

文章编号:1005-1538(2017)02-0045-10

河南三门峡虢国墓出土西周 ——春秋时期费昂斯珠的分析研究

王颖竹¹, 陈坤龙¹, 马清林², 马泓蛟¹, 张治国³, 姜涛⁴

(1. 北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京 100083; 2. 中国文化遗产研究院, 北京 100029;
3. 国家文物局水下文化遗产保护中心, 北京 100085; 4. 河南省文物考古研究院, 河南郑州 450000)

摘要: 河南三门峡虢国墓是西周晚期至春秋初期的大型邦国墓地, 其中 M2009 的六璜组玉佩上使用了费昂斯珠, 作为人工制品的费昂斯珠, 其材料组成和工艺特点显示了古代科技水平, 利用科学分析揭示其科学价值很有意义。本研究运用扫描电子显微镜 (SEM-EDX)、激光拉曼光谱 (Raman) 分析了四件三门峡虢国墓 M2009 出土的费昂斯珠的微观结构和成分。研究发现, 四件费昂斯珠采用直接施釉法, 釉层使用了铜离子着色, 可能使用了含氯和铜的矿物。费昂斯珠的内外表层还发现了羟基磷灰石和朱砂, 来自于墓主遗骸和墓葬环境。

关键词: 费昂斯珠; 风化腐蚀; 施釉工艺; 着色剂

中图分类号: K876.5 **文献标识码:** A

0 引言

费昂斯是一种外观和原料都与玻璃类似的材料。它一般是用磨细的石英砂, 磨合上少量的碱水, 塑成一定形状后, 加热到 900℃ 左右而制成。表面的二氧化硅熔融形成釉层, 内部石英颗粒的表面在碱和温度的作用下互相粘结在一起, 但石英颗粒内部并未熔融, 仍然保持晶体状态^[1]。国内通常把费昂斯意译为釉砂。

20 世纪 50 年代开始, 我国学者开始使用科技分析手段研究古代的玻璃和费昂斯制品, 通过玻璃和费昂斯的化学成分、微量元素、铅同位素、显微结构等研究玻璃的产地、原料、制作工艺等信息, 至今已积累了大量的研究成果。王世雄^[2]通过铅同位素和显微结构判断陕西强国墓和扶风上宋北吕周人墓出土的两批西周料珠的产地, 基本确定这批料珠的产地是中国。董俊卿等人^[3]对一批河南出土东周玻璃器进行成分分析, 结果其中有舶来品和自制品两类。秦颖等人^[4]分析了湖北枣阳郭家庙曾国墓地出土的西周末至春秋早期费昂斯珠, 通过模拟实验研究其原料和制作工艺。结果显示这些石英珠是选用粉碎过的纯石英作原料, 掺和少量黏合剂等塑型后, 表面施以低铁的黏土与石灰或草木灰及

含铜着色物, 混合配制的釉料, 置于窑炉中烧制而成的釉砂。马清林^[5]对出土于甘肃的战国八棱柱状费昂斯 MAHP08 进行成分分析和结构研究, 推测其为两步或三步烧制的产品。杨益民等人^[6]采用显微 CT 对山西的西周费昂斯珠/玻璃展开无损分析, 通过分析其结构研究费昂斯珠/玻璃的成型和施釉工艺, 认为西周虢国费昂斯珠为内芯成型后直接施釉。

1 样品描述

河南三门峡虢国墓地位于河南省三门峡市上村岭, 是一处等级齐全、排列有序、独具特色且保存完好的大型邦国公墓地。虢国墓地在十九世纪五十年代和九十年代先后进行过两次大规模的发掘工作, 出土了大量的铜器、陶器、铁器、金器、玉器以及料器^[7]。本研究分析的费昂斯珠出自周代虢国国君虢仲墓 M2009, 该墓至今尚无正式报告发表。从目前已有的研究文章来看, 墓主虢仲应是生活于西周晚期到东周初期的虢国君王并王朝卿士虢公鼓 (虢石父, 虢仲)^[8]。本研究分析的四件费昂斯珠出自 M2009 墓主胸前的六璜联珠组玉佩, 详细信息见表 1。分析研究费昂斯珠有助于了解早期中国古代玻璃技术的发展情况。

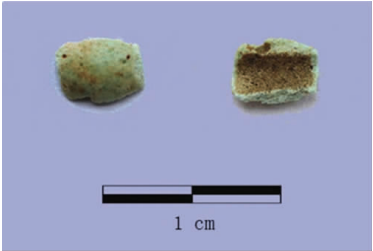
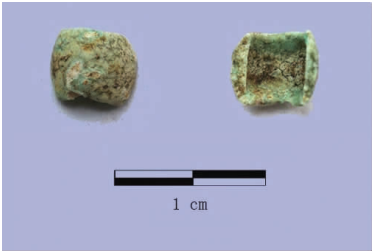
收稿日期: 2015-12-13; 修回日期: 2016-08-10

作者简介: 王颖竹 (1988—), 女, 北京科技大学科技史与文化遗产研究院博士生, E-mail: wangyingzhu88@163.com

通讯作者: 马清林, 中国文化遗产研究院研究员, E-mail: qinglinma226@126.com

表 1 三门峡虢国墓 M2009 料珠概况

Table 1 The introductions and photographs of examined faience objects from tomb M2009 in Guo State Cemetery

