

特约专栏

## 一批河南出土东周至宋代玻璃器的无损分析

董俊卿<sup>1</sup>, 李青会<sup>1</sup>, 干福熹<sup>1</sup>, 胡永庆<sup>2</sup>, 程永建<sup>3</sup>, 蒋宏杰<sup>4</sup>

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所科技考古中心, 上海 201800)

(2. 河南省文物考古研究所, 河南 郑州 450000)

(3. 洛阳文物考古研究院, 河南 洛阳 471000)

(4. 南阳市文物考古研究所, 河南 南阳 473000)

**摘要:** 为探索古代中原地区早期玻璃器的技术起源、发展和成分体系, 选取了河南新郑、南阳、荥阳和洛阳等地出土的一批东周至宋代的 26 件古代玻璃器及 1 件汉代釉陶器, 利用外束 PIXE 和  $\mu$ XRF 对其进行了无损分析。分析结果表明, 不同时代玻璃器的化学成分体系存在一定差异。东周时期有  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  和  $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$  两种体系; 汉代有  $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$  和  $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  3 种体系; 唐、宋时期则有  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  和  $\text{PbO}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  两种体系。结合以往研究成果, 讨论了器物来源、风化对定量分析的影响以及主要的着色离子等相关问题。其中,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  体系玻璃为西方舶来品, 其他系统的玻璃器为我国自制。由于表面风化, 不同成分体系的古代玻璃都存在主要助熔剂的流失现象, 流失程度与样品风化程度密切相关。这些玻璃的不同着色特征, 与过渡金属元素密切相关。研究为探讨早期中外玻璃贸易和技术交流, 以及中国古代玻璃的起源与发展提供了新的科学依据。

**关键词:** 古代玻璃; 化学成分体系; 无损分析

中图分类号: K876.9 / TQ171.71 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2012)11-0009-07

## Non-Destructive Analysis of Some Glass Artifacts Dated from Eastern Zhou to Song Dynasty Unearthed from Henan Province

DONG Junqing<sup>1</sup>, LI Qinghui<sup>1</sup>, GAN Fuxi<sup>1</sup>, HU Yongqing<sup>2</sup>,  
CHENG Yongjian<sup>3</sup>, JIANG Hongjie<sup>4</sup>

(1. Center of Sci-tech Archaeology, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, CAS, Shanghai 201800, China)

(2. Provincial Institute of Cultural Relics and Archeology of Henan, Zhengzhou 450000, China)

(3. Luoyang Municipal Institute of Cultural Relics, Luoyang 471000, China)

(4. Municipal Institute of Cultural Relics and Archeology of Nanyang, Nanyang 473000, China)

**Abstract:** To trace the technological origin, development and chemical composition system, in the present research, a total of 26 glass artifacts and 1 glazed pottery of the Han Dynasty were analyzed non-destructively by means of external beam proton induced X-ray emission (PIXE) and portable energy dispersive X-ray fluorescence ( $\mu$ XRF) spectroscopy. These ancient glass artifacts dated from the Eastern Zhou to the Song Dynasty were unearthed from Xinzheng, Nanyang, Xingyang, Luoyang and other cities in Henan province. It is found that the chemical composition systems of these glass artifacts showed some different characteristics in different historic periods. During the Eastern Zhou, there were  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  and  $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$  glasses.  $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}-\text{SiO}_2$  and  $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  glasses were found in the Han Dynasty. While in the Tang and Song Dynasties, both  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  and  $\text{PbO}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  glasses were identified. Among them, the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  glasses were imported from the West and the others were native products of China. The main fluxes used

in these ancient glasses were lost with different amount depending on the level of the surface weather. The versatile colors of these glasses were related to different transition metal elements. The results obtained provided some new clues to trace the early glasses trade and technical exchanges between China and abroad, and also to understand the origin and development of ancient Chinese glasses.

**Key words:** glass artifacts; chemical composition systems; non-destructive analysis

收稿日期: 2012-05-25

基金项目: 国家文物局指南针计划专项项目(中国古代玻璃的价值挖掘与数据库建设研究); 科技部 973 项目(2012CB720906, 2012CB720901)

第一作者: 董俊卿, 男, 1980 年生, 助理研究员

通信作者: 李青会, 男, 1973 年生, 研究员, 硕士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.11.02

## 1 前言

在过去的近 10 年中, 由于文物考古界和自然科学界的共同努力, 对中国出土古代玻璃在整体性和区域性专题研究两个方面都取得了积极进展。根据对目前研究结果的分析, 在战国时期我国可能至少存在 2 个铅钡玻璃或使用铅钡釉陶的制作中心, 如中原地区的河南、长江流域的湖北和湖南。另外, 黄河流域的陕西、甘肃等地也可能是一个制作中心。河南境内也曾出土不少西周至春秋时期的“料器”(主要为料珠和料管)<sup>[1-2]</sup>, 但这些料珠、料管尚不是真正意义上的玻璃, 大部分属于由石英砂和少量助熔剂形成的“釉砂”(Faience), 还有一小部分西周早期料珠为滑石制品。釉砂制作技术的形成和发展, 为制作玻璃提供了重要的技术基础。为进一步阐明这两类器物在制作技术上的内在联系, 我们对河

南出土的战国及更晚时期的玻璃制品进行了分析研究。为了保证器物的完整性, 绝大多数样品采用了无损分析技术进行了分析, 仅极少样品采用扫描电镜进行了比较研究。

## 2 实验

### 2.1 实验样品

所用的实验样品均为科学发掘的文物, 分别出自河南省境内的新郑、南阳、荥阳和洛阳等地, 时间从东周至宋代。这些玻璃器主要为蜻蜓眼珠等小型珠饰以及蝉、耳鼻塞等明器, 在发掘报告中往往被称为“料器”。图 1 是所分析的玻璃器样品的照片, 表 1 是相应于图 1 样品的编号、名称、时代、出土地点等基本情况。样品分别由河南省文物考古研究所、南阳市文物考古研究所和洛阳文物考古研究院提供。

