

中国出土的一批战国古玻璃样品化学成分的检测

李青会^{1,2}, 黄教珍¹, 李飞², 千福熹²

(1. 江西科技师范学院, 江西南昌 330013; 2. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 对化学成分体系的确定是中国古代玻璃研究中很重要的一个方面, 为此, 用外束质子激发 X 荧光技术 (PIXE)、电感耦合等离子体原子发射光谱分析 (ICP-AES) 等方法, 对新疆、湖北、河南和重庆等地区出土的一批战国时期的玻璃珠 (包含镶嵌玻璃珠)、玻璃壁样品进行了检测。结果表明, 战国时期中国境内同时存在 $PbO-BaO-SiO_2$ 、 K_2O-SiO_2 、 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 三种硅酸盐玻璃, 分布的地域范围从中国的新疆东部一直到长江、黄河流域, 以及南方的四川、贵州等地区。中国古代的 $PbO-BaO-SiO_2$ 和 K_2O-SiO_2 玻璃在技术发展上应该具有密切联系。结合文献资料对这些玻璃的产地等相关问题进行了简要讨论。

关键词: PIXE; 战国; 中国古代玻璃; 化学成分

中图分类号: K 876.5 **文献标识码:** A

1 引言

随着考古发掘工作的不断进行, 在中国境内出土的古玻璃器物的数量正逐步增多, 器物分布范围也不断增大, 为研究中国古代玻璃提供了重要的物质基础。国内外学者就中国古玻璃的起源等问题展开了广泛的讨论和研究^[1-9]。使用各种先进的测试技术手段对古代玻璃的化学特性和物理特性进行研究, 是古玻璃研究中十分重要的一个方面。可以为考古研究工作提供科学的证据, 有助于对古代玻璃的成分体系、制造年代、制备工艺及技术起源等问题的研究。结合对古玻璃的器型、成型工艺、出土地点分布和相关文献记载等研究, 可以使研究更加深入和科学化。从上世纪 20 年代开始, 国内外学者已经陆续开展了一些这方面的研究工作^[10-13]。

在现有的文献资料中, 更多是集中在对汉代及更晚时期玻璃制品的研究, 而要探讨中国古代玻璃技术的起源和发展等问题, 对汉代以前玻璃制品的分析更加重要。本文将报道对一批中国境内出土的战国时期玻璃化学成分的检测结果, 样品包括各种单色玻璃珠、镶嵌玻璃珠和玻璃壁。

镶嵌玻璃珠也被考古工作者形象地称为“蜻蜓眼”式玻璃珠, 是指在单色玻璃珠的母体内嵌进另外一种或几种相同、不同与母体颜色的玻璃, 在母体玻

璃的表面 (或凸起) 形成同心、不同心的圆环状纹饰, 类似动物眼睛的效果。环状纹饰的环数少的有 1~2 个, 多的可至 7~8 个; 母体玻璃多为蓝、绿色, 眼部环带的颜色有红、白、棕、蓝等多种。英文中称这类玻璃眼珠为“复合眼珠” (Compound eye-bead)。珠体上的简单的眼可以相互组合或与其它点、线纹一起形成复杂多变的纹饰。镶嵌玻璃珠不是中国的传统器型, 在古埃及等地被广泛用作护身符。春秋战国时期, 中国镶嵌玻璃珠的制造工艺可以说是达到了一个颠峰。

镶嵌玻璃珠在研究中, 西方早期 (特别是春秋战国时期) 文化交流、贸易路线, 以及中国古代玻璃的起源方面具有重要性, 作者也已经做了一定工作^[14]。从作者掌握的材料看, 在中国的新疆、广东、四川、河南、湖南、湖北、山东、山西、辽宁、云南、贵州等地都出土了数量不等的镶嵌玻璃珠, 共计 300 多颗, 但只有很少量经过了科学的分析检测。