序号	编号	器型	现状描述	照片
1	SMX-1	费昂斯珠	残缺。外表面浅绿色,内层有黏土,不透明。质地松脆。	
2	SMX-2	费昂斯珠	残缺。外表面淡绿色,内层有黏土,不透明,质地松脆。	
3	SMX-3	费昂斯珠	残缺。表面淡绿色,局部剥落,有风化腐蚀特征。内层有一层结壳。不透明。质地松脆。	
4	SMX-4	费昂斯珠	残缺。表面原色几不可见,代之以白色风化腐蚀层。内层有结壳。不透明。质地松脆。	

2 实验与条件

样品制备:用无水乙醇清洁样品的内外侧,去除样品表面的污物和杂质,保证测试的准确度。使用浓度为 3% 的 B72 溶液加固 4 件样品,后用手术刀切取 4 件样品的新鲜断面,用环氧树脂包埋并抛光,喷金。

分析仪器:Hitachi S-3600N 扫描电子显微镜;美国 EDAX 公司 Genesis 2000XMS 型 X 射线能谱仪,工作电压 15KV 和 25KV,工作时间 100s,采用 ZAF 定量方法。

法国 JY 公司(现 HORIBA 公司)XploRA 型拉曼光谱仪,该拉曼光谱仪配备 Olympus BX-41 显微镜,激光器波长为 532nm、638nm 和 785nm。实验根据测试点的不同,分别采用 532nm、638nm 和 785nm 的激发波长,激光能量约为 12.5mW,100×物镜,光栅 1200lines/mm。

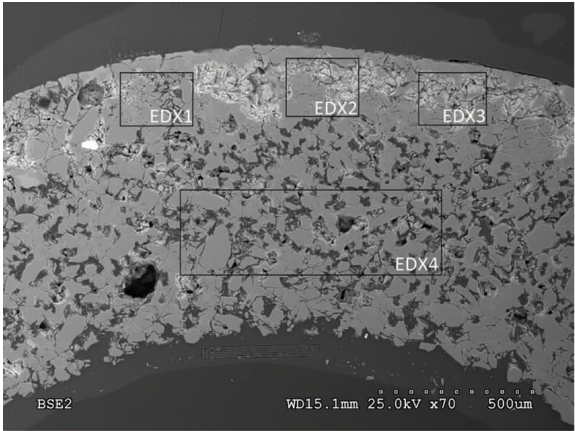
3 实验结果

3.1 费昂斯珠 SEM-EDX 结果

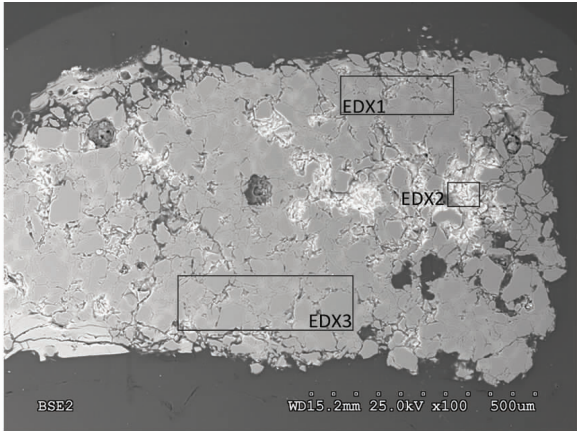
图 1a~d 是 4 件费昂斯珠 SEM 截面照片,分别对应表 2a~d。4 件费昂斯截面显微结构由胎体和

釉层构成。胎体主要由石英砂构成,石英颗粒之间含有或多或少的隙间玻璃相;釉层由玻璃相熔结石英颗粒构成(下文涉及到 4 件费昂斯珠的釉层均指

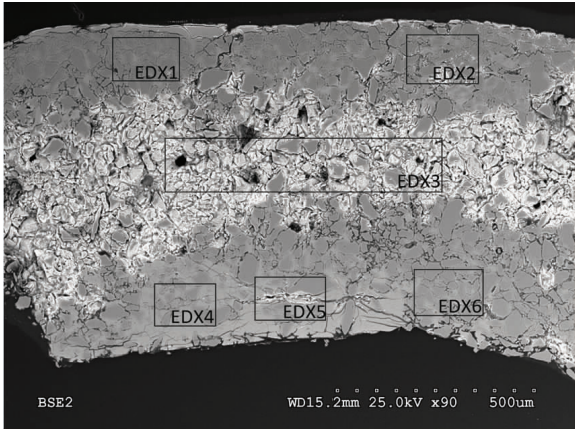
玻璃相熔结石英颗粒的 interaction layer,而非一般意义上完全玻璃化的 glaze layer)。虢国墓 M2009 的 4 件费昂斯珠没有完全玻璃化的釉层。