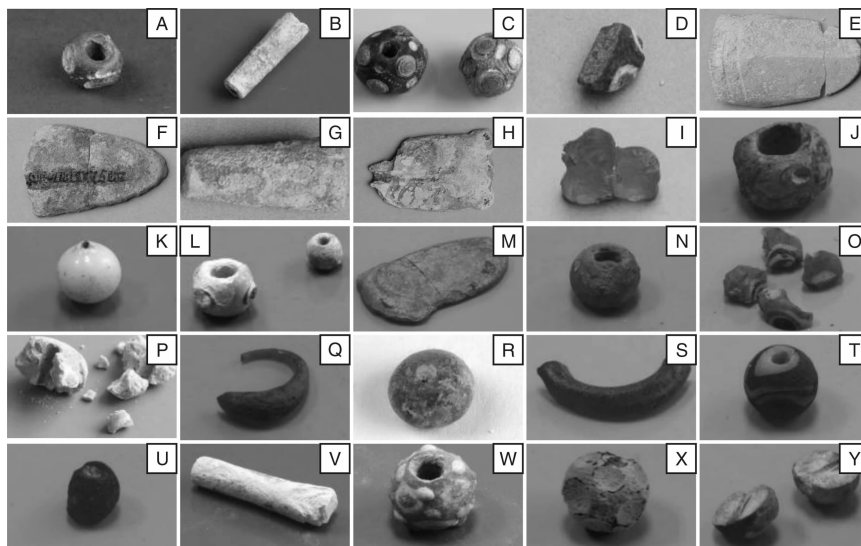


图 1 所分析的河南出土玻璃器样品的照片

Fig. 1 Photos of the glass samples unearthed from the Henan province

### 2.2 实验

外束 PIXE 分析在复旦大学现代物理研究所进行, 测试时样品置于大气环境中, 可对样品进行主量元素和微量元素分析。所用质子束由串列加速器加速后能量约为 3.0 MeV 的高能粒子束, 真空室与大气之间以 7.5  $\mu\text{m}$  的 Kapton 膜相隔; 样品距离 Kapton 膜约 10 mm, 质子束穿过 Kapton 膜和空气, 到达样品表面的实际能量为 2.8 MeV, 束斑直径为 1 mm, 束流为 0.01 nA。X 射线用 Si(Li) 探测器测量, 系统对 Mn 的  $K_{\alpha}$  (5.9 keV) 的能量分辨率 (FWHM) 为 165 eV。采用 GUPIX-96 程序进行解谱分析, 可测得样品中原子序数大于 10 ( $Z \geq 11$ ) 的各元素组成, 实验采用标准样品作为参考。外束 PIXE 对 K 和 Ca 的分析灵敏度达 2  $\mu\text{g/g}$ , 对高 Z 元素的

分析灵敏度约 20  $\mu\text{g/g}$ 。为测得样品中 Na 的质量分数, 测量时在样品与探测器间用 He 气包围, 以减少大气对轻元素的吸收损耗。常量元素的实验统计误差约为 5%, 微量元素的约为 15%。

pXRF 分析采用上海光学精密机械研究所科技考古中心的 OURSTEX 100FA 便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪, 其靶材为 Pd, X 射线管的激发电压最高达 40 kV, 最大功率为 50 W, X 射线焦斑直径约为 2.5 mm。谱仪主要由测量部、X 射线源高压单元、样品腔和数据处理单元 (PC) 4 个部分组成。数据处理单元主要包括控制仪器运转的控制软件及进行定性、定量分析软件。使用的 X 射线荧光探测器为专门针对轻元素探测的 SDD 探测器, 能谱分辨率为 145 eV。

表 1 所分析的河南出土玻璃器样品概况  
Table1 Brief information of the glass samples unearthed from the Henan province

Sample No.	Site	Name	Date	Location
HNWKIV-06(A)	M38: 3	Eye-bead	Eastern Zhou	Xi-ya-si at Xinzheng
NYWK I -3(B)	M21: 4	Nose plug ( <i>bi sai</i> )	Western Han Dynasty	Wan-jia-yuan at Nanyang
NYWK I -5-1 ~2(C)	M24	Eye-beads	Late Western Han Dynasty	Wan-jia-yuan at Nanyang
HNWKII-83(D)	M4: 0220	Eye-bead	Late of Spring and Autumn period	Jiuxian village at Ye county
HNWKII-84(E)	Mb-0515-36	Cicada	Han Dynasty	Xue village site at Xing county
HNWKII-85(F)	II M11: 5	Cicada	Han Dynasty	Xue village site at Xing county
HNWKII-86(G)	IVM52: 3	Ear or nose plug ( <i>erbisai</i> )	Han Dynasty	Xue village site at Xing county
HNWKII-87(H)	IIM243: 66	Cicada	Han Dynasty	Xue village site at Xing county
HNWKII-88(I)	IIT1110M217: 7	Zoomorphic ornament	Han Dynasty	Xue village site at Xing county
HNZZ-58(J)	2006XXIIT1110M217	Eye-bead	Han Dynasty	Xue village site at Xing county
HNZZ-59(K)	2006XXIIT1210M221: 3	White bead	Han Dynasty	Xue village site at Xing county
HNZZ-65、66(L)	2006XXIIM243: 22 - 1 ~2	Eye-beads	Han Dynasty	Xue village site at Xing county
HNLY-03(M)	M1026: 26	Cicada	Early Eastern Han Dynasty	Shao-gou at Luoyang city
HNLY-05(N)	M18	Liao zhu	Middle of Western Han Dynasty	Shaogou at Luoyang city
HNLY-08(O)	M8371	Eye-bead	Warring States Period	International Trade Building at Luoyang city
HNLY-09(P)	M3943	Eye-bead	Warring States Period	Zhen-zhi-chang at Luoyang city
HNLY-10(Q)	M405: 2	Liao er bei	Tang Dynasty	eExcavating area at Luoyang city
HNLY-11(R)	M15: 8(9: 1962)	Bead( Liao zhu )	Tang Dynasty	Aqueduct at Mangshan Mountain, Luoyang city
HNLY-12(S)	M23: 1(9: 962)	Liaohuan	Tang Dynasty	Excavating area at Luoyang city
HNLY-14(T)	M54: 6(9: 1951)	Bead( Liao zhu )	Song Dynasty	Aqueduct at Mangshan Mountain, Luoyang city
HNLY-15(U)	M433: 3(9: 1149)	Liaozhu	Song Dynasty	Aqueduct at Mangshan Mountain, Luoyang city
HNLY-16(V)	M71: 1(9: 983)	Hair clasp( Zan )	Song Dynasty	Aqueduct at Mangshan Mountain, Luoyang city
HNLY-17(W)	M2: 15(9: 1817)	Eye-bead	Han Dynasty	Ren-wei-lou at Luoyang city
HNLY-18(X)	M21: 6(9: 857)	Eye-bead	Western Han Dynasty	Control-flood aqueduct at Luoyang city
HNLY-20(Y)	- 129: 24	Liao zhu	Han Dynasty	No. 401 excavating area of at Luoyang city

