

湖北襄樊出土有色玻璃串饰的检测分析

李小莉 秦颖 黄凰^① 刘江生^a

(中国科学技术大学科技史与科技考古系 合肥市金寨路 96 号 230026)

^a(湖北省襄樊考古研究所 湖北省襄樊市襄城区小井巷 5 号 441300)

摘 要 运用 X 射线衍射(XRD)和 X 射线荧光光谱(XRF)等手段,对湖北襄樊一处时代在东汉末年至魏晋初年之间贵族墓出土的不同颜色玻璃珠串饰进行了物相和成分分析。结果表明,这些玻璃珠属于低铅的 PbO-SiO₂ 系统配方,各种助熔剂的含量都很低,且矿物原料比较纯,杂质含量低;古代玻璃中常见的铜、铁等致色元素含量很低,而铋的氧化物含量较高,着色效果显著,显示了当时工匠从原料的选择到熔炼玻璃的高超技艺。

关键词 襄樊; 东汉末年至魏晋初年之间; 有色玻璃珠; 化学成分; PbO-SiO₂ 系统

中图分类号: O657.34

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2011)01-0227-03

1 引言

2008 年 11 月,襄樊市文物考古研究所在该市长虹路一建筑工地地下 7m 处发现一座时代约在东汉末年至魏晋初年之间的夫妻合葬墓,该墓葬规模宏大,出土文物种类齐全,其中在墓室前堂发现一串饰(编号为 M1:167)。串珠呈带椭圆孔的扁圆形,大多表面都有一薄层结合紧密的白色物质。由于风化原因,有的串珠已破碎,本次选不同颜色串珠碎块 6 件,进行成分、物相等检测,为揭示其制作配方和工艺提供信息。

2 样品检测分析

所有样品原始表面都有薄的白色风化层,且结合紧密;但新断面呈晶莹剔透的玻璃光泽,贝壳状断口,摩氏硬度 6.3—6.5 左右。体视显微镜下小而密的气泡较多(如图 1)。滴浓度为 10% 的 HCl 溶液,玻璃外面白色氧化层均有气泡产生。

2.1 样品 XRD 物相分析

为了同时检测外面白色氧化层物相,样品经超声波清洗后,氧化层同基体一同研磨待测。XRD 分析仪器采用了中国科学技术大学理化实验中心的样品水平型大功率 TRR-III 型 X 射线粉末衍射仪(日本理学电机公司),工作条件: CuK α 平均为 0.15418nm,电压、电流分别为 40kV, 200mA, 扫描角度范围(2 θ) 5°—70°。所有样品 X 射线衍射谱相似,如图 2、3 所示。

2.2 样品 XRF 成分分析

样品打磨掉表面白色氧化层,清洗后研磨到 200 目左右待测。XRF 测试仪器为中国科学技术

^① 联系人, 电话: (0551) 3603576; E-mail: yingqin@ustc.edu.cn

作者简介: 李小莉(1984—),女,湖北省宜昌市人,硕士研究生,主要从事科技考古方面的研究工作。

收稿日期: 2010-05-04; 接受日期: 2010-06-01

大学理化科学实验中心的 WD-1800 波长色散型 X 荧光光谱仪(日本 SHIMADZU 公司)。工作条件: 4kW 端窗铈靶 X 光管, 管口铍窗厚度为 75 μ m, 电压、电流分别为 40kV 和 95mA。样品采用熔片法测试, 分析结果如表 1。