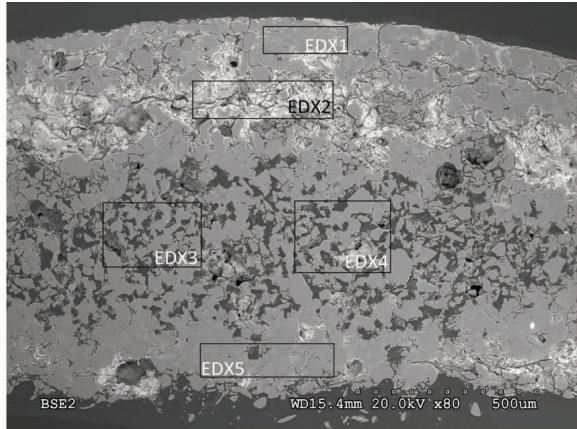
(a) SMX-1 截面图像
(上为釉层,下为胎体)



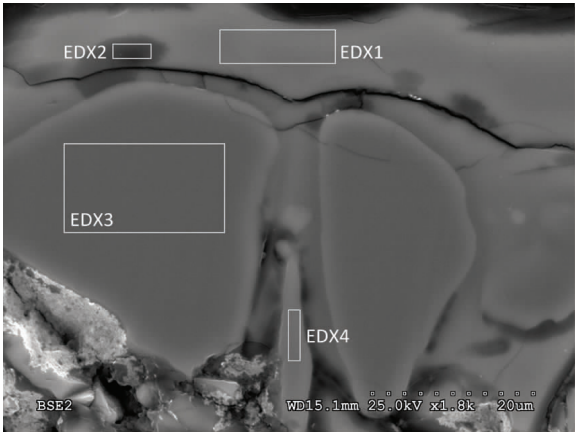
(b) SMX-2 截面图像
(截面整体都是致密的釉层,上为费昂斯珠体的表层,下为近穿孔的内层)



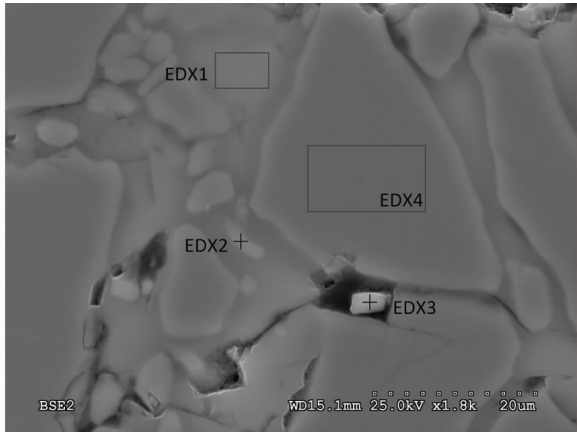
(c) SMX-3 截面图像
(上为费昂斯珠体表面的釉层,中为胎体,下为近穿孔的釉层)



(d) SMX-4 截面图像
(上为费昂斯珠体表面的釉层,中为胎体,下为近穿孔的釉层)



(e) SMX-1 外层局部放大图像



(f) SMX-2 内层局部 BSE 图像

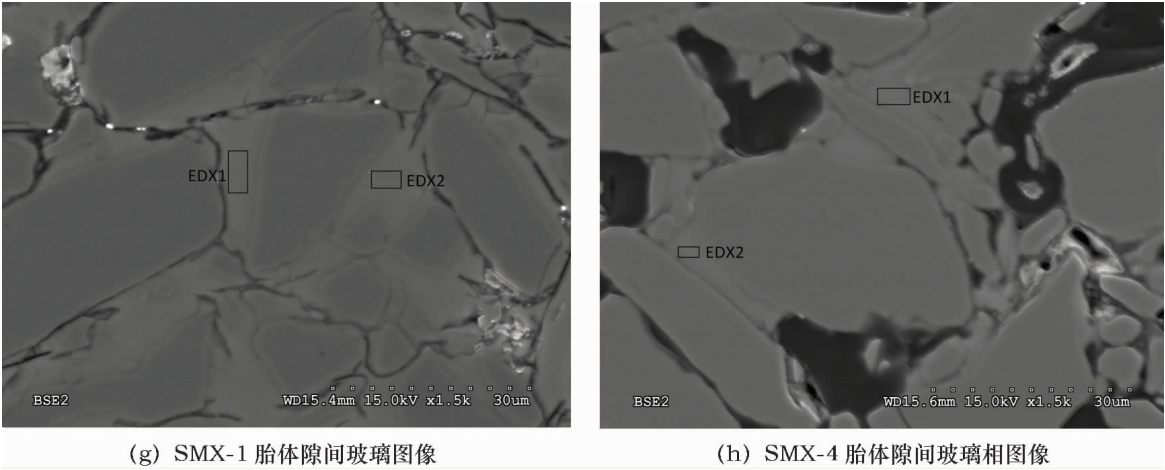


图 1 虢国墓 M2009 出土料珠 SEM 照片

Fig. 1 SEM photomicrographs of faience earthed from tomb M2009 in Guo State Cemetery

