 RAM-



图二 HBWKI-16 的 XRD 图谱



图三 HBWKI-16 蓝色基体的 Raman 图谱



图四 团山墓地 HBXKI-T9 蜻蜓眼玻璃珠灰色眼圈部分的 Raman 图谱

AN 分析。图二和图三分别为随州擂鼓墩 1 号墓出土蜻蜓眼玻璃珠 HBWKI-16 的 XRD 和 Raman 图谱。在样品的 XRD 图谱未呈现出明

显的晶体物质的特征衍射峰,而其 Raman 图谱中也只能看到 2 个无定形非晶态物质网络振动产生的峰包络,分析结果表明该样品主体为玻璃态。

图四为蜻蜓眼玻璃珠 HBXKI-9 眼部灰色部分的 Raman 图谱。图谱中发现了石英在 260 cm^{-1} 和 469 cm^{-1} 的特征峰,推测灰色眼圈部分应该含有石英晶体。蓝色基体的 Raman 谱图没有发现晶体物质的特征峰。蜻蜓眼珠蓝色基体的 XRD 谱图表明其主体为非晶态(未给出)。

2. PIXE 实验结果

采用 PIXE 技术对这 17 个样品的化学成分进行了测定,结果列于表二(见文尾)。为了便于比较,对一些样品不同颜色区域分别进行了测定。

根据表二结果,这些玻璃制品根据其主要化学成分可分为以下 3 个系统:

(1) $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃。样品包括 随县擂鼓 1 号和 2 号墓出土的 HBWKI-16、HBWKI-17、HBWKI-18 和 HBWKI-46 共 4 件样品,约占样品总数的 24%。

(2) $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃。样品包括: HBWKI-27、HBWKI-30-A、HBWKI-36、HBWKI-47、HBWKI-48、HBWKI-57、HBXKI-T9、HBXKI-T10 共 8 件样品,约占样品总数的 47%。出土地点主要是江陵九店,另外还有襄阳陈坡和团山。

(3) $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃。样品包括: HBWKI-2-A、HBWKI-3、HBWKI-28、HBWKI-30-B、HBWKI-35 共 5 件样品,占样品总数的 29%。样品均出土于江陵。

3. 结果讨论

(1) $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃

属于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃的样品均为蜻蜓眼玻璃珠,时间为战国早期。相同样品的基体和眼珠部分的化学成分基本一致。样品 HBWKI-18 的基体和眼珠中 CaO 分别为 6.45% 和 6.69%, Na_2O 为 13.43% 和 14.58%, K_2O 为 2.15% 和 2.20%,基体中 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} =$

6.25,眼珠中的 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 6.63$,属于典型的钠钙硅酸盐玻璃。HBWKI-16 和 HBWKI-17 中 Na_2O 的含量(1.53%~3.62%)明显低于 HBWKI-18, CaO 含量(7.13%~10.32%)稍高于 HBWKI-18。HBWKI-16 蓝绿色基体中 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 8.89$,深蓝色眼珠中 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 3.98$; HBWKI-17 深蓝色基体中 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 1.87$,浅蓝色眼珠中 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 1.77$ 。样品 HBWKI-46 中 CaO 为 8.24%, Na_2O 为 7.50%, K_2O 为 1.24%, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 6.05$ 与 HBWKI-18 接近。表面风化程度的不同可能是造成样品中 Na_2O 含量不同的一个原因。

与河南淅川徐家岭出土的蜻蜓眼一样^[12],曾侯乙墓出土 3 个样品中均发现使用钴(CoO)作为着色剂,HBWKI-16 和 HBWKI-17 的蓝色眼珠中 CoO 的含量分别为 0.64% 和 0.24%。表三(见文尾)为 HBWKI-16 和 HBWKI-17 中微量元素 PIXE 分析结果。从表三结果可以看出,HBWKI-16 和 HBWKI-17 中 Rb 、 Sr 、 Pb 的含量差别较大,可能与制造时采用不同地区的原料所致。

