

河南禹县阳翟遗址出土古玻璃的科学分析

李清临¹ 徐承泰¹ 汪大海² 姚政权³

(1. 武汉大学历史学院, 湖北 武汉市 430072; 2. 武汉大学物理科学与技术学院, 湖北 武汉市 430072;

3. 安徽省文物考古研究所, 安徽 合肥市 230061)

关键词: 古玻璃 化学组成 EDXRF 无损分析

KEY WORDS: Ancient glass Chemical components EDXRF non-destructive analysis

ABSTRACT: Using EDXRF and XRD techniques, we analyzed the chemical compositions of several ancient glass samples of the Jin and Yuan dynasties found in the Yangzhai site of the Yu County, Henan Province. Our purpose is to study the technique features of the ancient glass. Analysis showed that the coloring agent for blue glass was CuO, not CoO. The glass samples indicated rather complicated chemical components, and the glass can be classified as potassium-calcium glass, sodium-calcium glass, and lead-potassium-calcium glass. One previously believed glass bead was in fact made from quartz crystal.

考古发掘中出土玻璃器历来受到研究者的重视。其中,通过对古玻璃化学组成和结构特征的科学分析,以探讨其工艺技术及产地问题,是古玻璃研究的重要组成部分。经过多年的研究,学界已对中国古代玻璃的起源、工艺技术特点及产地等问题有了一个相对而言较为全面的认识^[1]。但相对于其它一些文物如陶瓷器来说,古玻璃的出土地点较为有限,发现数量也有所不及,因此,古玻璃显得较为珍贵,一般不做有损分析,在一定程度上限制了古玻璃相关研究的深入开展。另外,在已有的成果中,更多的是对西周、春秋、战国、两汉等早期古玻璃的研究,至于宋代及以后诸时期,由于古玻璃的发现数量很少,研究成果不多。

能量色散 X 射线荧光光谱(EDXRF)具有可同时对多种元素进行分析、分析速度快且无损等优点,非常适合古玻璃等一些珍贵文物的分析需求,因而在古代文物的科学研究中得到广泛的应用^[2-4]。本工作即利用 EDXRF 技术,对河南禹县阳翟遗址出土的一批金元时期的古玻璃进行了成分分析,并对这些古玻璃的工艺技术特点进行探讨。

一、实验部分

1. 样品来源及前处理

古玻璃样品来自河南禹县阳翟遗址,共计 15 件,均为金元时期遗物,有发簪和珠子两种;