表 2 虢国墓 M2009 出土料珠 SEM - EDX 成分

Table 2 The compositions for faience beads from tomb M2009 in Guo State Cemetery											(%)
图样号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO	P ₂ O ₅
(a)EDX1	0.3	0.5	2.7	91.7	0.4	0.3	0.4	0.1	0.6	3.1	—
EDX2	0.3	0.5	6.4 *	88.6	0.3	0.4	0.5	—	0.7	2.5	—
EDX3	0.4	0.5	6.5 *	88.0	0.4	0.5	0.9	0.3	0.7	2.1	—
EDX4	0.3	0.6	2.8	93.1	0.5	0.4	0.5	0.2	0.4	1.6	—
(b)EDX1	0.3	0.3	1.1	95.1	1.0	—	0.4	—	—	2.4	—
EDX2	0.4	0.8	10.8 *	80.4	0.8	0.4	1.6	—	2.6	2.7	—
EDX3	0.3	0.5	1.3	94.0	0.8	0.2	0.4	—	0.6	2.2	—
(c)EDX1	0.3	0.5	0.9	94.0	1.1	0.1	0.7	—	0.3	2.8	—
EDX2	0.4	0.5	1.6	84.4	0.8	—	5.0	—	0.4	2.0	5.3
EDX3	0.4	0.5	9.5 *	85.6	0.4	—	0.9	—	1.0	1.9	—
EDX4	0.3	0.5	0.9	90.3	2.2	—	1.1	—	0.6	5.3	—
EDX5	0.1	0.3	1.6	90.6	2.1	0.3	1.5	—	—	4.6	—
EDX6	0.3	0.5	0.9	94.1	1.1	0.1	0.4	—	0.4	2.8	—
(d)EDX1	0.2	0.3	0.8	80.7	1.4	—	8.1	—	—	1.5	7.7
EDX2	0.3	0.5	13.1 *	84.7	0.5	—	0.9	—	—	0.4	—
EDX3	0.2	0.5	1.9	97.5	—	—	—	—	—	—	—
EDX4	0.3	0.4	4.2	93.6	0.3	0.3	0.4	—	—	0.7	—
EDX5	0.2	0.4	1.3	95.2	1.0	0.1	0.5	—	—	1.9	—
(e)EDX1	0.5	0.6	0.6	87.5	0.9	0.1	0.3	—	0.4	9.1	—
EDX2	0.4	0.8	2.0	88.8	0.7	0.2	1.3	0.1	0.4	5.3	—
EDX3	0.3	0.4	0.5	98.6	—	—	—	—	0.3	—	—
EDX4	—	—	1.1	98.3	—	—	—	—	—	0.6	—
(f)EDX1	0.4	0.6	1.2	87.7	3.4	0.4	0.7	—	0.7	6.7	—
EDX2	0.4	0.6	0.9	92.4	1.4	0.2	0.5	—	0.6	3.6	—
EDX3	0.1	0.3	1.1	97.6	0.3	0.1	0.3	—	—	0.3	—
EDX4	0.2	0.3	0.4	98.3	—	0.2	—	—	—	0.6	—

(续表 2)

图样号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO	P ₂ O ₅
(g)EDX1	—	0.6	2.9	92.6	0.3	0.5	0.3	0.4	—	2.5	—
EDX2	—	0.4	2.9	92.7	0.3	0.7	0.2	0.6	—	2.1	—
(h)EDX1	—	0.8	3.7	92.3	0.4	0.3	0.5	—	—	2.0	—
EDX2	—	0.6	4.7	91.4	0.4	0.5	0.3	—	—	2.0	—

注：4 件费昂斯珠断面的凹陷处 Al₂O₃ 含量很高。图 1aEDX2-3、图 1bEDX2、图 1cEDX3、图 1dEDX2 区域 Al₂O₃ 含量在 6.4% ~ 13.1% 之间。考虑到 4 件样品均采用刚玉抛光液抛光,样品表面不平整可能会造成抛光液残留在凹陷处,致使 Al₂O₃ 含量异常高。为证实这一猜测,选取剩余的 SMX-3 样品进行镶样,打磨后直接用扫描电镜观察样品断面,无 Al₂O₃ 含量明显升高现象,说明上述区域 Al₂O₃ 含量异常升高是抛光液污染所致。

表 2a-d 是 4 件费昂斯珠的成分分析结果,分别与图 1a-d 对应。4 件费昂斯珠都具有高 SiO₂ 低熔剂的特征,胎体和釉层 SiO₂ 均在 80% 以上,Na₂O、MgO、K₂O、CaO 等主要熔剂含量均在 1% 以下,仅个别釉层区域 CaO 含量超过 1% (图 1b EDX2, 图 1c EDX2, 4~5, 图 1d EDX1)。考虑到胎体和釉层含有大量石英颗粒,必然造成 SiO₂ 含量较高,故选取 SMX-1 外侧釉层和 SMX-2 内侧釉层,分别放大至 1800 倍和 1000 倍进行成分分析(表 2e-f)。结果显示,2 件费昂斯珠玻璃相区域 SiO₂ 在 87.53% ~ 88.82% 之间,其余主要熔剂含量均低于 1%。由此推测 4 件费昂斯珠发生了严重的熔剂流失,说明经历了腐蚀。

为比较 4 件费昂斯珠胎体中的未融解石英砂隙

间玻璃相和釉层中连续玻璃相的成分,在高倍率下分析玻璃相区域,分析结果表明 4 件费昂斯珠的胎体和釉层玻璃相成分和含量接近。以 SMX-1 和 SMX-4 为例,图 1g-h 分别是 SMX-1 和 SMX-4 胎体中隙间玻璃相的 BSE 图像,成分分析结果见表 2g-h,发现胎体中的隙间玻璃相同样具有高 SiO₂ 和低熔剂的特点。