最近报道的擂鼓墩 2 号墓出土 3 个蜻蜓眼玻璃珠(lgd1 , lgd2 , lgd3)的 X 射线荧光分析(XRF)结果表明,这些玻璃珠也属于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 并采用 Sb_2O_3 作为澄清剂(见文尾表四)^[13]。擂鼓墩 1 号墓和 2 号墓出土的这些 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 蜻蜓眼玻璃珠,其化学成分与早期埃及和美索不达米亚地区的玻璃相似。样品采用的钴料成分有高铁低锰(0.00%~0.07%)的特点,与我国国产钴料成分高铁高锰的特点不同。目前,我们认为所分析的这 4 件 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 蜻蜓眼玻璃珠从西方传入的可能性大。但曾侯乙墓中伴随 100 多颗蜻蜓眼玻璃珠出土的还有 38 颗陶珠,编号为 E.C.11.276-2 陶珠表面也有玻璃化的“蜻蜓眼”造型,不能排除其中有本地仿制的蜻蜓眼玻璃珠。

(2) $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 和 $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃

团山墓地出土的样品除外,这 2 类玻璃样品的时间均为战国中晚期,晚于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃样品的时间。制品的种类包括蜻蜓

眼玻璃珠、陶胎蜻蜓眼、玻璃管、玻璃璜等。同一历史时期,在江陵九店同时发现这2类玻璃制品,在制作技术和原料选择等方面的联系值得深入探讨。

根据表二中 K_2O - CaO - SiO_2 玻璃样品的化学成分计算, SiO_2 平均含量为 67.19%, K_2O 为 10.34%, CaO 为 3.51%, Na_2O 为 1.39%。 K_2O - CaO - SiO_2 玻璃中 $Na_2O/K_2O=0.13$,与上文提到的 Na_2O - CaO - SiO_2 玻璃明显不同。

按照其中 PbO 的含量,我国各地出土的战国至汉代的 PbO - BaO - SiO_2 玻璃主要可以分为两个区域: PbO 为 40% 左右的高铅区域,以及 PbO 为 20% 左右的低铅区域^[14]。对 42 件战国时期各地出土 PbO - BaO - SiO_2 玻璃化学成分统计, SiO_2 平均含量为 44.26%, Al_2O_3 为 5.06%, PbO 为 27.50%, BaO 为 11.73%。本文分析的 5 件 PbO - BaO - SiO_2 玻璃中 PbO 的含量较低(最高 12.25%),处于低铅区域的下限边缘;除 HBWKI-2-A 和 HBWKI-35 外, BaO 的含量也明显偏低。玻璃部分的 Al_2O_3 和 SiO_2 平均含量分别为 10.84% 和 62.49%,明显高于根据文献数据计算出的平均值。

HBWKI-2-A 陶璜片上的玻璃态涂层,不能单独形成器物,从这个意义上讲是釉层(图一)。这是我们首次在陶制器物上发现 PbO - BaO - SiO_2 玻璃釉层,这为探讨我国玻璃技术的起源与瓷釉制作技术的渊源提供了重要线索。PIXE 对 HBWKI-27、HBWKI-48 号样品的芯层分析显示,其中含有很高的 SiO_2 (90.26% 和 88.72%) 和少量的 K_2O 助熔剂(2.56% 和 1.95%),和我国发现的西周-春秋时期釉砂的化学成分十分接近。九店 HBWKI-47 玻璃管、九店 HBWKI-28 陶胎蜻蜓眼珠的芯层以及望山 HBWKI-2-A 陶璜基底,与文献报道的战国及更早期的陶(瓷)胎的化学成分接近。实验分析的 K_2O - CaO - SiO_2 和 PbO - BaO - SiO_2 玻璃中都发现有较高的 CuO (4%~7%),在团山 HBXKI-T9 样品中还发现有微量的 As_2O_3 (0.16%),着色剂的引入可能与青铜冶炼有关。