3 结果和讨论

3.1 化学成分体系

样品化学成分的分析结果见表 2。测试前用酒精轻轻擦拭样品表面。个别残损样品除进行表面测试外，也将其表面磨出新鲜面进行对比分析。按助熔剂的不同，可将样品划分为以下几种体系：

3.1.1 Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃

该类样品有 HNWKII-83(春秋晚期)、HNLY-08(战国)和 HNLY-09(战国)及 HNLY-11(唐代)，共计 4 件。样品主要化学成分为 SiO<sub>2</sub>、CaO 和 Na<sub>2</sub>O，但 Na<sub>2</sub>O 存在不同程度的流失，其他化学成分变化较小。

春秋战国时期的 3 件样品皆为蜻蜓眼玻璃珠，均有不同程度的残损。这些样品以 Na<sub>2</sub>O 和 CaO 为助熔剂。样品的助熔剂 Na<sub>2</sub>O 含量变化较大，在 0% ~ 14.99% 之间(质量分数，下同)，而其他化学成分变化相对较小，如主要化学成分 SiO<sub>2</sub> 含量分布范围为 67.76% ~

85.60%、CaO 含量分布范围为 2.53% ~ 9.89%。值得注意的是，样品 HNWKII-83 和 HNLY-08 的白色眼圈部位，分别较高的 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(含量为 4.68%) 和 CaO(含量为 21.10%)，远高于其它部位以及其它样品，而 Na<sub>2</sub>O 含量较低。另外，样品 HNLY-08 的白色眼圈和眼珠部位含有一定量的 CoO(0.67%、0.28%)。

唐代样品 HNLY-11，名为料珠，实为蓝玻璃珠，该样品保存较为完整，但因受风化腐蚀影响，表面蓝色存在不同程度的褪色和改变。此次仅测试分析了样品表面，Na<sub>2</sub>O 含量为 2.81%，应该是流失所致。SiO<sub>2</sub> 含量为 66.00%、CaO 含量为 11.20%，其他化学成分为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(6.11%)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4.47%)、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1.19%)、K<sub>2</sub>O(1.26)和 MnO(1.21%)等。

3.1.2 PbO-BaO-SiO<sub>2</sub> 和 PbO-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃

属于这两种体系的玻璃样品共 17 件，约占所分析样品总数的 63%。其中，属于铅钡玻璃体系的样品有东周的 HNWKIV-06、以及汉代的 NYWKI-5-1、NYWKI-5-2、

表 2 河南出土玻璃样品的化学成分测定结果( w/% )

Table 2 Chemical composition of the glass samples unearthed from the Henan province( w/% )