2 样品概貌和测试方法

2.1 样品概貌

实验选用的样品分别由新疆文物考古研究所、重庆市博物馆、湖北省文物考古研究所等单位提供。样品时代均为战国, 出土地点分布在新疆、湖北、河南和重庆等地区, 概要情况列于表 1。这些样品中

收稿日期: 2005-11-24; 修回日期: 2006-03-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50272071); 江西省科技厅 (2004G0009600)、教育厅 2005 年软件科学项目 (GJGZJ 2005144) 资助。

作者简介: 李青会 (1973.10-), 男, 2002 年上海光学精密机械研究所研究生毕业, 博士, 副研究员, E-mail: qinghui@sina.com

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的镶嵌玻璃珠制作十分精美,特别是重庆市开县三峡库区余家坝出土的镶嵌玻璃珠,保存十分完整,虽然在地下历经千年仍然光亮如新。图 1 和图 2(见彩版第 1 页图 1~2)为部分样品的照片。

在对这些古玻璃样品的化学成分进行分析前,首先要鉴别它们是不是玻璃。对于比较容易识别的

样品,通过用肉眼观察光泽、测试硬度,以及用偏光显微镜进行观察来辨别。对于风化和侵蚀严重,很难辨别出是否属于玻璃的样品,采用 X 射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)对其结构进行确认。从外观上可以看出,河南淅川徐家岭楚墓出土的战国早期样品 HB-1(见表 1)玻璃化程度比其他样品差。

表 1 实验选用的战国玻璃样品情况

Table 1 Conditions of the glass samples of the Warring States

样品编号	出土地点	器物概况
XJ-5A	新疆温宿县包孜东, 83WBM41	蓝色带绿色调玻璃珠残片
XJ-5B	新疆温宿县包孜东, 83WBM41	浅蓝色玻璃珠残片
XJ-6A	新疆且末扎滚鲁克, 98QZIM1249;9	浅蓝玻璃珠, 外径 0.4cm, 内径 0.2cm。
XJ-6B	新疆且末扎滚鲁克, 98QZIM1249;9	蓝色玻璃珠, 高约 0.3cm。
XJ-46	新疆哈密 96HSHM14 临 55 号	蓝色瓜形玻璃珠残片
HB-3	湖北, 江陵九店 M533 出土	玻璃珠残片, 表面蓝色, 内含沙子
HB-1	河南淅川徐家岭楚墓出土	蓝色珠体残片, 带棕、白的“蜻蜓眼”2 个蜻蜓眼玻璃珠残片, 一为蜻蜓眼
HB-6	湖北随县, 曾侯乙墓出土	眼部残片, 中心为深蓝色; 二为蓝色嵌褐白双色眼纹珠残片
CQ-01	宝成路南段出土	浅绿色谷纹玻璃壁, 外径 11.9cm, 内径 3.8cm, 厚度 0.3mm
CQ-09(黑色)	重庆巴县冬笋坝出土	黑色玻璃嵌绿白色蜻蜓眼珠, 眼部由绿白双色的环带组成, 眼中心为绿色, 眼部有 6 重、4 重和 2 重 3 种形式, 眼分布在由双层小白点织成的网状图纹的交汇点及网格内; 内径 1.3cm, 外径 2.4cm
CQ-10(绿色)		
CQ-11(白色)		
CQ-19(蓝色基底)	巴蜀墓出土, 地点不详	蓝色嵌蓝白色蜻蜓眼珠, 残缺
CQ-20(眼部浅蓝)		
SX-12(第一颗天蓝色部分)	重庆开县三峡库区余家坝出土	深蓝玻璃嵌天蓝色、白色蜻蜓眼珠, 半透明-透明, 眼为 4 重, 每颗珠嵌 6 个眼, 交错分布; 嵌单层小白点组成的网纹; 外径 0.8~0.9cm, 孔径约 0.4cm
SX-13(第一颗深蓝色部分)		
SX-14(第二颗天蓝色部分)		
SX-15(第二颗蓝色部分)		