颜色则有蓝色和白色。有两个样品从外观看与其余样品一致,但发掘者将其命名为“石簪”和“玉珠”。样品的具体情况见表一。

样品取得后,先后用酒精和去离子水清洗,清除表面的污物,待检。

2. 样品测试

(1) XRD 分析

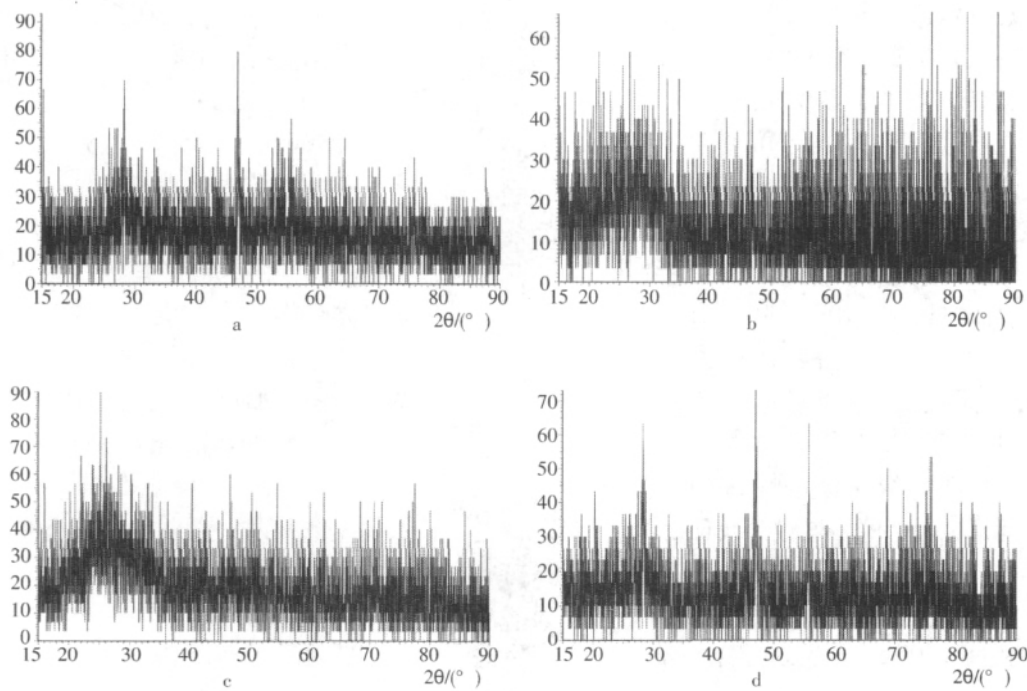
首先利用 X 射线衍射(XRD)分析法,对样品进行物相组成的分析,以确定这批样品的质地。XRD 分析工作在武汉大学物理科学与技术学院完成。由于样品不允许被破坏,故仅作无损分析。因这批样品的形状和大小问题,仅有四个样品(1、2、7 和 14 号样品)能放入 X 射线衍射仪的样品盒内完成测试,其余样品均未能测试。但这四个样品的选取属一定意义上的随机选取,故其结果具有一定的代表性。结果见图一。

(2) EDXRF 分析

测试工作在安徽省文物考古研究所文物保护与科技考古实验室进行。分析仪器为美国 EDAX International Inc. 公司生产的 EAGLE-III μ 型能量色散型 X 射线探针。仪器的侧窗铍靶 40WX 光管,下照射式,掠射角 65°,毛细管光学系统聚焦,照射在样品上的光斑直径为 40 μ m,样品受激产生的 X 射线荧光以 60°出射角射出,经狭缝被 Si(Li) 探测器记录。采用铝铜合金的 AlK α

表一 古玻璃样品外观情况表

序号	原编号	器型	样品情况
1	07yy 西 I T8③	簪子	浅蓝色 乳浊不透明。表面有白色疏松层 应为风化层。
2	07yy 西 I T8H35	簪子	蓝色 透明 内有小气泡。
3	06yy 西 I T4H54⑦	簪子	蓝色 部分透明 部分不透明 内有小气泡。
4	06yy 西 I T4H54⑥	簪子	蓝色 乳浊不透明。
5	07yy 西 I T15③	簪子	蓝色 乳浊不透明。
6	06yy 西 I T26H211	簪子	浅蓝色 乳浊 不透明。表面有白色疏松层 应为风化层。
7	06yy 西 I T4H54⑧	簪子	蓝色 乳浊不透明。
8	07yy 西 I T10④	簪子	白色 乳浊不透明 上有绿色和黑褐色点状彩。
9	07yy 西 I T12H229	簪子	白色 乳浊不透明。表面有白色疏松层 应为风化层。
10	07yy 西 I T5H46	簪子	白色 乳浊不透明。
11	06yy 西 I T4H54⑧	簪子	白色 乳浊不透明。
12	06yy 西 I T4H54⑥	簪子	白色 乳浊不透明。
13	07yy 西 I T8H35	簪子	白色 乳浊不透明。
14	07yy 西 I T2③	珠子	扁圆如算珠 沿纵轴有一贯穿小孔。外壁白色不透明 断面为半透明蓝色。
15	07yy 西 I T8H35	珠子	纺锤形 沿长轴有一贯穿小孔。略带黄白色 透明。



图一 样品的XRD图谱
(a. 1 号样品 b. 2 号样品 c. 7 号样品 d. 14 号样品。)