除 SMX-2 外,其他三件样品外层/内层的 CuO 含量明显高于中间层的胎体,且 Cl 与 CuO 含量呈正相关。

3.2 费昂斯珠元素面扫描分析

选取有代表性的费昂斯珠 SMX-3 (图 2) 进行元素面扫描分析,可以看到:1) 硅和氧在费昂斯珠中的分布均匀一致,拉曼光谱确认是 SiO₂。2) 磷和钙集中在外表层和内层,不见于中间层。

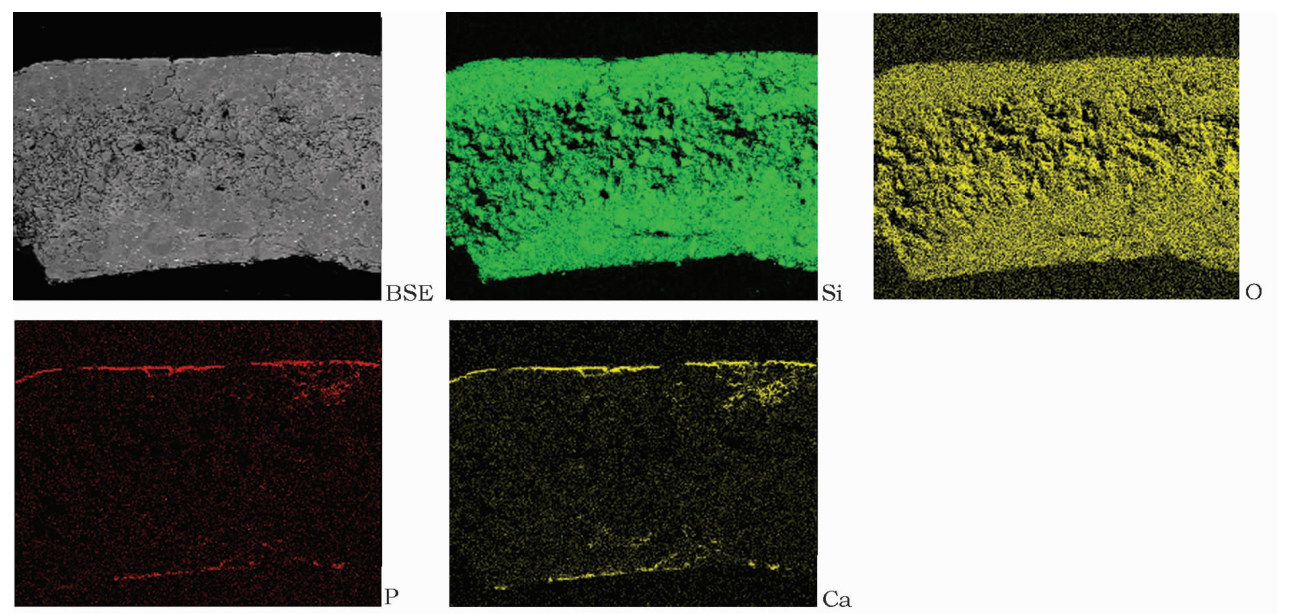


图 2 虢国墓 M2009 出土料珠 SMX-3 元素面扫图

Fig. 2 The elemental mappings of faience bead SMX-3 from tomb M2009 in Guo State Cemetery

3.3 费昂斯珠特殊区域分析

图 3a 是 SMX-1 釉层与胎体之间特殊颗粒物的

背散射图像,图 3b 是 SMX-3 外层釉层的背散射图像。两者的成分分析结果分别对应表 3a 和表 3b。

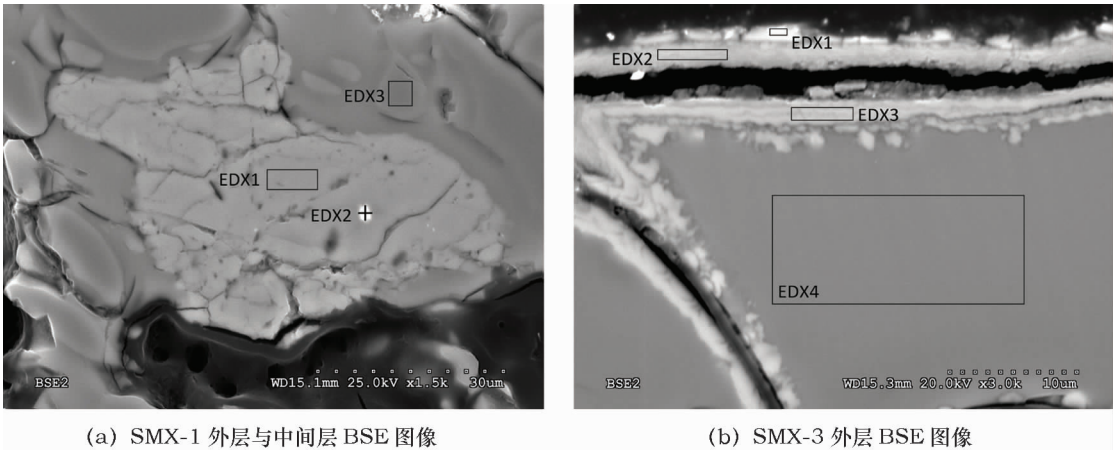


图 3 虢国墓 M2009 费昂斯珠截面 SEM-EDX 背散射电子像

Fig. 3 SEM photomicrographs of faience beads SMX-1, 3 from tomb M2009 in Guo State Cemetery