Sample No.	Measured point	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CuO	PbO	BaO	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NWK II -83a	blue body	1.89	0.92	3.52	77.01	1.06	0.67	0.00	0.86	9.58	0.03	0.03	0.07	0.84	0.00	2.80	0.59	0.00	0.00
HNWK II -83b	yellow eyeball	0.00	1.59	3.75	79.32	1.01	1.29	0.00	0.44	9.89	0.25	0.11	0.00	0.95	0.00	0.92	0.48	0.00	0.00
HNWK II -83c *	fresh blue body	14.99	1.31	3.82	67.76	0.31	N. D	N. D	0.40	7.21	N. D	0.04	N. D	0.27	N. D	2.00	N. D.	0.19	0.72
HNWK II -83d *	white eye part	2.82	1.26	2.87	55.43	0.15	N. D	N. D	0.29	5.59	N. D	0.03	N. D	N. D.	N. D	0.03	N. D.	0.06	4.68
HNLY-08a	blue body	7.78	1.01	7.57	71.30	0.56	0.91	0.55	0.51	7.91	0.10	0.00	0.00	0.69	0.00	1.06	0.00	0.00	0.00
HNLY-08b	white eye part	0.00	1.97	9.19	54.40	2.41	1.97	0.53	0.32	22.10	1.32	1.54	0.34	2.44	0.67	0.49	0.00	0.00	0.00
HNLY-08c	blue eyeball	9.75	0.72	4.65	69.50	0.33	0.72	0.58	1.40	8.21	0.12	0.00	0.00	3.31	0.28	0.36	0.00	0.00	0.00
HNLY-09a	black eyeball	2.35	2.30	11.96	67.94	0.64	2.17	0.00	3.62	4.81	0.39	0.04	0.00	3.39	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00
HNLY-09b	yellow body	0.97	0.86	8.49	77.75	0.59	1.03	0.00	0.96	4.60	0.34	0.04	0.00	2.98	0.03	1.00	0.00	0.00	0.00
HNLY-09c	green body	0.70	1.17	7.38	78.50	0.68	0.05	0.00	1.84	4.04	0.15	0.00	0.00	3.04	0.00	2.45	0.00	0.00	0.00
HNLY-09d	vitreous body	0.76	0.94	5.76	85.60	0.26	0.00	0.06	0.68	2.53	0.09	0.00	0.00	1.69	0.07	1.55	0.00	0.00	0.00
HNLY-09e※	vitreous body	8.27	2.28	3.72	73.35	0.00	0.01	0.00	3.58	5.67	0.00	0.00	0.02	1.14	0.00	1.70	0.00	0.00	0.00
HNWKIV-06a *	black body	3.06	1.21	1.90	40.77	N. D.	N. D	N. D	0.16	N. D.	N. D	0.01	N. D	0.18	N. D	1.84	33.92	0.55	0.00
HNWKIV-06b *	part of the shed eyeball	1.39	1.08	4.67	33.11	N. D.	N. D	N. D	N. D	0.06	N. D	0.02	N. D	0.36	N. D	1.64	38.34	0.69	0.00
NYWK I -3	white surface	0.00	0.00	2.89	5.00	0.49	0.00	0.00	0.17	0.09	0.00	0.00	0.00	0.49	0.10	0.00	89.65	0.00	0.00
HNLY-05	yellow body	0.00	1.37	4.18	41.00	8.08	0.00	0.16	0.10	1.72	0.96	0.00	0.00	0.23	0.00	0.62	41.60	0.00	0.00
NYWK I -5-1a	green eyeball	4.87	1.34	5.38	57.05	1.27	0.00	0.00	0.42	1.07	0.00	0.00	0.00	0.38	0.00	1.49	17.73	7.08	0.00
NYWK I -5-1b	black body	1.78	0.68	2.25	26.73	7.05	0.00	0.00	0.36	1.27	0.00	0.02	0.13	15.31	0.00	0.15	36.36	6.66	0.00
NYWK I -5-1c	white eye part	1.00	1.23	2.49	51.56	2.75	0.00	0.00	0.08	0.51	0.00	0.08	0.00	4.66	0.00	0.21	32.19	2.75	0.00
NYWK I -5-2a	green eyeball	2.46	1.10	5.91	57.99	1.41	0.00	0.00	0.33	1.17	0.00	0.00	0.00	0.46	0.00	1.51	19.36	6.93	0.00
NYWK I -5-2b	white surface	0.03	1.38	7.02	53.48	0.98	0.00	0.00	0.26	1.57	0.03	0.06	0.00	1.22	0.00	0.61	28.74	2.57	0.00
HNLY-18	black body	0.26	1.18	13.50	66.60	2.88	1.94	0.10	0.43	5.42	0.00	0.00	0.00	0.78	0.00	0.40	5.67	0.83	0.00
HNLY-03a	weathered surface	0.00	0.00	4.86	23.80	26.40	0.00	0.53	0.43	12.6	0.30	0.00	0.00	0.63	0.00	0.22	30.20	0.00	0.00
HNLY-03b	green point	1.08	0.76	3.30	54.00	12.60	0.00	0.59	0.97	2.93	0.00	0.00	0.05	0.30	0.00	0.13	19.70	3.55	0.00
HNWK II -84a	front side	0.23	0.40	1.34	30.08	15.58	0.00	0.00	0.44	14.44	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	28.75	6.82	0.00
HNWK II -84b	dark-color of the back	0.00	1.05	1.70	12.10	15.45	1.27	0.00	0.14	15.32	0.13	0.23	0.00	0.22	0.00	0.05	44.08	6.83	0.00
HNWK II -84c	section side	1.52	0.06	0.88	39.77	1.23	0.00	0.00	0.07	0.18	0.00	0.08	0.00	0.05	0.00	0.00	38.64	17.46	0.00
HNWK II -84d	fresh front part	0.56	0.20	0.78	37.15	4.13	0.00	0.00	0.14	3.27	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	0.00	40.73	12.04	0.00
HNWK II -85a	fresh front part	0.00	0.37	1.01	42.11	6.24	0.00	0.00	0.22	3.50	0.00	0.07	0.00	0.06	0.00	0.06	40.60	3.54	0.00
HNWK II -85b	section side	0.00	0.59	1.58	23.54	4.35	0.11	0.00	0.16	3.58	0.00	0.06	0.00	0.13	0.00	0.06	49.15	15.13	0.00
HNWK II -86a	surface	0.00	0.75	1.55	22.48	4.87	0.00	0.00	0.00	4.39	0.00	0.05	0.00	0.27	0.00	0.00	59.47	4.54	0.00
HNWK II -86b	flash point	0.00	0.68	1.76	25.33	4.26	0.00	0.00	0.00	2.91	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	57.85	4.03	0.00
HNWK II -87a	Section side	0.00	0.62	3.05	38.52	1.00	0.00	0.00	0.30	2.44	0.00	0.09	0.00	0.62	0.00	0.00	36.24	14.24	0.00
HNWK II -87b	fresh surface	0.00	0.26	0.68	15.59	4.80	6.41	0.00	0.16	2.72	0.09	0.23	0.00	0.07	0.00	0.00	42.15	23.63	0.00
HNWK II -87c	weathered surface	0.00	0.00	1.62	13.84	15.08	3.18	0.00	0.19	16.21	0.00	0.19	0.00	0.27	0.00	0.00	32.42	14.71	0.00
HNWK II -88	vitreous body	2.11	1.43	4.43	51.80	1.44	0.00	0.00	0.09	3.21	0.00	0.07	0.00	0.47	0.00	0.35	24.90	7.69	0.00
HNZZ-58	vitreous body	0.00	1.21	3.01	57.00	7.30	0.00	0.51	0.35	2.74	0.12	0.00	0.00	0.41	0.00	0.36	26.70	0.24	0.00
HNZZ-59	vitreous body	0.82	0.51	7.32	74.80	1.79	0.00	0.52	6.05	7.46	0.04	0.00	0.00	0.46	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00
HNZZ-65	vitreous body	0.00	0.49	1.19	62.50	2.03	0.00	0.33	0.09	0.41	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.23	32.40	0.00	0.00
HNZZ-66	vitreous body	0.77	0.57	1.82	58.70	3.73	0.00	0.44	0.17	1.16	0.04	0.00	0.03	0.98	0.03	0.09	31.40	0.00	0.00
HNLY-17a	vitreous body	0.22	1.09	6.68	31.70	17.00	0.75	0.24	0.46	4.69	0.00	0.00	0.04	16.99	0.14	0.75	18.60	0.58	0.00
HNLY-17b	blue eyeball	0.00	0.58	5.17	23.80	18.00	2.45	0.77	0.68	6.82	0.00	0.00	0.23	2.25	0.00	2.24	33.30	3.72	0.00
HNLY-17c	white point	1.63	1.85	12.60	54.50	7.01	2.05	0.27	1.39	3.41	0.00	0.00	0.05	1.39	0.02	0.12	9.46	4.29	0.00
HNLY-20	vitreous body	0.00	0.75	2.93	51.50	11.2	0.00	0.22	0.11	1.31	0.00	0.00	0.10	0.16	0.00	0.86	24.60	6.19	0.00
HNLY-11	vitreous body	2.81	0.70	6.11	66.00	1.19	1.30	0.63	1.26	11.2	0.52	0.00	1.21	4.47	0.00	0.78	1.80	0.00	0.00
HNLY-12	vitreous body	0.00	1.17	7.81	38.00	13.30	0.00	1.17	3.60	2.85	0.03	0.00	0.03	0.47	0.00	4.50	26.90	0.00	0.00
HNLY-10	vitreous body	2.18	2.59	10.50	47.00	7.85	3.39	0.52	3.89	2.26	0.00	0.00	0.08	0.65	0.00	1.45	17.70	0.00	0.00
HNLY-14a	red point	0.20	0.60	3.78	47.00	8.01	0.79	0.76	8.73	3.27	0.04	0.00	0.03	2.47	0.03	1.95	22.30	0.00	0.00
HNLY-14b	white point	1.56	1.76	8.09	51.30	4.67	1.10	0.24	3.24	10.40	0.06	0.00	0.00	0.92	0.04	0.08	16.50	0.00	0.00
HNLY-15	vitreous body	1.02	1.47	6.14	43.40	11.00	0.00	0.22	4.60	1.54	0.04	0.00	0.00	1.33	0.03	6.91	22.40	0.00	0.00
HNLY-16	vitreous body	0.00	1.00	3.41	27.00	5.32	0.00	0.65	1.61	1.44	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	59.40	0.00	0.00