和 CuK α 峰标定能量刻度。样品室内样品架最大移动距离: 左右方向 X 为 105.00mm ,前后方向 Y 为 94.00mm ,上下方向 Z 为 95.00mm ,最小

移动距离为 0.01mm。光学显微镜放大倍数为 10 倍、100 倍和 200 倍。先在 10 倍条件下 移动 Z 标 粗调焦距;之后在 100 倍条件下 移动 Z 标

表二 古玻璃的化学成分数据表

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Ti ₂ O	MnO	PbO	CuO	BaO	SO ₃	P ₂ O ₅	Si/Al	K/Ca
1	54.63	5.02	7.71	7.11	0.19	0.20	0.02	16.38	0.21	0.10	8.12	0.31	10.89	1.09
2	83.64	7.38	0.78	5.97	0.39	0.25	0.02	0.20	0.57	0.00	0.50	0.29	11.34	0.13
3	81.45	7.53	4.35	5.09	0.22	0.19	0.02	0.12	0.47	0.00	0.36	0.21	10.81	0.86
4	80.72	9.21	2.50	6.16	0.18	0.20	0.01	0.09	0.30	0.00	0.35	0.27	8.76	0.41
5	81.19	7.55	2.72	6.67	0.23	0.19	0.01	0.20	0.50	0.03	0.33	0.37	10.75	0.41
6	61.25	9.66	4.30	4.38	0.18	0.04	0.03	15.16	0.20	0.03	4.56	0.18	6.34	0.98
7	79.43	9.24	4.30	5.70	0.18	0.21	0.01	0.10	0.28	0.00	0.39	0.15	8.60	0.76
8	77.07	8.95	7.63	5.45	0.16	0.21	0.02	0.03	0.01	0.03	0.26	0.19	8.61	1.40
8-绿彩	81.09	6.69	0.98	5.08	0.33	0.23	0.01	0.68	2.99	0.12	1.39	0.41	12.12	0.19
8-黑彩	80.37	8.94	1.53	4.26	2.05	0.21	0.01	0.08	0.27	0.57	1.39	0.33	8.99	0.36
9	57.20	3.52	7.64	5.32	0.13	0.03	0.03	15.29	0.06	0.02	10.31	0.46	16.26	1.44
10	78.45	10.31	2.91	7.11	0.16	0.20	0.01	0.03	0.01	0.06	0.30	0.44	7.61	0.41
11	80.04	8.34	1.28	9.03	0.43	0.23	0.02	0.02	0.01	0.01	0.28	0.33	9.60	0.14
12	76.68	8.02	8.18	6.15	0.22	0.18	0.02	0.03	0.03	0.03	0.23	0.24	9.57	1.33
13	81.54	7.97	0.72	8.81	0.27	0.22	0.02	0.03	0.01	0.02	0.19	0.21	10.23	0.08
14	74.50	11.79	1.09	9.11	0.86	0.11	0.02	0.35	0.87	0.08	0.43	0.80	6.32	0.12
15	97.14	2.56	0.10	0.05	0.03	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.04	0.04	37.92	2.12

再次调节焦距 ,接近焦平面时 ,转为自动聚焦。仪器工作条件为: X 光管电压 40kV ,管电流 600μA ,死时间约 30% ,真空。每点测量时间为 5S ,真空光路 ,收谱和谱分析软件为仪器上配备的 VISION32。

本次测试总共分析了硅、铝、钙、钾、铁、钛、锰、铅、铜、钡、磷、硫等 12 种古玻璃中的常见元素。需说明的是 ,另两个古玻璃中常见的元素镁和钠的测试误差较大 ,故未检测。每个样品均于 3 个不同部位测试 ,得到 3 组数据 ,然后取平均值以减少误差。测试数据见表二。

二、结果与讨论

1. XRD 分析

如图一所示 ,1、2、7 和 14 号 4 个样品的 XRD 衍射图谱都显示出玻璃相的弥散曲线 ,表明这 4 个样品确属玻璃态物质。同时 ,几个样品的 XRD 衍射图谱中都还有一些较尖锐的衍射峰 ,说明在这些玻璃中还存在着少量的细小晶粒 ,反映出这些玻璃在其制造过程中的熔融并不很完全 ,或者在其冷却过程中又有细小晶粒的析