表 3 虢国墓 M2009 费昂斯珠截面 SEM-EDX 成分分析														
Table 3 The compositions for faience from tomb M2009 in Guo State Cemetery														(%)
图样号	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Hg	可能物相
(a) EDX1	0.5	0.6	14.6	52.8	-	-	-	30.3	0.3	-	0.4	0.6	-	KAlSi ₃ O ₈
EDX2	0.7	0.7	8.2	23.1	-	-	0.2	10.7	0.2	55.2	0.6	0.3	-	-
EDX3	0.3	0.4	1.0	96.6	-	-	0.1	0.4	-	-	-	1.3	-	SiO ₂
(b) EDX1	2.4	2.3	4.3	8.6	13.0	8.2	0.7	-	19.3	-	17.7	4.4	19.2	HgS Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)
EDX2	0.3	0.4	4.6	3.5	28.9	2.7	0.4	-	55.5	-	2.4	1.3	-	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)
EDX3	1.8	1.4	3.7	6.6	29.1	1.9	0.5	-	52.9	-	0.4	1.8	-	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)
EDX4	0.9	0.6	0.9	78.5	-	-	6.2	-	2.6	-	0.4	10.0	-	玻璃相

研究发现,费昂斯珠 SMX-1 中的特殊颗粒物可能是钾长石(图 3aEDX1),可能来自原料中的石英砂或黏土,也可能与熔剂有关,钾长石可以提供 K₂O。SMX-3 外侧釉层有高亮附着物,覆盖在釉层表面,并沿裂隙进入费昂斯内部(图 3b)。类似的现

象见于 SMX2~4 外、内层的表面,拉曼光谱证实为羟基磷灰石(图 4a)。微区分析与元素面扫描一致。费昂斯珠 SMX-3 外表层检测出高含量的 Hg 和 S(图 3cEDX1)。经拉曼光谱确认,确实以朱砂(HgS)的形式存在(图 4b)。

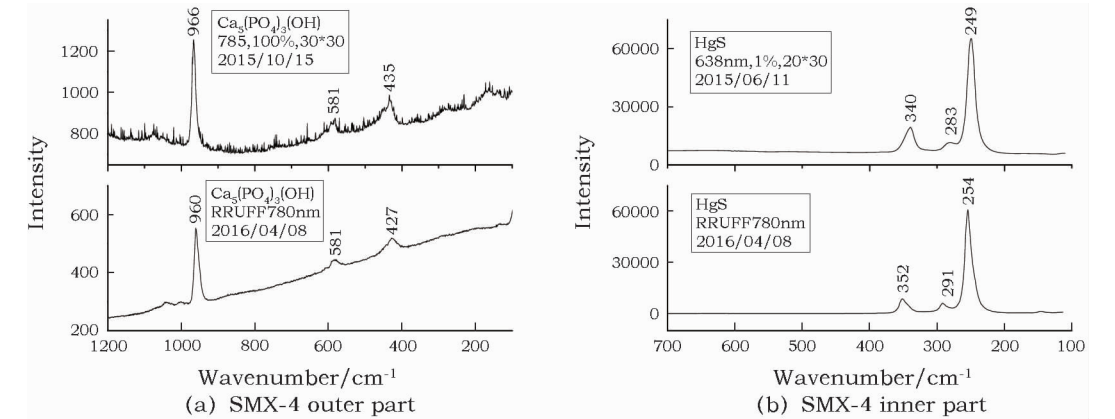


图 4 三门峡虢国墓 M2009 出土料珠拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of hydroxyapatite and cinnabar on the surface of the faience beads

4 讨 论

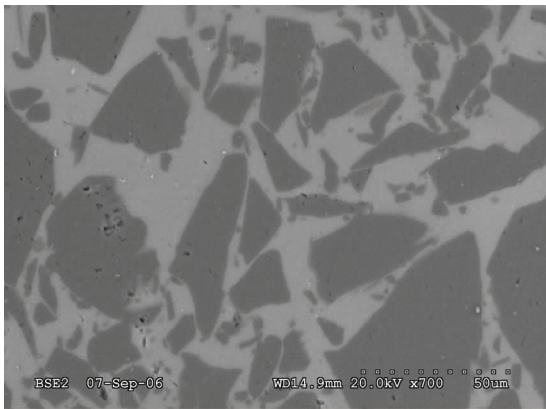
4.1 成分特征

虢国墓 M2009 的 4 件费昂斯珠具有高 SiO₂ 低熔剂特征, SiO₂ 含量均在 80% 以上, 主要熔剂大多在 1% 以下, 是典型的费昂斯成分特征。从显微结构和分析结果看, 4 件样品由石英与玻璃熔结的釉层和石英砂为主的胎体构成, 胎体中的石英颗粒之间存在隙间玻璃相, 是费昂斯的显微结构。样品 SMX2~4 穿孔内覆盖了结壳层, 结壳边界规则, 应是埋藏过程中积聚的污染物沉淀的结果。结壳表面呈龟裂状, 可能是失水造成的。水不仅可以造成玻璃相中碱金属的流失, 也把墓葬环境中的骨灰和朱砂带