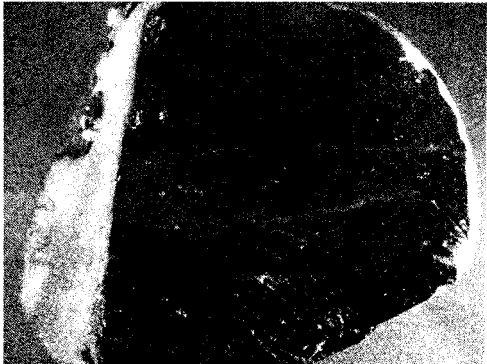


图 1 样品 167-0 体视显微镜

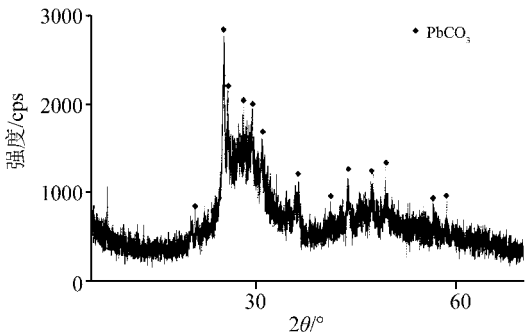


图 2 样品 167-0 XRD 谱(带氧化层)

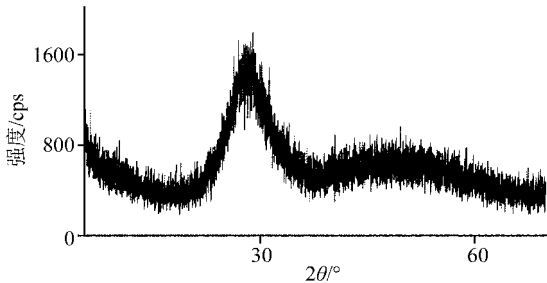


图 3 样品 167-0 XRD 谱(去除氧化层后)

表 1 样品 X 射线荧光分析结果 (W%)

样品	SiO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	Cr ₂ O ₃	ZnO	NiO	Bi ₂ O ₃
167-0 (蓝绿色)	83.47	15.36	0.46	0.057	0.08	0.08	0.13	0.03	0.019	0.01	0.01	0.21
167-1 (淡黄色)	91.80	7.04	0.80	0.088	0.02	0.08	0.02	—	0.027	0.008	0.01	0.07
167-3 (淡黄色)	89.87	9.09	0.82	0.068	0.05	0.05	0.02	0.02	0.016	0.006	0.005	—
167-4 (茶色)	87.02	11.91	0.53	0.063	0.02	0.03	0.03	0.02	0.026	0.008	0.005	0.15
167-5 (淡绿色)	89.94	9.07	0.65	0.05	0.06	0.04	—	0.01	0.015	0.007	0.004	0.13
167-6 (淡黄色)	89.70	9.10	0.87	0.053	0.02	0.10	0.01	0.01	0.011	0.007	0.005	0.10

注: 一代表无数据。

3 结果讨论

(1) 从图 2 可看出, 串饰外面的白色氧化层主要物相是 PbCO₃, 这也和滴浓度为 10% 的 HCl 溶液, 氧化层有气泡产生的现象吻合。去除表面白色氧化层后, 没有了显示碳酸铅的晶体峰, 是弥散峰, 峰在 27 度有晶包, 是玻璃。结合成分分析结果, 串饰外面的白色 PbCO₃ 氧化层应该是玻璃基体

中 PbO 风化作用的产物。这也提醒人们, 在进行文物的无损检测或有限的表面粉末样品检测时, 要注意因表面风化对判定文物材质、物相可能造成的影响。

(2) 从分析的 6 件样品看, 这批玻璃串饰属铅硅玻璃 (PbO-SiO_2) 系, 几乎不含其他助熔物质, 且矿物原料比较纯, 杂质含量之低在目前已公布的分析结果中是绝无仅有的。铅硅玻璃系前人也有分析, 但绝大多数属高铅体系, 多数 PbO/SiO_2 大于 1^[1,2], 如史美光等分析的 2 件唐宋时期的玻璃珠和玻璃葫芦制品的 PbO 含量分别达 68.51% 和 70.04%^[3], R. H. Brill 分析的一件公元前 2 世纪至公元 2 世纪间的黑色耳珰 PbO 含量是 61.9%^[4]。而这批玻璃串饰 PbO 含量在 10% 左右, 最高也只有 15.36%, 明显低得多。这样的原料配方, 加上又没有其他助熔剂, 要熔化制成玻璃串饰就需要较高的炉温技术。襄樊-随州一带是古楚地玻璃生产的中心之一, 玻璃制作技术一直很高。早在西周时期该地就有利用石英砂制作“石英珠”^[5], 春秋战国时期更有制作精良的镶嵌玻璃珠——“蜻蜓眼”。古楚国高超的青铜冶铸技术为该地玻璃制作技术, 尤其高温技术奠定了基础。