出。经检索 ,这些玻璃相中存在的细小晶粒主要为石英、硅酸钙等。

如表一所示 ,14 号样品的发掘者在原标签中将其标为“玉珠” ,认为其以某种玉石为原料制成。玉石为天然结晶物质 ,其 XRD 图谱应显示出明显而尖锐的衍射峰。但从 14 号样品的 XRD 图谱(图一 d) 即可看出 ,14 号样品的 X 射线衍射峰表现出明显的玻璃相的弥散曲线 ,与玉石应有的尖锐衍射峰差异显著 ,表明其为玻璃态物质 ,而非玉石质地。

2. 成分分析

整体而言 ,这批古玻璃的化学成分比较复杂 ,各氧化物的含量变化范围均很大。如 SiO₂ ,其最低值为 54.63% (1 号) ,最高值达 97.14% (15 号); Al₂O₃ 的最低值和最高值分别为 2.56% (15 号) 和 11.79% (14 号)。其余 10 种氧化物的含量也均有一定的变化。

首先需要注意的是各样品的 BaO 含量。如表二所示 ,除一个样品的 BaO 含量为 0.10% 外 ,其余 14 个样品的 BaO 含量均在 0.10% 以下 ,甚至测不出来(8 号样品上的绿彩和黑彩的 BaO 含量

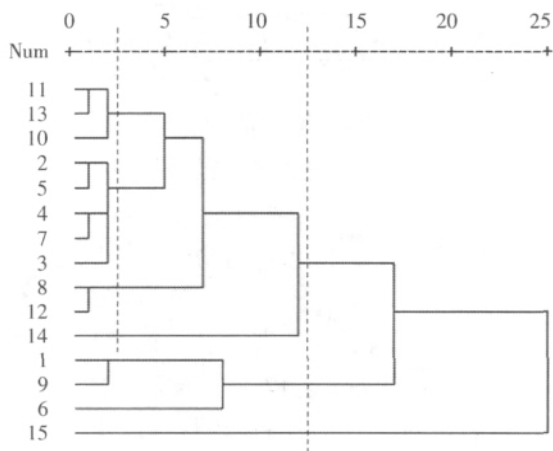
与其它玻璃样品有较大差距,另当别论)。这说明这批古玻璃样品中的 BaO 只是作为一种杂质氧化物被带入的,而这些古玻璃中并无中国早期古玻璃中常见的铅钡玻璃。

所有样品中的 CuO 含量因样品颜色的不同而有差异。8 个蓝色样品(1~7 和 14 号样品)中的 CuO 含量基本都在 0.20% 以上,最高达 0.87%,而 7 个白色样品(8~13 和 15 号样品)中的 CuO 含量最高仅为 0.06%。同时由于在这批玻璃样品中并未检测出 CoO,因此可以断定,这些蓝色古玻璃的呈色物质为 CuO,而非 CoO。至于其它的几种呈色氧化物 Fe_2O_3 、 Ti_2O_3 、MnO,由于含量均很低,故对这批古玻璃的呈色没有产生大的影响。

所有样品均含有一定量的 P_2O_5 。这是否说明这批玻璃曾利用了草木灰等某些含 P_2O_5 的物质作为原料,目前尚难下结论。有研究指出,某些古代玻璃在地下埋藏过程中,由于受到了各种因素的影响而在表面形成了一层结构疏松的腐蚀层,腐蚀层化学组成的主要特点之一,就是其中的 P_2O_5 含量很高,而未受腐蚀的玻璃体中却不含 P_2O_5 ^[5]。本次实验所分析的这些古玻璃样品,在长期的埋藏环境中,也可能或多或少地受到各种因素的影响,其表面形成了腐蚀层(有些腐蚀层可能薄至肉眼无法分辨),而腐蚀层也从环境中获得了其制造原料中原本所没有的 P_2O_5 。由于本工作采用的是无损分析法,即直接对样品的表面进行分析,因此,分析结果也就难免受到腐蚀层的影响,显示出 P_2O_5 的存在。如果这批玻璃样品允许进行破坏性分析,即可对未破坏时的样品分析一次,然后将表面磨去一层,再对露出的新鲜玻璃断面进行分析,将两个结果进行对照,应更能说明问题。