2.2 测试方法

对文物的测试是一项比较复杂的工作,需要保证文物的完整和安全性,在方法上需要不断的探索,但目前没有任何一种测试方法是完善的。实验结合了外束质子激发 X 荧光分析技术(PIXE)、能量色散 X 射线分析技术(EDXRF)或电感耦合等离子体原子发射光谱分析(ICP-AES)对样品的化学成分进行了测试。对古玻璃样品所属化学体系的确定是分析的主要目的,实验中对镶嵌玻璃珠的基体和眼部分别进行了测试,这有助于对其制造工艺的研究。测量时,为了防止样品表面杂质对测量精度的影响,用无水酒精对所有样品待测表面进行清洁处理,并尽量选择新鲜表面。其中,EDXRF 为半定量分析,分析结果中 Na_2O 的测试精度稍低于其它方法,但对于玻璃成分体系的确定没影响。

PIXE 技术是一种高灵敏度、非破坏性、多元素定量分析的核技术,近些年来在科技考古等领域发

挥了重要作用,如用于玉器、瓷器等的鉴别分析^[17,18]。测试在复旦大学现代物理研究所加速器实验室进行。外束测试有以下 2 个主要优点:1)样品置于大气中,不受靶室几何条件的限制;2)避免真空测量中由于样品(玻璃)表面电荷积累产生附加本底。外束 PIXE 分析对在元素周期表中原子序数大于 12(镁)的元素均可以作定量测定;对于原子序数小于 12 的 Na 等轻元素,则因为空气对 X 射线的吸收而不灵敏。NEC9SDH-2 串列加速器提供 3.0MeV 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 10mm,质子束穿过该 Kapton 膜和空气,到达样品表面的实际能量为 2.8MeV 左右,束斑直径约 1mm,束流 0.1nA 左右,入射和出射倾角均为 45 度。X 射线用 Si(Li)探测器测量,系统对 Mn 的 $K\alpha$ (5.9keV)的能量分辨率(Full width half maximum, FWHM)为 165eV。根据测得的能谱,采用 GUPIX-96 程序计算,可得样品的化学组成。实验采用元素

种类和含量已知(化学分析得出)的 GSD - 6 水系沉积物标准参考样品校准来提高测量精度。作者将 PIXE 技术应用于对中国扬州、新疆、四川、贵州、广东等地出土的古代玻璃的分析测试,获得了一些新的研究成果^[19-22]。

为保障测试结果的准确度,测试时对化学成分已知的现代光学玻璃样品进行了分析,分析结果见表 2。从表 2 可以看出,测试数据的相对误差在 5%~8% 左右,PIXE 和 ICP 分析的数据具有良好的可比性。

表 2 现代光学玻璃的 PIXE 和 ICP 分析结果

Table 2 Chemical composition of modern optic glass respectively measured by PIXE and ICP (wt.%)

Sample	SiO ₂	PbO	BaO	ZnO	K ₂ O
BaF - 1 *	58.10	10.81	11.67	4.26	11.13
BaF - 1(P)	60.72	10.32	10.46	4.60	10.23
BaF - 1(D)	59.29	11.27	10.85	4.55	10.01
ZF - 1 *	41.23	51.18			7.00
ZF - 1(P)	43.71	49.27			6.44
ZF - 1(D)	40.32	53.41			6.27

注: * 指示样品的标准数据, P 和 I 分别代表 PIXE 和 ICP - AES 测试结果

3 结果与讨论

这批战国玻璃珠的化学成分分析结果见表 3。从表 3 可以看出,它们基本属于 3 个成分体系: 1) PbO - BaO - SiO₂ 玻璃(铅钡玻璃); 2) 高钾的 K₂O - SiO₂ 玻璃(钾硅酸盐玻璃); 3) Na₂O - CaO - SiO₂ 玻璃(钠钙玻璃)。

3.1 新疆出土样品

新疆战国时期的几个样品分别属于不同成分体系的玻璃。XJ - 5A 和 XJ - 5B 样品属高钾的 K₂O - SiO₂ 玻璃,样品中的 K₂O 含量分别为 15.60% 和 14.