值得注意的是, K_2O - CaO - SiO_2 玻璃中的

HBXK?-T9 样品的眼睛部分同时存在少量的 PbO 、 BaO ,HBWKI-48 中也存在少量的 PbO ,这也从一定程度说明当时的工匠是多源地选择助熔剂。

目前,擂鼓墩 2 号墓、江陵九店 533 号墓、湖南长沙楚墓和四川等也曾发现战国时期的 K_2O - CaO - SiO_2 蜻蜓眼玻璃珠、玻璃管^[15,16]。可以看出湖北省特别是江陵地区是发现 K_2O - CaO - SiO_2 玻璃最集中的区域。根据最近对河南平顶山应国墓地出土西周中期至晚期的釉砂珠^[17],以及河南淅川出土春秋中期至晚期釉砂珠的研究(待发表),这些釉砂珠含有大量的 SiO_2 (83%~95%),以少量的 K_2O 、 CuO 等作为助熔剂,成型方法与原始瓷相似。湖北省西周末至春秋早期的枣阳郭家庙曾国墓地也有类似釉砂珠发现。江陵秦家嘴战国中期楚墓中发现的陶胎蜻蜓眼,穿孔处仍然残留烧结的黄泥芯,推断为当地制作并很快埋葬到墓中。

表五(见文尾)为一些江西省原始瓷釉和几种草木灰的化学成分^[18]。从表五可以看出这些原始瓷釉和草木灰中 K_2O 的含量远高于 Na_2O ,并有不同含量的 CaO 。湖北省与江西省相邻,借鉴当时的原始瓷釉制作技术,通过选择适当的草木灰、含钾矿(钾长石、硝石、钾芒硝)配以石英砂等原料,以楚国当时发达的矿冶技术为基础^[19],在战国时期制造出 K_2O - CaO - SiO_2 玻璃是完全可能的。

(3) 相关讨论

早于公元前 3 世纪,欧洲范围内只有有限的几个地方发现高钾的玻璃制品($K_2O>4\%$)。具体有意大利罗维戈(Frattensina di Rovigo)、德国萨克森(Saxony)和海塞(Hesse)的晚青铜时代玻璃,爱尔兰东部威克洛郡(County Wicklow)Rathgall 的史前玻璃(公元前 9-7 世纪),斯洛伐克中南部的布拉迪斯拉发(Bratislava)的史前玻璃(公元前 8-5 世纪)^[20~23]。但这些地区发现的玻璃中 MgO 、 CaO 、 Fe_2O_3 的含量与我国发现的 K_2O - CaO - SiO_2 玻璃明显不同。值得注意的是,南亚的印度、东南亚的泰国等地也发现了为数不少的 K_2O - CaO - SiO_2 玻璃(公

元前 4 世纪至公元 2 世纪), 如印度的阿里卡梅杜(Arikamedu)、哈斯丁那普(Hastinapur), 泰国的班东达潘(Ban Don Ta Phet), Khao Sam Kaeo 等地^[24-26]。其中泰国 Khao Sam Kaeo 与我国发现的 $K_2O-CaO-SiO_2$ 玻璃在主要成分上最为接近。以上所述地区发现的早期玻璃制品的化学成分见表 6 (见文尾)。我国与这些亚洲国家发现的 $K_2O-CaO-SiO_2$ 玻璃的比较研究十分复杂, 作者将另文讨论。

目前发现的春秋末至战国早期的蜻蜓眼玻璃珠, 经过科技分析的仍然很少, 西方传入的 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 、本土制造的 $PbO-BaO-SiO_2$ 、 $K_2O-CaO-SiO_2$ 蜻蜓眼玻璃珠在我国的具体分布仍不明晰, 西方玻璃传入我国楚地或者其他地域的具体路径, 以及与汉代中国广西、广东等地区大量发现的 K_2O-SiO_2 玻璃($CaO < 2\%$) 之间的关系等问题仍需要深入讨论。