为更好地对各样品的化学组成特点进行观察与比较,特利用多元统计分析软件 SPSS,对各样品的化学成分进行聚类分析。需说明的是,统计分析仅涉及 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、CaO、PbO、CuO 等六种氧化物,而非所测定的 12 种氧化物。这是由于聚类分析的目的在于工艺技术的层面上对这批古玻璃样品进行分类,而在这批样品中,只能确定 SiO_2 (网络生成体氧化物,形成硅酸盐玻璃的网络结构)、 Al_2O_3 (中间体氧化物, Al^{3+} 与

硅氧四面体形成统一的网络)、 K_2O 、CaO、PbO(助熔剂氧化物,降低玻璃的熔融温度)、CuO(着色剂氧化物,使玻璃着色)这六种氧化物是被工匠有意识地控制其含量,以获得某种特殊的工艺性能和效果,因此是能反映这些古玻璃的工艺技术特征的;相比之下,其余的 Fe_2O_3 、 Ti_2O_3 、MnO、BaO、 SO_3 、 P_2O_5 等氧化物,由于其含量很低,在这批古玻璃中仅属于微量元素(个别样品的 SO_3 含量较高,其原因将在下文中讨论),因而可以判断它们是作为原料中的杂质带入的,不能反映这些古玻璃的工艺特征。尽管以往许多研究都指出, Fe_2O_3 可以作为一种着色剂使玻璃呈色,而 BaO 是中国特有的铅钡玻璃中的主要助熔剂氧化物,但在本次实验所分析的这批古玻璃样品中,却显然不是这样。因此,本文中的多元统计分析仅涉及 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、CaO、PbO、CuO 等六种氧化物,而不包括 Fe_2O_3 、 Ti_2O_3 、MnO、BaO、 SO_3 、 P_2O_5 等氧化物。聚类分析结果见图二。



图二 阳翟遗址出土古玻璃的化学成份聚类分析树形图

从聚类分析树形图可见,如从阈值 λ 约为 12.5 之处(图二中较长的虚线所示之处)划分,可将所有样品划分为三类。第一类样品包含了 11 个样品,分别是 2、3、4、5、7、8、10、11、12、13、14 号样品。与另外两类样品相比,第一类样品的共同特征是含有一定量的 K_2O 和 CaO,基本不含 PbO。由于第一类样品的数量较多,且各样品中的各氧化物含量仍有较大差异,因此仍有进一步细分的必要。从阈值 λ 约为 2.5 之处(图二中较短的虚线所示之处)划分,又可将第一类样品分为 4 个小类。第一小类包含了 10、11、13 号三