\* Determined by pXRF; ※Determined by SEM-EDS; the others measured by PIXE

HNLY-18、HNLY-03、HNWKΠ-84、HNWKΠ-85、HNWKΠ-86、HNWKΠ-87、HNWKΠ-88、HNZZ-58 和 HNLY-20。有 6 颗蜻蜓眼玻璃珠，其中 3 颗(NYWK I -5-1、NYWK I -5-2、HNLY-17)保存基本完整，其 PbO 和 BaO 含量分布范围则分别为 17.73% ~ 36.36% 和 2.57% ~ 7.08%，但样品 HNLY-17 的白色眼珠部位 PbO 含量相对较低，仅为 9.46%。其他玻璃蝉和耳鼻塞等 PbO 和 BaO 的含量相对较高，分别为 24.90% ~ 59.47% 和 3.54% ~ 17.46%。另外，样品 NYWK I -5-1 和 HNLY-17 的基本部位含有较高的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (分别为 15.31% 和 16.99%)。

相对而言，另外 3 颗可能属于铅钡玻璃的样品 HNWKIV-06、HNLY-18 和 HNZZ-58 均为蜻蜓眼玻璃珠，风化残损严重，眼珠均已脱落。样品 HNWKIV-06a、HNWKIV-06b 和 HNZZ-58 的 PbO 含量分别为 33.92%、38.34% 和 26.70%，但其 BaO 含量非常低，均不足 1% (0.24% ~ 0.69%)；而样品 HNLY-18 的 PbO 和 BaO 含量也都非常低，分别为 5.67% 和 0.83%，这与风化导致 BaO 流失有关。

属于 PbO-SiO<sub>2</sub> 系统样品有 HNZZ-65 和 HNZZ-66 两件，均为汉代。其主要化学成分为 SiO<sub>2</sub> 和 PbO，其中 SiO<sub>2</sub> 含量分别为 62.50% 和 58.70%，助熔剂 PbO 含量分别为 32.40% 和 31.40%。

### 3.1.3 K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃

该体系仅 1 件，即样品有 HNZZ-59，汉代。化学组分中 SiO<sub>2</sub> 含量为 74.80%，CaO 含量为 7.50%，K<sub>2</sub>O 含量为 6.10%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 7.30%，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量为 1.80%，其他氧化物如 CuO、Na<sub>2</sub>O、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等皆 < 1%。