18%, 而 Na₂O 和 CaO 的含量很低。XJ - 6A 和 XJ - 6B 样品属 Na₂O - CaO - SiO₂ 玻璃,并且其中含有较高的 K₂O 和 MgO。XJ - 46 号样品为 PbO - BaO - SiO₂ 玻璃,其中含有很高的 Fe₂O₃ (12.03%), 成分比较独特。

3.2 湖北出土样品

湖北江陵九店 M533 出土的 HB - 3 样品属于高钾的 K₂O - SiO₂ 玻璃,样品中含 K₂O 为 10.92%, 并且含有 0.98% 的 PbO。湖北随县曾侯乙墓出土的 HB - 6 样品属 Na₂O - CaO - SiO₂ 玻璃。但是,样品中的 Na₂O 含量明显低于西方同类玻璃中的含量,而且含有一定的 PbO。

表 3 战国玻璃样品的化学成分分析结果

Table 3 Chemical composition of the Warring States glass samples (wt.%)

编号	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	PbO	BaO	CuO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	MnO	SO ₃	P ₂ O ₅	其它	检测方法
XJ - 5A	77.92	0.82	1.97	0.36	15.60	1.63	0.005	0.03	0.91	0.57	0.12	0.02	0.01				ICP
XJ - 5B	78.71	0.81	2.36	0.47	14.18	1.63	0.005	0.02	1.19	0.43	0.06	0.06	0.02			Sb ₂ O ₅ 0.02	ICP
XJ - 6A	63.09	18.71	4.66	2.74	2.27	4.42	0.02	0.11	1.33	0.67	0.17	0.05	0.05	0.41		Cl 1.11	ICP, PIXE
XJ - 6B	62.66	17.36	6.38	3.76	3.86	4.23		0.10	0.56	0.80	0.16	0.01	0.06				ICP
XJ - 46	20.18	2.20	1.90	0.28	0.36	1.00	47.14	14.62	0.06	12.03	0.05		0.01		0.11	Sb ₂ O ₅ 0.04	ICP
HB - 3	71.26	1.81	2.37	1.75	10.71	6.83	0.98	0.14	2.64	1.19	0.16		0.11		0.51		PIXE *
HB - 1(蓝)	82.21		10.32		0.73	3.39			2.10		0.08						PIXE
HB - 1(蓝)	79.20	1.91	8.64	0.75	0.61	5.18	0.06		1.59	0.42	0.07					SrO 0.07	EDXRF
HB - 1(褐)	88.73	0.30	5.00	0.62	0.10	3.77	0.01		0.01	0.93	0.04						EDXRF
HB - 6 (眼部蓝)	79.73	7.82	6.07	0.26	0.61	3.00	0.03		0.20	1.31	0.05	0.03	0.01		0.25	SrO 0.04	EDXRF

(续表 3)