(3) 所分析的 6 件样品中, 有 5 件都含有一定量的 Bi_2O_3 , 含量在 0.07%—0.21% 之间, 明显高于常见的 Fe 、 Cu 致色元素, 且颜色越深 Bi_2O_3 含量越高。现在玻璃工业中, 铋的氧化物即是有色玻璃重要的着色剂, 还具有提高玻璃折射率等功效。那么近 2000 年前我们的祖先是否已经认识到了这一点, 也就是说铋的氧化物 (Bi_2O_3 或 BiO) 是有意加入的, 还是无意中有其他物料带入的值得深入研究。从分析的样品情况来看, 由于 Fe 、 Cu 等致色元素含量很低, 铋氧化物的着色效果是显而易见的, 我们倾向于含铋物料的加入是当时工匠们的有意之举。当然, 这并不是说他们已经掌握了冶炼金属铋或铋氧化物的技术, 而可能是通过长期实践, 慢慢意识到了某地产的某种玻璃物料中(根据自然界铋矿床的伴生关系, 很可能是铅料)含有某种特殊东西, 它能使玻璃珠产生更鲜艳的颜色。

4 结论

所分析的 6 件彩色古玻璃串饰都是低铅的 PbO-SiO_2 系统配方, 其他助熔剂物料含量很低; 熔炼玻璃的物料都是精选的, 杂质含量很低。 Fe 、 Cu 等致色元素含量低, 铋氧化物的含量较高, 着色效果是显而易见的。所有这些都显示出当时工匠从原料的选择到熔炼玻璃的高超技艺。

参考文献

- [1] 赵虹霞, 李青会, 干福熹等. 广西合浦地区出土汉代古玻璃的质子激发 X 荧光分析[J]. 核技术, 2007, 1(1): 30—31.
- [2] 李飞, 李青会, 干福熹等. 一批中国古玻璃化学成分分析[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(5): 581—586.
- [3] 史美光, 何欧里, 吴宗道等. 一批中国古代铅玻璃的研究[A]. 中国古玻璃研究——1984 年北京国际玻璃学术讨论会论文集[C]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986. 5—9.
- [4] Brill R H. 一批早期中国玻璃的化学分析[A]. 中国古玻璃研究——1984 年北京国际玻璃学术讨论会论文集[C]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986. 15.
- [5] 襄樊市考古队等. 枣阳郭家庙曾国墓地[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 293.

Detection and Analysis of Colored Glass Excavated in Xiangfan Hubei

LI Xiao-Li QIN Ying HUANG Huang LIU Jiang-Sheng^a

(Department of History of Science and Archaeology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)
a(Xiangfan Institute of Archaeology, Xiangfan, Hubei 441300, P. R. China)

Abstract Different colored glass beads excavated in a noble tomb between later Eastern Han Dynasty and earlier Wei-Jin Dynasty at Xiangfan in Hubei were analyzed by X-ray diffraction and X-ray fluorescence spectroscopy. These glass beads belong to low PbO-SiO_2 system formulation, the content of various cosolvent is lower due to the pure mineral raw materials and lower impurity content. The content of Cu and Fe colored matter is low in ancient glass, but content of bismuth oxide is higher with obvious stain effect. The craftsmen's skill was excellent from the choice of raw material to the melting of glass.

Key words Xiangfan; Between Later Eastern Han Dynasty and Earlier Wei-Jin Dynasty; Colored Glass Beads; Chemical Composition; PbO-SiO_2 System