### 3.1.4 K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃

唐代的 HNLY-12 以及宋代的样品 HNLY-10、HNLY-14、HNLY-15 和 HNLY-16，共计 5 件。其主要化学成分为 SiO<sub>2</sub>、PbO 和 K<sub>2</sub>O，均不含 BaO，其 SiO<sub>2</sub>、PbO 和 K<sub>2</sub>O 的含量分布范围分别是 27.00% ~ 51.30%、17.70% ~ 59.40% 和 1.61% ~ 8.73%。

## 3.2 讨论

### 3.2.1 助熔剂和玻璃体系演变及来源

以往研究认为，中国自制的古代玻璃的化学成分的演变规律是：自春秋到战国前期(800 ~ 400 B. C.) 为 K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系统，自战国至东汉(400 B. C ~ 200 A. D) 为 PbO-BaO-SiO<sub>2</sub> 系统和 K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系统，自东汉至唐代(200 A. D ~ 700 A. D) 为 PbO-SiO<sub>2</sub> 系统，自唐代至元代(600 A. D ~ 1200 A. D) 为 K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> 系统<sup>[3]</sup>。西方 Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系统至迟在战国早期业已传入我国<sup>[4]</sup>。此次分析的样品与以往分析的中国出土古代玻璃成分演

变规律相一致。

中国出土最早的玻璃器在春秋晚期至战国初期，多为蜻蜓眼玻璃珠，如安徽亳州春秋末战国初半透明灰色眼珠<sup>[5]</sup>、河南固始侯古堆春秋末 1 号墓蜻蜓眼珠(吴国太子夫差妻子之墓，公元前 504 年)<sup>[6]</sup> 和浙川徐家岭战国墓蜻蜓眼珠<sup>[4]</sup>、湖北随州擂鼓墩湖北随县曾侯乙墓<sup>[7]</sup> 以及擂鼓墩 2 号墓出土的蜻蜓眼珠(公元前 400 年左右)<sup>[8]</sup>，经分析明确玻璃体系都属于 Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系统，系西方舶来品，此次分析的春秋晚期至战国时期的蜻蜓眼玻璃珠 HNWKΠ-83、HNLY-08 和 HNLY-09 及唐代料珠样品 HNLY-11 均属于此类。这些样品中 K<sub>2</sub>O 和 MgO 的含量基本都在 1.5% 以下，仅个别样品的 K<sub>2</sub>O 含量在 2% 左右，采用的是天然泡碱(Natron)作为助熔剂。稍后在战国早中期，我国便开始仿制蜻蜓眼珠，有 K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 和 PbO-BaO-SiO<sub>2</sub> 系统，不过采用硝石(Salt peter, KNO<sub>3</sub>)以及方铅矿(Galena, PbS)和重晶石(Barite, BaSO<sub>4</sub>)等作为助熔剂，如湖北江陵九店等地出土的蜻蜓眼珠就包含这两种体系<sup>[2]</sup>。战国时期，中国自制的玻璃器除了仿制西方蜻蜓眼珠外，还仿制古代玉器如璧、蝉、耳鼻塞及青铜剑饰。战国至汉代时期，铅钡硅酸盐玻璃在全国有很大的流传和扩展，从南方的广东、广西、西南的四川、贵州、西北传至青海、甘肃、东北至辽宁、内蒙古<sup>[9]</sup>。

此次分析的东周蜻蜓眼珠样品 HNWKIV-06 和汉代的蜻蜓眼珠 NYWK I -5-1、NYWK I -5-2、HNLY-17、HNLY-18 和 HNZZ-58，以及汉代的料珠 HNLY-20、蝉 HNLY-03、HNWKΠ-84、HNWKΠ-85、HNWKΠ-87、HNWKΠ-88 和耳鼻塞 HNWKΠ-86 均属于我国自制的 PbO-BaO-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃，而茱阳薛村出土的汉代白玻璃珠样品 HNZZ-59 则属于中国自制的 K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃。由此，东周样品 HNWKIV-06 的年代上限应该是在战国早期。大约在东汉时期中国开始烧制高铅玻璃，即 PbO-SiO<sub>2</sub> 系统，此次分析的汉代料珠样品 HNZZ-65 和 HNZZ-66 均属此类。由于高铅玻璃对熔炼用的耐火坩埚的腐蚀性很大，自此以后，从唐代开始逐渐用氧化钾替代部分氧化铅而形成 K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃<sup>[3]</sup>，此次分析唐宋时期的料环、料珠和簪样品 HNLY-12、HNLY-10、HNLY-14、HNLY-15 和 HNLY-16 属于此类。此次分析的出土于叶县和洛阳来自西方的春秋晚期战国时期镶嵌蜻蜓眼钠钙硅酸盐玻璃珠，为我们提供了汉代之之前古代丝绸之路上中古玻璃及其技术信息。

值得注意的是，在叶县旧县出土的春秋晚期蜻蜓眼玻璃珠 HNWKΠ-83 的白色眼圈中检测出较高的 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4.68%)，这在新疆拜城、塔城和克孜尔<sup>[10]</sup> 以及湖北

随州擂鼓墩 2 号墓<sup>[8]</sup>中出土的玻璃器珠中也有发现,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  的引入主要起到乳浊剂的作用。

### 3.2.2 着色剂成分

由分析结果可以看出, 该批玻璃中有特色的着色剂有以下几种:

**$\text{Co}^{2+}$  着色**  $\text{CoO}$  含量在 0.1% 以上, 系人为引入, 不可能为杂质。 $\text{Co}^{2+}$  为较强的蓝色着色离子。如 HNLV-08(战国蜻蜓眼珠), 其蓝色眼珠  $\text{CoO}$  含量为 0.28%。中国古代玻璃中使用  $\text{CoO}$  做着色剂(含量  $\geq 0.1\%$ ), 大致从东汉开始, 而西方古代两河流域(美索不达米亚)和古埃及使用钴蓝约在公元前 1 000 年<sup>[4]</sup>。所以,  $\text{Co}$  料的使用也是该蜻蜓眼玻璃珠西方传入的一个重要证据。