编号	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	PbO	BaO	CuO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	MnO	SO ₃	P ₂ O ₅	其它	检测方法
HB -6 (蓝色基体)	79.67	7.97	6.03	0.53	0.60	3.07	0.02		0.20	1.3	0.05	0.03	0.01			SiO 0.04	EDXRF
HB -6 (眼部褐)	83.71	4.68	6.05	0.38	0.62	3.15	0.08		0.02	0.33	0.05	0.01	0.01			SiO 0.07	EDXRF
CQ -01	48.37		2.35		4.51	9.65	19.20	6.52	0.11	1.74	0.21			7.35			PIXE
CQ -09	48.41		3.86		2.05	6.82	25.53	6.87	0.30	4.06	0.05		0.03	0.87	0.96	CoO 0.18	PIXE
CQ -10	64.83		1.66		1.94	5.77	16.77	3.65	0.40	1.35	0.04			2.90	0.69		PIXE
CQ -11	68.31		0.60		0.87	3.73	20.32	4.72	0.06	0.40				0.61	0.39	CoO 0.01	PIXE
CQ -19	34.07		1.67		1.37	7.91	11.47	8.78	1.49	2.29				1.78	29.20		PIXE
CQ -20	56.72		0.87		0.46	4.16	15.76	11.61	1.51	1.03				7.73		CoO 0.04	PIXE
SX -12	58.52		0.63		0.35	2.98	27.79	7.47	1.00	0.30				0.91		CoO 0.01	PIXE
SX -13	59.62		0.98		0.35	3.51	27.37	6.59	0.43	0.22				0.89			PIXE
SX -14	58.53		0.57		0.51	2.65	28.78	6.97	0.64	0.27				1.07			PIXE
SX -15	59.53		0.58		0.51	2.23	28.50	6.73	0.75	0.26				0.84		CoO 0.01	PIXE
曾侯乙墓蜻 蜓眼珠 E	56.01	6.99	4.07	2.24	2.60	1.37	2.80	0.05	0.37	1.02			0.04				文献 [15]
C. 11; 240																	
四川, 战国 时期晴蜓 眼珠	70.86	0.89	5.35	0.84	14.34	2.70	0.76		2.63	1.26	0.22		0.11				文献 [1]

* 采用通 He 气在样品与探测器间改进的外束 PIXE 技术补测

3.3 其他地区样品

宝成路南段出土的 CQ -01 样品, 重庆巴县冬笋坝和开县三峡库区余家坝出土的镶嵌玻璃珠均为 PbO - BaO - SiO₂ 玻璃。冬笋坝出土的战国黑色玻璃嵌绿白色蜻蜓眼珠的黑色部分 (CQ -09) 含有较高的 Fe₂O₃ (4.06%), 绿色部分 (CQ -10) 中含有较多的 CuO 和 Fe₂O₃, 而白色部分 (CQ -11) 的着色离子含量很低。而另一颗巴蜀墓地出土的战国蓝色嵌蓝白色蜻蜓眼玻璃珠的蓝色基体 (CQ -19) 和眼部浅蓝色部分 (CQ -20) 都含有较高的 CuO (1.5% 左右), 浅蓝色部分还有微量的 CoO, 高的 P₂O₅ 含量可能和样品的污染有关。从重庆开县三峡库区余家坝出土的 2 颗蜻蜓眼玻璃珠的测定结果看, 其中的 PbO 和 BaO 的含量很接近, 着色离子的含量也比较接近。这些均反映出在当时的工艺制造者们的技术已经达到了一定的水平, 对玻璃制造原材料的物理、化学性质, 玻璃的着色剂的性能等方面的认识都达到了一定的程度。

而河南淅川徐家岭楚墓出土的 HB -1 样品, 蓝色珠体中的主要助熔剂是 CaO (8.64%), 少量的 Na₂O (1.91%)、K₂O (0.61%) 和 PbO (0.06%), 和以上几个类型的玻璃都有不同。对这个样品, 目前作

者尚不能发表更多看法。

3.4 器型特征和制造地

从器型上来看, 玻璃壁上的造型和谷纹纹饰在中国传统的玉璧上均有反映。此次分析的有网纹的玻璃蜻蜓眼珠, 在湖南怀化黔阳县战国墓, 河南陕县秦至汉初墓葬, 湖南辰溪县米家滩战国晚期墓葬, 广东广州先烈路西汉前期墓葬, 以及重庆市南岸区西汉墓葬等中均有发现^[10, 16, 19]。这种网纹蜻蜓眼珠不见于西方, 是具有中国本土化风格特征的蜻蜓眼珠。PbO - BaO - SiO₂ 系玻璃的玻璃壁在中国的湖南等地区广泛出土。