四、结论

结合质子激发 X 射线荧光分析和 X 射线衍射、拉曼光谱分析技术, 对湖北省出土的 17 件战国早期到中晚期的玻璃进行了分析。结果表明: 这些玻璃分别属于 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 、 $K_2O-CaO-SiO_2$ 和 $PbO-BaO-SiO_2$ 体系。对这些玻璃化学成分特点、着色特征、制作技术进行了分析。初步认为所分析的 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 玻璃由西方传入。通过与我国商周时期原始瓷釉、瓷胎化学成分的比较, 并考虑到西周-战国时期青铜、砂釉制作技术的发展等因素, 认为 $K_2O-CaO-SiO_2$ 为湖北当地制作, 技术起源于我国的原始瓷釉制作技术, 并从釉砂和玻砂演变而来。春秋末到战国早期由于西方蜻蜓眼玻璃珠的引进, 促进了楚人采用当地技术和原料进行仿制。经过战国早期到战国中期的不断探索, 我国自创的 $PbO-BaO-SiO_2$ 玻璃制作技术也得到了完善和发展。

* 本项研究受到国家自然科学基金(50672106) 及中国科学院知识创新工程(KJCX3.SYW.N12)资助。

附记: 感谢湖北省文物考古研究所和襄樊

市文物考古研究所的大力支持, 感谢上海光学精密机械研究所顾冬红研究员、董俊卿同志在实验过程中的帮助。

注释:

[1] 后德俊《先秦和汉代的古代玻璃技术》, 载干福熹等著《中国古代玻璃技术的发展》, 上海科学技术出版社, 2005 年, 第 80~112 页。

[2] 湖北省博物馆《曾侯乙墓》, 文物出版社, 1989 年, 第 423~425 页。

[3] 何堂坤、后德俊、张宏礼《荆门罗坡岗战国墓地出土料珠的初步考察》, 《江汉考古》1988 年第 4 期, 第 80~84 页。

[4] 后德俊《枣阳郭家庙曾国墓地出土石英珠的初步研究》, 《江汉考古》2007 年第 2 期, 第 72~76 页。

[5] 湖北省文物考古研究所《江陵九店东周墓》, 科学出版社, 1995 年。

[6] 同[1]

[7] 同[3]

[8] 干福熹《中国古代玻璃的起源和发展》, 《自然杂志》2006 年第 28 卷第 8 期, 第 187~193 页。

[9] 张昌平《关于擂鼓墩墓群》, 《江汉考古》2007 年第 1 期, 第 80~91 页。

[10] 李青会、张斌、承焕生、干福熹《质子激发 X 荧光技术在古代玻璃成分分析中的应用》, 《硅酸盐学报》2003 年第 31 卷第 10 期, 第 950~954 页。

[11] 承焕生、张斌、朱丹、林嘉炜、杨福家《外束质子激发 X 荧光分析在文物研究与考古中的应用》, 载干福熹主编《丝绸之路上的古代玻璃研究》, 复旦大学出版社, 2007 年, 第 91~95 页。

[12] 干福熹、承焕生、胡永庆、马波、顾冬红《河南淅川徐家岭出土中国最早的蜻蜓眼玻璃珠的研究》, 《中国科学 E 辑: 技术科学》2009 年第 39 卷第 4 期, 第 787~792 页。

[13] 秦颖、余珍珠、李小莉、黄建勋《湖北随州擂鼓墩二号墓出土的战国玻璃组成》, 《硅酸盐学报》2009 年第 37 卷第 4 期, 第 574~576 页。

[14] 干福熹《中国古代玻璃的化学成分演变及制造技术的起源》, 载干福熹等著《中国古代玻璃技术的发展》, 上海科学技术出版社, 2005 年, 第 220~240 页。

[15] 同[11]

[16] 李青会、李飞、干福熹《中国出土的一批战国古玻璃样品化学成分的检测》, 《文物保护与考古科学》2006 年第 18 卷第 2 期, 第 8~13 页。

[17] 干福熹、胡永庆、董俊卿、王龙正、承焕生《河南平顶山应国墓地出土料珠和料管的分析》, 《硅酸盐学报》2009 年第 37 卷第 6 期, 第 1005~1016 页。