**$\text{Cu}^{2+}$  着色** 蓝(绿)色着色剂以  $\text{CuO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为主, 其中  $\text{CuO}$  含量在 2% 以上, 系人为引入, 不是杂质。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  则为杂质, 皆  $< 4\%$ 。如样品 HNWKII-83(春秋晚期蜻蜓眼珠), 蓝色基体  $\text{CuO}$  含量为 (2.00% ~ 2.80%); HNLV-09(战国蜻蜓眼珠), 其绿色基体的  $\text{CuO}$  含量为 2.45%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量为 3.04%; HNLV-12(唐代蓝绿色料环), 其  $\text{CuO}$  含量为 4.50%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量为 0.47% 以及 HNLV-15(宋代蓝绿色料珠), 其  $\text{CuO}$  含量为 6.91%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量为 1.33%。

**$\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  着色** 黑色和红色着色剂以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为主, 如样品 NYWK I-5-1(西汉晚期蜻蜓眼珠), 其黑色基体  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量为 15.31%; 样品 HNLV-17(汉代蜻蜓眼珠), 其红色基体的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量高达 16.99%。

**$\text{Mn}^{3+}$  着色**  $\text{MnO}$  含量在 1% 以上, 系人为添加, 也不可能为杂质。 $\text{Mn}^{3+}$  着色为红色, 与其他离子如  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  组合成紫色, 如 HNLV-11(唐代紫色料珠)的  $\text{MnO}$  含量为 1.21%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量为 4.47%。

### 3.2.3 风化腐蚀对古玻璃的影响

为了解风化对助熔剂的影响, 对 3 件残损的蜻蜓眼玻璃珠样品和 3 件玻璃蝉样品的表面和新鲜面进行了对比分析。新鲜面和表面的对比实验分析表明, 这批古玻璃样品中无论是钠钙硅酸盐玻璃还是铅钡硅酸盐玻璃都存在助熔剂的流失现象, 样品风化残损越严重,  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO}$  和  $\text{BaO}$  含量越少, 流失现象越严重。如 3 件东周时期的蜻蜓眼玻璃珠(HNWKII-83、HNLV-08 和 HNLV-09), 基体部位非新鲜面中  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量皆低于 2.50% (0% ~ 2.35%), 而新鲜面的含量则为 7.78% ~ 14.99%; 眼珠部位  $\text{Na}_2\text{O}$  含量也存在较大差异, 分别为 0、9.75% 和 2.35%。又如汉代玻璃蝉样品 HNWKII-84 正面新鲜点  $\text{PbO}$  和  $\text{BaO}$  的含量分别为 40.73% 和 12.04%, 而表面含量则分别为 28.75% 和 6.82%; 再如样品 HNWKII-85 的断面  $\text{PbO}$  和  $\text{BaO}$  含量分别为

49.15% 和 15.13%, 而表面含量则分别为 40.60% 和 3.54%; 再如样品 HNWKII-87 新鲜断面的  $\text{PbO}$  和  $\text{BaO}$  含量分别为 42.15% 和 23.63%, 而表面含量则分别为 32.42% 和 14.71%。由此, 唐代样品 HNLV-11 的  $\text{Na}_2\text{O}$  含量较低(2.81%), 应是风化流失所致。

人体的骨骼主要由细胞和骨基质组成, 骨基质主要由有机和无机两部分组成, 有机部分主要是骨胶原, 无机部分主要为羟磷灰石。成人骨无机成分约占 2/3, 其中 95% 是固体  $\text{Ca}$  和  $\text{P}$ , 它们以一种结晶度很差的羟磷灰石的形式存在<sup>[11]</sup>。墓葬中的尸骨腐化后, 骨骼和牙齿中羟磷灰石分解, 导致墓室中含有较多磷, 这些磷与随葬品长期接触, 使得随葬品受到不同程度的腐蚀。这批古玻璃品的化学成分中皆含有一定量的  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{CaO}$ , 如汉代样品 HNLV-03a、HNWKII-84a、HNWKII-84b、HNWKII-87c、HNLV-17a 和 HNLV-17b 的  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{CaO}$  含量分布范围分别为 15.45% ~ 26.40% 和 4.69% ~ 15.32%, 唐代样品 HNLV-12 的  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{CaO}$  含量分别为 13.30% 和 3.60%, 宋代样品 HNLV-10、HNLV-14、HNLV-15 和 HNLV-16 的  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{CaO}$  含量分布范围分别为 4.67% ~ 11.00% 和 1.61% ~ 8.73%, 是风化后形成磷酸钙的原因所致。

## 4 结 论

东周至宋代玻璃样品包含  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{PbO}$ - $\text{BaO}$ - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{PbO}$ - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  和  $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{PbO}$ - $\text{SiO}_2$  5 种体系。其中, 春秋晚期至战国时期的  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  玻璃样品属于西方舶来品, 采用泡碱作为助熔剂。这对研究先秦时期中午玻璃及其技术交流具有重要的科学意义。洛阳出土的唐代料珠样品属于西方输入的  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  玻璃体系, 由于风化导致  $\text{Na}_2\text{O}$  的大量流失。其余样品属于中国自制。战国至汉代的  $\text{PbO}$ - $\text{BaO}$ - $\text{SiO}_2$  玻璃样品采用方铅矿和重晶石为助熔剂; 新郑西亚斯出土的东周蜻蜓眼玻璃珠属于  $\text{PbO}$ - $\text{BaO}$ - $\text{SiO}_2$  系统玻璃, 由于风化导致  $\text{BaO}$  大量流失, 其年代上限为战国早期; 茱阳薛村遗址出土的汉代  $\text{PbO}$ - $\text{SiO}_2$  玻璃样品的制作年代在东汉, 助熔剂为方铅矿。唐宋时期的  $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{PbO}$ - $\text{SiO}_2$  玻璃样品是采用硝石和方铅矿为助熔剂。