目前, 中外学者、考古界和玻璃界均公认 PbO - BaO - SiO₂ 系玻璃的古玻璃是起源于中国。综合化学成分分析结果和器形特征, 可以认为这些战国时代的古玻璃样品中的 PbO - BaO - SiO₂ 玻璃均为中国自制的。

据文献报道, 最早的钾硅酸盐玻璃珠有湖南长沙战国时期楚墓中的蓝色玻璃珠, 墓葬中还有铅钡硅酸盐玻璃珠作为墓葬品; 云南江川战国墓中出土的六棱形玻璃珠, 以及四川战国墓出土蜻蜓眼珠玻璃珠^[3, 6, 11]。新疆温宿包孜东和湖北江陵九店 M533 出土的 HB -3 样品是战国时代为数不多的钾硅酸

盐玻璃之一。在长江、黄河流域的很多处都出土了战国时期的铅钡硅酸盐玻璃,而新疆地区也有出土,这些都从一个方面反映出战国时期新疆和中国其他地区之间的技术和文化交流。

湖北随县曾侯乙墓出土的镶嵌玻璃珠,经过化学成分分析的还有 E. C. 11: 240 眼珠(表 3)。E. C. 11: 240 眼珠与作者此次分析的 HB-6 样品均属于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃,样品中的 Na_2O 含量也明显低于西方同类玻璃中的含量。并且 E. C. 11: 240 眼珠中的 PbO 含量更高,达到了 2.80%。作者认同后德俊的看法^[5],认为曾侯乙墓出土的这种成分类型的镶嵌玻璃珠应是本地产品。不能简单认为春秋、战国时期的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃就是西方传入的。但对曾侯乙墓出土的 173 颗镶嵌玻璃珠中经过检测的太少,不排除部分是西方传入的可能性。

3.5 讨论

近 3 年来,作者对中国西周至宋代的 200 多件古代玻璃、费昂斯(Faience)和原始瓷釉样品进行了化学成分的检测。结合已有文献资料,可以发现尽管钾硅酸盐玻璃制品大量出土于广西、广东两汉时期的墓葬中,但比新疆、湖北、云南发现的战国钾硅酸盐玻璃时间晚,而印度、埃及和两河流域等地区也发现了汉代及更早时期的钾硅酸盐玻璃。中国古代钾硅酸盐玻璃和铅钡硅酸盐玻璃在技术发展上的关系,以及与中国原始瓷釉、青铜冶技术之间的发展,矿料的来源,外来技术的影响等问题都值得深入研究。为此,应加强对草原丝绸之路、沙漠丝绸之路、海上丝绸之路沿线地区春秋或更早时期玻璃制品的分析检测。镶嵌玻璃珠的深入研究是一个重要方面。古代玻璃技术的研究应结合对中国古代不同文化地域之间的文化技术交流、古交通史、史前民族史等相关研究。文物考古界和玻璃科技工作者的不断协作和交流,应该是解决诸多问题的一个最好途径。

4 结论

(1) 新疆、湖北、河南、重庆等地区出土的战国时期的玻璃珠、玻璃璧的化学成分可分为 $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 等 3 种类别。

(2) 战国时期中国的 $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 和 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃在分布的地域上具有重叠性,这两种硅酸盐玻璃在技术发展上应该有密切的关联。而这一时期的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃也具有一定的本地特征。

(3) 春秋到战国时期是西方镶嵌玻璃珠传入中国,经过技术吸收和器型模仿并创造出具有中国独特体系镶嵌玻璃珠的重要时期。中国玻璃技术的发展

也是中、西方文化和技术交流早于汉代的一个证据。

致谢:感谢复旦大学现代物理研究所的承焕生教授、张斌博士,上海硅酸盐研究所的李家治研究员、吴隽副研究员,新疆文物考古研究所的张平,湖北省文物考古研究所的后德俊,重庆博物馆的申世放等同志和相关考古研究所在测试工作中的大力支持和帮助。