[18] 李家治主编《中国科学技术史陶瓷卷》, 科学出版社, 1998 年。

[19] 卢本珊《铜绿山春秋早期的炼铜技术》, 载中国科学院自然科学史研究所技术史研究室主编《科技史文集(十三)》, 上海科学技术出版社, 1985 年, 第 11~23 页。

[20]I. Angelini , G. Artioli , P. Belintani , V. Diella , M. Gemmi , A. Polla , A. Rossi. Chemical analysis of Bronze Age glasses from Frattesina di Rovigo , Northern Italy. *Journal of Archaeological Science* , 2004 , 31:1178-1184.

[21]G. Hartmann , I. Kappel , K. Grot , B. Arndt. Chemistry and Technology of Prehistoric Glass from Lower Saxony and Hesse. *Journal of Archaeological Science* , 1997 , 24: 547-559.

[22]J. Henderson. Electron probe microanalysis of mixed-alkali glasses. *Archaeometry* , 1988 , 30(1):77-91.

[23]R.H. Brill. Chemical analyses of early glasses. New York: The Corning Museum of Glass , 1999 , Vol.1 The cata-

logue , 49; Vol.2 the tables , 58-59.

[24]K. K. Basa , I. Glover , J. Henderson. The relationship between early Southeast Asian and Indian glass. *Bulletin of the Indo-Pacific Prehistory Association* , 1991 , 1: 366-385.

[25]J. W. Lankton , L. Dussubieux. Early glass in southeast Asia. In: K. Janssens , ed. *Modern methods for analysing archaeological and historic glass*. University of Antwerp , 2010(in press).

[26]R.H. Brill. Chemical analyses of early glasses. New York: The Corning Museum of Glass , 1999 , Vol.1 The catalogue 140-142 , Vol.2 the tables 332-339.4.

Technological Analyses on Ancient Glass of the Warring States Period in Hubei Province

Gan Fuxi², Zhao Hongxia¹, Li Qinghui¹, Li Ling³, Cheng Huansheng²

(Shanghai 201800) (Wuhan, Hubei 430077) (Shanghai 200433)

Abstract: Combining with the external beam protons induced X-ray emission (PIXE), X-ray diffraction (XRD) and laser Raman spectrometry (LRS) techniques, we analyzed 17 glass samples dated from the early to later Warring States period. The samples were unearthed from the Hubei province, and were tested nondestructively. The results show that these glass samples can be divided into three types according to chemical composition- $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ and $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$. It is noticeable that the vitreous $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ glaze is found on one pottery ware for the first time. We studied the characteristics of colorant, chemical composition of the body and core materials and fabricating technique of these glass artifacts and compared them with the glasses of the same or earlier period in other places of the world. The study further discusses the possible making sites and technological origin of these analyzed glass artifacts of the Warring States period..

Keywords: PIXE; Hubei province; Warring States; ancient glass

(责任编辑、校对 :唐斑)

表二

湖北省出土战国玻璃制品化学成分 PIXE 测定结果(Wt%)