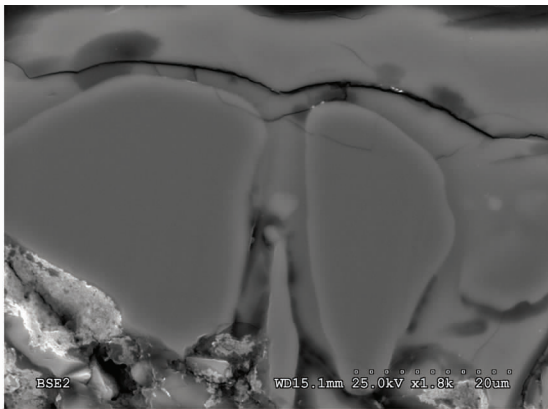
至费昂斯珠的表层和内壁, 该问题将在下面讨论。

本研究分析的 4 件费昂斯珠与河南平顶山应国墓地出土的费昂斯珠相似。两处费昂斯珠都是多璜组玉佩上的珠饰, 熔剂含量极少, 大部分在 1% 以下^[9]。

两种因素可使助熔剂含量偏低: 一是添加的助熔剂不足; 二是风化腐蚀造成了熔剂流失。如果添加的助熔剂不足, 只会造成生成的玻璃相较少, 不会导致玻璃相中的熔剂含量偏低。虢国墓 M2009 费昂斯珠的主要熔剂大多在 1% 以下, 过低的熔剂含量无法烧成玻璃相, 说明能谱的测试结果并不是当时的原料配方。本研究分析的四件费昂斯珠经历了长时间的风化腐蚀, 从而造成了熔剂的严重流失。



(a) 甘肃于家湾周墓费昂斯珠



(b) 河南虢国墓 M2009 费昂斯珠

图 5 于家湾周墓与虢国墓费昂斯珠玻璃相与石英对比

Fig. 5 The comparison of interaction layers between Yujiawan Tomb and Guo State Cemetery

对比甘肃崇信于家湾西周中期墓与虢国墓出土费昂斯(图 5), 前者的玻璃相与石英对比度明显, 后者的玻璃相与石英对比度低, 显然是风化腐蚀造成虢国墓费昂斯珠的助熔剂流失更为严重, 使玻璃相的成分组成与石英趋近造成的。

4.2 制作和施釉工艺

西周至春秋战国时期的费昂斯通常采用先成型后烧结的制作方法, 胎体成型过程使用内芯支撑, 烧成后去除^[10]。内芯可能为本木棍状材料, 烧成后消失^[11]。SMX-1 费昂斯珠穿孔内的结壳形态与其余 3 件样品明显不同, 其穿孔内结壳覆盖整个穿孔, 无龟裂痕迹, 很可能是残留的内芯材料。内芯材料阻碍了釉料与 SMX-1 内壁的结合, 使得 SMX-1 费昂斯珠仅外侧覆盖釉层。这也佐证了早期制作费昂斯胎体的确使用内芯支撑制作胎体。

费昂斯有三种施釉工艺: 风干施釉 (efflorescence method)、包埋法 (cementation method)、直接施釉 (application method)^[12,13]。风干施釉混合釉料和

石英, 加入适量的水使之凝聚, 塑形后自然风干, 风干过程中随着水分流失, 釉料中的可溶盐向器物表面迁移, 形成富可溶盐的表面层, 加热至 950℃ 时, 这些熔剂材料与部分石英熔融形成玻璃体, 将未熔融的石英熔结起来形成釉层。风干施釉的费昂斯珠胎体和釉层界限模糊、胎体中有大量隙间玻璃相。包埋法是把塑形后的胎体埋入釉料粉末中烧制, 加热过程中釉料和胎体表面反应生成釉层。釉层与胎体分界清晰、近分界线的胎体有隙间玻璃相。直接施釉将未经加热的釉料混合后研磨成微小颗粒, 或是进行不完全烧结再研磨成小颗粒, 然后与水混合成浆状, 直接施在石英胎体上, 通常胎体和釉层也是界限分明的。

本研究分析的 3 件费昂斯珠 (SMX-1、SMX-3、SMX-4) 均界限分明, 显然不是风干施釉工艺。胎体中大量的连续玻璃相可能来自胎体原料中掺和的助熔剂。胎体材料通常由石英砂构成, 由于石英砂不具有黏性, 所以会掺入少量的碱水和黏合剂, 以

利于胎体的塑形^[1,13],因此包埋法和直接施釉的费昂斯珠胎体中也可能有大量连续玻璃相。包埋法施釉后的珠饰则须经过打磨,去掉多余的釉使珠体表面光滑平整,通常会在器表留下打磨痕迹。而这3件费昂斯珠表面均未观察到打磨痕迹,由此推测3件费昂斯珠应当使用了直接施釉工艺。

SMX-2是4件样品中最为致密的费昂斯珠,通体都是石英与玻璃相的熔结态。而其他3件费昂斯珠则有明显的胎体,釉层覆盖或包裹胎体,在胎体表面形成有玻璃光泽的膜。考虑4件费昂斯有相似的器型、大小、颜色,且出自同一个墓葬,很可能为同一批制作,据此推测SMX-2也采用了第三种施釉方法上釉。