参考文献:

- [1] 千福熹,黄振发,萧炳荣.我国古代玻璃的起源问题[J].硅酸盐学报,1989,6:99-104.
GAN Fu-xi, HUANG Zhen-fa, XIAO Bing-rong. The origin of ancient Chinese glass[J]. J Chin Ceram Soc, 1978, 6: 99-104.
- [2] 杨伯达.西周至南北朝自制玻璃概述[J].故宫博物院院刊,2003,109(5):30-35.
YANG Bo-da. An overscription of native glass from the Western Zhou to the Southern and Northern Dynasties[J]. Palace Museum Journal, 2003, 109(5): 30-35.
- [3] 张福康,程朱海,张志刚.中国古琉璃的研究[J].硅酸盐学报,1983,11(1):67-76.
ZHANG Fu-kang, CHENG Zhu-hai, ZHANG Zhi-gang. An investigation of ancient Chinese "liuli". J Chin Ceram Soc, 1983, 11(1): 67-76.
- [4] 安家瑶.中国的早期玻璃器皿[J].考古学报,1984(4):413-448.
AN Jia-yao. Early glass vessels of China[J]. Acta Archaeol Sin, 1984, (4): 413-448.
- [5] 后德俊.楚国的矿冶髹漆和玻璃制造[M].汉口:湖北教育出版社,1995.
HOU De-jun. The mining metallurgy, lacquer and glass making in Chu Area[M]. Hankou Hubei Education Press, 1995.
- [6] 赵匡华.试探中国传统玻璃的源流及炼丹术在其间的贡献[J].自然科学史研究,1991,10(2):145-156.
ZHAO Kuang-hua. On the origin and development of traditional Chinese glass[J]. Stud Hist Natural Sci, 1991, 10(2): 145-156.
- [7] Beck H C, Seligman C G. Barium in ancient glass[J]. Nature, 1934, 133(6):982.
- [8] Seligman C G, Ritchie P D, Beck H C. Early Chinese glass from Pre-Han to Tang's times[J]. Nature, 1936, 138:721.
- [9] 高至喜.论我国春秋战国的玻璃器及有关问题[J].文物,1985,(12):54-65.
CAO Zhi-xi. Glass wares of the Spring and Autumn and Warring States Period[J]. Cultural Relics, 1985, (12): 54-65.
- [10] 关善明.中国古代玻璃[M].香港:香港中文大学文物馆,2001.
KWAN Shan-ming. Early Chinese glass[M]. Hong Kong: Art Museum, the Chinese University of Hong Kong, 2001.
- [11] Robert H. Brill, John H. Martin, et al. Scientific research in early Chinese glass[M]. New York: the Corning Museum of Glass, 1991.
- [12] 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(3):307-313.
SHI Mei-guang, HE Ou-li, ZHOU Fu-zhang. Investigation on some Chinese potash glasses excavated from tombs of the Han Dynasty[J]. J Chin Ceram Soc, 1986, 14(3): 307-313.
- [13] 建筑材料研究院,清华大学,中国社会科学院考古研究所.中国早期玻璃器检验报告[J].考古学报,1984(4):449-457.