个样品,它们化学组成的共同特点是 K_2O 含量较低而 CaO 含量较高,即其 K_2O/CaO 值较低, CaO 是其中的主要助熔剂氧化物。由于本工作所用分析方法的问题,样品中的 Na_2O 未能测定。但以往对中国古玻璃的研究成果表明,中国古代并不存在以 CaO 为唯一助熔剂的玻璃;如发现 CaO 在古玻璃中作为助熔剂存在,则该玻璃中必然存在着其它助熔剂,或为 K_2O ,或为 Na_2O ,或者二者皆有。因此,可以认为这第一小类古玻璃中应该还含有一定量的 Na_2O ,这些样品的化学组成属 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系统,也就是说,10、11、13 号样品属于钠钙玻璃。第二小类样品包含了 2、3、4、5、7 号等 5 个样品,这类样品的最大特点是其 CuO 含量普遍较高,均在 0.20% 以上,因此这些样品的呈色都是蓝色。从助熔剂的含量来说,2 号样品的 K_2O 含量很低而 CaO 含量较高,因此应与第一小类样品一样,为钠钙玻璃;3、4、5、7 号样品的 K_2O 和 CaO 含量均较高, K_2O 和 CaO 共同起助熔作用,因此属钾钙玻璃范畴,其化学组成属 $K_2O-CaO-SiO_2$ 系统。第三小类样品含有 8 和 12 号两个样品,其主要特点是 K_2O 含量很高,在第一大类所有 11 个样品中是 K_2O 含量最高的两个,也属于钾钙玻璃。第四小类仅含有 14 号一个样品,其 SiO_2 含量较低而 Al_2O_3 含量较高、 K_2O 含量低而 CaO 含量高,即其 SiO_2/Al_2O_3 和 K_2O/CaO 均很低。从助熔剂氧化物的相对含量来看,14 号样品应为钠钙玻璃。

第二类样品含有 1、6 和 9 号三个样品,此类样品的共同特点是均含有超过 15% 的 PbO ,同时还含有一定量的 K_2O 和 CaO ,此外均含有相当量的 SO_3 。如表一所示,1、6 和 9 号三个样品的外观有一个共同特点,即这三个样品的表面都有一层白色的疏松层,从表面来看应为风化层,而其余 12 个样品均无这一现象。化学组成解释了这三个样品表面白色疏松层产生的原因。含铅量高的玻璃,由于其 SiO_2 含量相应较低,故其化学稳定性较差,在长期的埋藏过程中,易受到各种因素如 SO_2 、 H_2S 、 CO_2 等的腐蚀,而生成结构疏松的风化层,这种现象在以往的研究中多次发现^[5-7]。除玻璃外,一些表面施有铅釉的陶瓷制品如釉陶(包括三彩)等,在长期的地下埋藏过程中,其表面铅釉也容易生成一层结构疏松、呈

银白色的风化层,此风化层在考古和文物界被称为银釉^[8]。而本次实验所分析的 1、6 和 9 号三个样品,其表面的一层白色的疏松层,也应是由于其含有一定量的铅而造成了其化学性质的不稳定,在长期的地下埋藏环境中,逐渐被 SO_2 等腐蚀性气体作用而形成的一层风化层,其化学组成的显著特点之一,就是其中的 SO_3 的含量显著高于未风化或风化程度较低的玻璃样品。

需指出的是,如第二类样品这种化学组成的古玻璃样品,在以往的研究中尚很少发现。经过多年的研究,学术界按照化学组成特点之不同,将中国古玻璃划分为铅钡玻璃、铅玻璃、钾玻璃、钾钙玻璃、钠钙玻璃、混合碱玻璃等几种类型。此前相关研究中所称的铅玻璃,其中的 PbO 含量基本都在 30% 以上,高者可达 70%,且 K_2O 和 CaO 的含量均很低。而本次实验所分析的 1、6、9 三个样品,其 PbO 含量仅略高于 15%,且其中都有相当含量的 K_2O 和 CaO ,在这三个样品中,实际上是 PbO 、 K_2O 和 CaO 三种氧化物共同起助熔作用,其化学组成属于 $PbO-K_2O-CaO-SiO_2$ 系统,与典型的铅玻璃差异明显。因此,将 1、6、9 号样品称为铅玻璃是不合适的,而似称以“铅钾钙玻璃”为宜。

另外需说明的是,发掘者在原标签中将 9 号样品标注为“石簪”,以为其是以某种岩石或玉石为原料制成的。但从成分分析结果来看,9 号样品毫无疑问属于玻璃态物质,而非某种岩石或玉石质地。