编号	部位	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	ZnO	BaO	PbO
HBWKI-2-A	边上绿色部	0.48	0.86	9.63	49.59	3.93	0.44	0.73	0.00	0.00	0.02	0.77	0.00	7.72	0.09	13.48	12.25
	陶胎	1.87	1.58	16.01	70.06	0.88	2.72	0.66	1.19	0.04	0.00	3.51	0.00	0.04	0.00	0.00	1.11
HBWKI-3	蓝色基体	1.99	1.79	13.52	62.07	0.52	1.20	0.41	0.00	0.02	0.02	1.54	0.00	0.48	0.20	6.11	10.12
HBWKI-28	白色釉层	0.16	0.63	4.98	74.31	1.11	0.38	0.34	0.00	0.00	0.00	0.94	0.00	0.35	0.00	6.19	10.61
	芯层	1.69	2.62	15.78	64.52	0.59	1.64	0.28	1.35	0.02	0.05	10.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33
HBWKI-35	绿色	3.41	2.95	12.02	57.65	1.29	1.69	1.44	0.00	0.12	0.00	1.33	0.00	4.45	0.00	9.92	3.73
	断面	1.48	3.27	17.38	47.54	6.52	2.64	4.60	0.67	0.00	0.00	3.44	0.06	0.00	0.00	4.03	8.37
HBWKI-16	绿色基体	3.29	0.77	3.69	82.88	0.18	0.37	7.13	0.04	0.00	0.00	0.45	0.00	1.14	0.00	0.00	0.00
	蓝色眼珠	3.62	0.66	4.17	72.72	0.91	0.91	10.32	0.13	0.00	0.00	4.73	0.64	1.04	0.11	0.00	0.00
HBWKI-17	深蓝色基体	1.53	0.68	3.54	80.91	0.84	0.82	9.85	0.13	0.02	0.03	0.58	0.00	0.56	0.00	0.00	0.49
	浅蓝色眼珠	2.50	0.75	3.51	77.03	0.59	1.41	9.52	0.12	0.00	0.02	3.34	0.24	0.53	0.22	0.00	0.14
HBWKI-18	浅蓝色基体	13.43	5.78	5.33	64.28	0.34	2.15	6.45	0.12	0.03	0.00	0.71	0.02	1.30	0.03	0.00	0.00
	深蓝色眼珠	14.58	6.57	4.99	62.41	0.12	2.20	6.69	0.19	0.04	0.02	0.84	0.00	1.34	0.00	0.00	0.00
	中间夹层区	13.58	5.59	5.35	66.41	0.54	1.91	5.21	0.10	0.02	0.01	0.38	0.00	0.78	0.00	0.00	0.00
		7.50	1.34	7.14	71.76	0.19	1.24	8.24	0.15	0.00	0.00	1.31	0.00	1.08	0.00	0.00	0.00
HBWKI-27	蓝色眼珠	1.10	1.43	6.84	67.46	0.43	11.67	3.62	0.25	0.03	0.14	1.79	0.04	5.07	0.03	0.00	0.00
	芯层	0.00	0.88	3.12	90.26	0.64	2.56	0.97	0.17	0.05	0.05	0.99	0.04	0.15	0.00	0.00	0.00
HBWKI-30-A	颜色较浅处	0.24	1.09	6.96	70.33	0.43	12.75	3.80	0.24	0.03	0.10	1.33	0.10	2.52	0.08	0.00	0.00
	颜色较深处	1.12	0.95	3.98	70.04	0.96	13.44	3.64	0.30	0.04	0.09	1.43	0.08	3.26	0.00	0.00	0.00
HBWKI-30-B	浅色料管	0.53	1.03	14.07	68.82	0.82	1.81	0.50	0.59	0.02	0.02	2.00	0.00	3.82	0.04	3.98	1.95
HBWKI-36	眼珠	0.85	1.54	4.65	76.42	0.71	8.18	2.89	0.25	0.00	0.07	1.41	0.04	2.34	0.15	0.00	0.00
HBWKI-47	外面蓝色区	2.54	1.22	5.96	67.62	0.81	11.93	3.22	0.15	0.02	0.10	1.64	0.05	3.36	0.51	0.86	0.00
	芯层	0.00	1.15	15.37	74.18	0.45	2.84	0.59	0.96	0.03	0.01	3.89	0.00	0.14	0.06	0.00	0.00
HBWKI-48	外侧	0.53	1.48	15.87	59.74	0.69	7.57	3.15	0.40	0.04	0.10	4.29	0.10	4.41	0.17	0.00	1.06
	芯层	1.41	1.15	2.70	88.72	1.09	1.95	0.85	0.15	0.00	0.00	1.29	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00
HBWKI-57	玻璃球体	1.96	1.57	3.16	69.16	0.77	15.00	4.22	0.14	0.09	0.09	1.28	0.00	2.10	0.17	0.00	0.00
HBXK?-T9	基体绿色区	1.17	1.14	3.79	72.41	0.73	9.82	2.81	0.08	As ₂ O ₃ 0.16	0.00	0.98		4.38	0.17	0.00	0.98
	眼睛灰色部分	3.51	2.26	9.43	58.05	0.50	6.61	3.88	0.18		0.00	1.78		5.70	0.00	1.09	2.34
	眼睛黑色部分	1.13	1.09	12.35	61.45	0.21	5.07	3.14	0.16		0.00	2.27		2.10	0.00	1.88	3.92
HBXK?-T10	蓝绿色区	1.19	0.88	8.32	66.45	0.00	11.68	4.19	0.29		0.23	3.02		3.74	0.00	0.00	0.00