古代玻璃的化学稳定性较差, 由于埋藏条件差, 导致样品发生不同程度的风化腐蚀, 造成助熔剂  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO}$  和  $\text{BaO}$  不同程度的流失, 且随着风化残损程度加深, 流失越严重, 不少样品甚至形成磷酸钙的风化产物。这些玻璃采用了不同的氧化物进行着色, 着色元素主要有  $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$  和  $\text{Mn}$ , 既有单独着色, 亦有混合着色, 颜色以蓝和绿为主, 另有红、黑和紫色。

**致谢** 感谢复旦大学现代物理研究所承焕生教授在 PIXE 分析过程中的支持, 感谢上海光学精密机械研究所郭聚平先生对样品进行 SEM 分析。

## 参考文献 References

- [1] Gan Fuxi(干福熹), Hu Yongqing(胡永庆), Dong Junqing(董俊卿). 河南平顶山应国墓地出土料珠和料管的分析[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报). 2009, 37(6): 1 005–1 016.
- [2] Li Qinghui(李青会), Dong Junqing(董俊卿), Gan Fuxi(干福熹). 中国早期釉砂和玻璃制品的化学成分和工艺特点探讨[J]. *Journal of Guangxi University for Nationalities: Natural Science Edition*(广西民族大学学报: 自然版), 2009, 15(4): 31–41.
- [3] Gan Fuxi(干福熹). 中国古代玻璃的起源和发展[J]. *Chinese Journal of Nature*(自然杂志), 2006, 28(4): 187–197.
- [4] Gan Fuxi, Cheng Huansheng, Hu Yongqing, et al. Study on the Most Early Glass Eye-Beads in China Unearthed from Xu Jialing Tomb in Xichuan of Henan Province, China[J]. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 2009, 52(4): 922–927.
- [5] Shi M G, He D L, Zhou F Z. Chemical Composition of Ancient Glasses Unearthed in China [C]//Editorial Committees of This Proceeding. *Proceedings of 15th International Congress on Glass*. Leningrad: Nauka, 1989: 7–12.
- [6] Henan Institute of Cultural Relics and Archaeology(河南文物考古研究所). *Tomb No. 1 Hougudui, Gushi*(固始侯古堆一号墓)[M]. Zhengzhou: Elephant Press, 2004: 99–105.
- [7] Hubei Provincial Museum(湖北省博物馆). *Tomb of Marquis Yi of the Zeng State*(曾侯乙墓)[M]. Beijing: Cultural Relics Press, 1989: 658.
- [8] Qin Ying(秦颖), She Lingzhu(佘珍珠), Li Xiaoli(李小莉), et al. 湖北随州擂鼓墩二号墓出土的战国玻璃组成[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2009, 37(4): 574–576.
- [9] Gan Fuxi(干福熹). *Development of Chinese Ancient Glass*(中国古代玻璃技术的发展)[M]. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 2005: 225–228.
- [10] Gan Fuxi, Cheng Huansheng, Li Qinghui. Origin of Chinese Ancient Glasses—Study on Earliest Chinese Ancient Glasses [J]. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 2006, 49(6): 701–713.
- [11] Hu Yaowu(胡耀武). *The Ancient Human Diet and Correlation Study*(古代人类食谱及其相关研究)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2002.

## 中科院化学研究所在聚合物场效应晶体管材料研究方面取得重要进展

在中国科学院、科技部、国家自然科学基金委的大力支持下, 中国科学院化学研究所有机固体院重点实验室相关研究人员在高性能聚合物半导体材料研究方面取得巨大进展, 相关结果发表在近期的国际材料杂志《Adv Mater》(2012, 24: 4 618–4 622)上。

有机光电材料由于其低成本、柔性电子纸、电子射频商标和存储器件等方面的潜在应用而受到人们的广泛关注。共轭聚合物光电子材料是有机光电子材料的重要组成部分, 尤其是在可溶液法加工的有机光电子器件制备方面有着明显的优势。因此, 发展高性能的可溶液法加工的新型有机半导体材料, 是制备大面积、低成本的有机电路的迫切需要。

有机固体院重点实验室相关研究人员报道了一类可溶液法加工的、高性能的 p-型聚合物半导体材料 PDVT, 可溶液法加工场效应晶体管器件, 研究表明: 两个聚合物都表现出良好的空穴传输性能, 其迁移率均高于  $2.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , 电流开关比大约在 105~107。其中, 含长链侧基的聚合物 PDVT-10 的迁移率最高可以达到  $8.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , 这一结果是目前所报道的溶液法加工聚合物场效应晶体管器件的最高值。研究人员采用掠入式 X-射线衍射(GIXRD)研究了聚合物的堆积结构, 解析了聚合物 PDVT-8 和 PDVT-10 薄膜的堆积形态。两个聚合物的烷基链间距  $d$ - $d$  分别为 1.944 nm 和 2.111 nm, 主链间的  $\pi$ - $\pi$  距离分别为 0.372 nm 和 0.366 nm。这一相对较小的  $d$ - $d$  和  $\pi$ - $\pi$  堆积间距都是十分有利于载流子传输。

成功制备了柔性的有机场效应晶体管及倒相器, 表明该类材料在低成本、大面积加工的有机电子学中有着重要的潜在应用价值。相应的结果发表在国际杂志《Adv Mater》(2012, 24: 4 618–4 622)上, 并被选为当期封面。

另外, 研究人员还合成了双功能的含苯并咪唑单元的聚合物半导体材料, 它既具有良好场效应晶体管性能又具有优秀光伏性能, 研究结果是以底封面形式发表在近期的《J Mater Chem》, (2012, 22: 3 696)上。

(来源: 中国科学院化学研究所)