- Research Institute of Building Materials Qinghua University, Institute of Archaeology, CASS. Analysis of glasses from the Western Han Dynasty to the Northern Song Dynasty[J]. *Acta Archaeologica Sinica*, 1984(4): 449-457.
- [14] 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 Qi-shan. Study on the ancient glass wares discovered in Guangxi[J]. *Archaeology*, 1988, (3): 264-276.
- [15] 干福熹, 等. 中国古代玻璃技术的发展[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005.
GAN Fu-xi, et al. Development of Chinese ancient glass[J]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2005.
- [16] 李青会, 周虹志, 黄教珍, 等. 一批中国古代镶嵌玻璃珠化学成分的检测报告[J]. *江汉考古*, 2005 (4): 79-86.
LI Qing-hui, ZHOU Hong-zhi, HUANG Jiao-zhen, et al. Chemical composition analytic results of some ancient Chinese compound eye-beads[J]. *Jiangnan Kaogu*, 2005 (4): 79-86.
- [17] 朱海信, 成焕生, 杨福家, 等. 福泉山良渚文化玉器的 PIXE 分析[J]. *核技术*, 2001, 24(2): 149-153.
ZHU Hai-xin, CHENG Huan-sheng, YANG Fu-jia, et al. The PIXE analysis of the jade unearthed from the Fuquan hill[J]. *Nucl Tech*, 2001, 24(2): 149-153.
- [18] 要华, 成焕生. 用质子激发 X 荧光技术鉴别清代仿明成化青花瓷[J]. *核技术*, 2000, 23(6): 418-422.
YAO Hua, CHENG Huan-sheng. Discrimination of fake Chenghua blue-and-white porcelains from the original ones by PIXE[J]. *Nucl Tech*, 2003, 26(6): 418-422.
- [19] 干福熹主编. 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[C]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003.
GAN Fu-xi, chief ed. Study on ancient glasses in southern China—Proceedings of 2002 Nanning Symposium on Ancient Glasses in Southern China[C]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2003.
- [20] 李青会, 张斌, 成焕生, 等. 质子激发 X 荧光技术在古代玻璃成分分析中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(10): 39-43.
LI Qing-hui, ZHANG Bin, CHENG Huan-sheng, et al. Application of proton induced x-ray emission (PIXE) technique in chemical composition analysis of Chinese ancient glasses[J]. *J Chin Ceram Soc.*, 2003, 31(10): 39-43.
- [21] 干福熹, 李青会, 顾冬红, 等. 新疆拜城和塔城出土早期玻璃珠的研究[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(7): 663-668.
GAN Fu-xi, LI Qing-hui, GU Dong-hong, et al. Study on early glass beads unearthed from Baicheng and Tacheng, Xinjiang[J]. *J Chin Ceram Soc*, 2003, 31(7): 663-668.
- [22] 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): 922-925.
LI Qing-hui, GU Dong-hong, GAN Fu-xi, et al. The PIXE analysis of Western Han dynasty ancient glasses unearthed in Yangzhou city[J]. *Nucl Tech*, 2003, 26(12): 922-925.

A report of the analysis of the chemical composition of some glass artifacts from the Warring States period

LI Qing-hui^{1,2}, HUANG Jiao-zhen¹, LI Fei², GAN Fu-xi²

(1. Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China;

2. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, CAS, Shanghai 201800, China)

Abstract: It is important to confirm the chemical composition of ancient Chinese glass. In this study, methods such as proton-induced X-ray emission (PIXE), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) were used on glass artifacts from the Warring States period which had been unearthed from places such as Xinjiang, Hubei, Henan and Chongqing. These samples include monochromatic glass beads, compound eye-beads and glass discs (*Bi*). The study shows that, three kinds of glass; $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ coexisted in Xinjiang during the Warring States period. These artifacts were distributed in an area covering Northwest China, the valleys of the Yellow river and the Yangtze river, and other places such as Sichuan and Guizhou. The eye-beads unearthed from the Marquis of Sui belong to the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ system. But their Na_2O content was lower than that of the typical western $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. It also contained some PbO . All the artifacts unearthed from the city of Chongqing belong to the $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ system. For the monochromatic beads and the compound eye-beads of the Warring States period (475-221 B.C.), their chemical composition could be traced to two different silicate glass systems, the $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and the $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$. Think that the technical development of these two glass systems is supposed to be related. With the results gathered, the paper also presents a discussion about the places where the glasses were produced and other related issues.

Key words: PIXE; Warring States; Ancient Chinese glass; Chemical composition