表三 曾侯乙墓出土玻璃微量元素的 PIXE 测定结果(ppm)

样品	部位	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y	Zr	Pb
HBWKI-16	绿色区	725	33110	3150	5128	901	51	205	176	2256	0	513	974
HBWKI-17	蓝色区	397	23380	1871	4422	768	101	168	C	920	61	181	11266

表四 擂鼓墩 2 号墓出土战国蜻蜓眼玻璃珠的化学成分(wt. %)^[11]

编号	部位	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	CuO	PbO	Sb ₂ O ₅	SO ₃
lgd1	蓝色基体	4.29	0.33	2.14	75.06	0.97	11.34	0.81	0.90	0.52	2.59	1.04
	棕色眼部	4.62	0.32	2.18	73.69	0.92	11.49	1.00	0.45	0.70	3.34	0.91
lgd2	白色眼部	4.53	0.34	2.10	72.74	1.05	11.29	0.10	0.07	0.30	5.47	1.14
	蓝-紫色基体	4.77	0.47	2.11	74.36	1.19	10.47	1.59	0.19	0.30	3.57	0.99
lgd3	浅蓝色基体	4.31	0.33	2.14	76.21	0.95	11.36	0.64	1.11	0.97	1.12	0.71
lgd4	蓝色玻璃管	0.09	0.27	1.07	72.73	15.63	1.66	0.40	1.52	0.52		0.34

表五 一些原始瓷釉和草木灰的化学成分(wt. %)^[15]

时代	地点	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
商至春秋中期	江西清江樊城堆	68.57	12.17	8.98	1.25	0.91	1.76	5.10	0.77	0.48	0.00
商至春秋中期	江西清江樊城堆	72.37	8.54	4.22	0.34	3.64	0.68	8.95	1.26	0.00	0.00
商代晚期	江西鹰潭角山	61.69	17.97	5.00	0.96	4.49	1.72	7.43	0.64	0.05	0.22
商代晚期	江西鹰潭角山	61.56	16.78	10.11	1.25	1.67	1.86	5.68	0.64	0.21	0.23
西周中期至春秋中期	江西清江吴城	67.35	13.90	5.47	1.36	3.18	1.88	5.31	1.55	0.00	0.00
西周中期至春秋中期	江西清江吴城	76.58	6.70	4.23	0.66	1.08	0.68	8.79	0.69	0.58	0.00
中国高粱秆灰		71.69	5.56	2.54	0.00	7.70	3.90	6.05	0.59	0.32	1.64
中国稻草灰		80.32	3.26	1.39	0.00	4.93	1.53	5.03	0.58	0.60	2.35
景德镇小毛竹枝叶灰		60.41	0.76	0.36	0.00	5.98	2.80	25.72	0.10	0.90	2.97



HBWKI-46



HBWKI-28



HBWKI-3



HBWKI-35



HBWKI-36



HBWKI-30



HBWKI-57



HBWKI-T9

湖北省出土战国玻璃制品的科技分析与研究



HBWKI-16



HBWKI-17



HBWKI-18



HBWKI-27



HBWKI-47



HBWKI-48

湖北省出土战国玻璃品的科技分析与研究