第三类样品仅含有 15 号一个样品。15 号样品的化学组成特点是 SiO_2 含量非常高,达 97.14%,而其它除 Al_2O_3 的含量为 2.56% 外,余下的 10 种氧化物含量均甚微,都在 0.10% 以下。而从外观来判断,15 号样品的质地很象玉髓,即一种隐晶质的 SiO_2 。鉴于 15 号样品这种特殊的化学组成和外观特点,我们认定这个样品是由石英(很可能就是玉髓)直接经琢磨、钻孔制成的珠子,属晶体物质,而不是经原料混合-熔融-再冷却而制成、属于非晶态物质的玻璃。严格地说,仅从化学组成和外观特点断定 15 号样品不是玻璃态物质,并非很妥当,而应结合 XRD 等方法来判断,所得结果才更科学、更具说服力。但由于本样品不能破坏,而由于形状问题,本样品

又无法进行 XRD 的无损分析,也就难以从 XRD 分析的角度来说明问题。不过,玻璃通常是易于用肉眼辨认的。古代玻璃的熔制温度较低,澄清质量差,一般都存在着数量、大小不等的气泡,容易用肉眼或低倍显微镜看出,而水晶、玛瑙等天然材料制品是不含气泡的。15 号样品即看不出其内部有气泡。此外,纯石英的熔点高达 1710°C ,而在中国古代的科技水平下,是不可能取得这样的高温的(中国古代冶金、制瓷等工业中所能达到的最高温度均未能超过 1400°C [9-10])。也就是说,在中国古代,无法在不加入任何助熔物质(如牙硝、铅粉、长石、石灰石、草木灰等)的情况下,将石英晶体直接熔融然后再冷却生成玻璃态物质。因此,仅从化学组成和外观特点断定 15 号样品为石英晶体而非玻璃,是有其合理性的。

三、结论

利用 EDXRF 和 XRD 无损分析技术,对河南禹县阳翟遗址出土的一批金元时期的玻璃样品进行了化学成分和物相组成的分析,以研究这批古玻璃的工艺技术特点。分析表明,所有蓝色玻璃的呈色物质均为 CuO ,而非 CoO 。整体而言,这批古玻璃样品的化学组成较为复杂,主要包括 $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 和 $\text{PbO}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 等三种成分系统,分别属于钾钙玻璃、钠钙玻璃和铅钾钙玻璃。此外,另有一个样品的 SiO_2

含量很高,达 97.14%,并且不含任何助熔剂成分;从外观来看,这个样品更象隐晶质的玉髓,而不象玻璃,因此判断这个样品是由较纯净的石英经磨制、穿孔而成的,属于晶体物质,而不是非晶体的玻璃。

-
- [1] 干福熹. 中国古代玻璃技术的发展[M]. 上海: 上海科技出版社, 2005.
 - [2] 梁宝镗, 毛振伟, 李德卉等. 能量色散 X 射线探针技术对汝瓷成分的线扫描分析[J]. 中国科学(B 辑), 2003, 33(4): 340-346.
 - [3] 凌雪, 姚政权, 魏女等. 耀州窑青瓷白色中间层和化妆土的 EDXRF 光谱分析[J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(1): 12-18.
 - [4] 李乃胜, 李清临, 姚政权等. 良渚文化陶器功用的初步科学研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(1): 231-235.
 - [5] 李家治, 陈显求. 扬州西汉 $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系玻璃及其腐蚀层的研究[J]. 硅酸盐学报, 1986, 14(3): 293-397.
 - [6] 李青会, 顾冬红, 干福熹等. 扬州西汉墓出土古玻璃的质子激发 X 荧光分析[J]. 核技术, 2003, 26(12): 922-924.
 - [7] 史美光, 何欧里, 吴宗道等. 一批中国古代铅玻璃的研究[J]. 硅酸盐通报, 1986, 5(1): 17-23.
 - [8] 张福康. 中国古陶瓷的科学[M]. 上海: 上海人民美术出版社, 2000: 130-132.
 - [9] 韩汝玢, 柯俊. 中国科学技术史-矿冶卷[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
 - [10] 李家治. 中国科学技术史-陶瓷卷[M]. 北京: 科学出版社, 1998.

(责任编辑 张鹏程)