4.3 着色剂及其他

埃及和我国的费昂斯制品通常使用含铜的着色剂,铜离子使釉层显蓝绿色。早期费昂斯多发现于铜石并用时期的近东、埃及和印度河流域,釉的发现被认为与古代铜的生产有关^[14]。本研究分析的费昂斯中铜与氯呈正相关,外/内侧釉层的铜、氯含量高于胎体,因此有理由推测本研究的费昂斯珠使用了含氯和铜的矿物做着色剂^[15]。

虢国墓M2009费昂斯珠中的羟基磷灰石显然来自墓主的遗骸,可能是流体将羟基磷灰石带至费昂斯珠处,使其粘附于费昂斯珠的表层和穿孔内壁。由于SMX-1穿孔内有致密黏土层,阻隔了流体与样品内层的接触,因此未在其穿孔内发现羟基磷灰石。

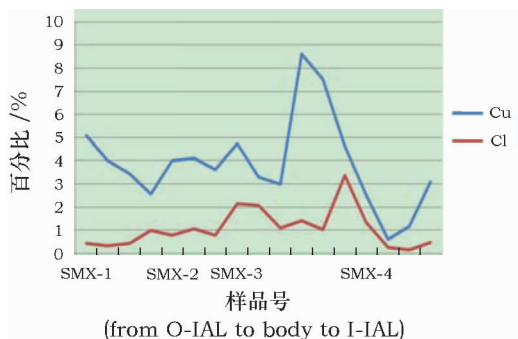


图6 虢国墓M2009费昂斯珠Cu和Cl的变化趋势

Fig. 6 The trends of Cu and Cl from outer interaction layer through the body to inner interaction layer of faience beads from Guo State Cemetery

朱砂只见于四件费昂斯珠的内外表面,不见于截面中,说明朱砂不是制作料珠的原料,而是来自于墓葬中的环境。在墓主遗骸或棺内铺设朱砂常见于西周或稍晚的贵族墓葬,如甘肃崇信于家湾西周墓M130^[16]、陕西宝鸡西周虢国墓地BZM9、13和

BRM1、2、4^[17],湖北曾国墓地GM17春秋早期前段曾国国君夫人墓^[18]。

5 结论

本研究分析了虢国墓M2009六璜组玉佩上的4件料珠,结果表明4件料珠属费昂斯制品,其中3件费昂斯珠(SMX-1,3,4)的胎体和釉层界限分明,胎体中有少量的隙间玻璃相熔结石英砂,釉层的石英砂粒度比胎体小,由大片连续玻璃相熔结石英砂构成。SMX-2费昂斯珠没有胎体和釉层的分界,整个断面都呈现出大片连续玻璃相熔结石英砂的结构。4件费昂斯珠具有高SiO₂、低熔剂的特点,应是风化腐蚀造成了熔剂流失严重。胎体中的隙间玻璃相与釉层中的连续玻璃相成分接近,说明胎体和釉层可能使用了相同的配料。

通过分析4件费昂斯珠的显微结构特征,逐一排除了风干施釉、包埋施釉的方法,推测这4件费昂斯使用了直接施釉法,把成型去芯后的胎体浸入釉料浆液中上釉。由于SMX-1穿孔内残留有芯棒材料,阻隔了穿孔内釉层和胎体的结合,因而只在珠体外侧形成了釉层。

此外,4件费昂斯珠使用了氯铜矿作为着色剂。样品表面的朱砂和羟基磷灰石来自于墓葬环境和墓主遗骸。

致谢:河南省博物院提供分析样品,中国文化遗产研究院沈大娟、王乐乐副研究员与吴娜同志提供实验支持,谨此致谢!

参考文献:

- [1] 安家瑶. 我国古代玻璃研究中的几个问题[C]//中国硅酸盐学会. 中国陶瓷论文集. 北京:文物出版社,1982:94-101.
AN Jia-yao. Some questions of the research of ancient Chinese glasses[C]// The Chinese Ceramic Society. Proceedings of Chinese ancient ceramics. Beijing: Cultural Relics Press,1982:94-101.
- [2] 王世雄. 陕西西周原始玻璃的鉴定与研究[J]. 文博,1986(2): 26-30.
WANG Shi-xiong. Identification and reasearch of pristine glass date from West-Zhou Dynasty from Shanxi Province[J]. Relics Museum,1986(2):26-30.
- [3] 董俊卿,李青会,干福熹,等. 一批河南出土东周至宋代玻璃器的无损分析[J]. 中国材料进展,2012,31(11):9-15,56.
DONG Jun-qing, LI Qing-hui, GAN Fu-xi, et al. Non-destructive analysis of some glass artifacts date from Eastern Zhou to Song Dynasty unearthed from Hennan Province[J]. Materials China,2012(11):9-15,56.
- [4] 秦颖,陈茜,李小莉,等. 湖北枣阳郭家庙曾国墓地出土“石英珠”(釉砂)的测试分析及其制作工艺模拟实验分析[J]. 硅

- 酸盐学报,2012(4):567-576.
- QIN Ying, CHEN Qian, LI Xiao-li, *et al.* Analysis and imitations of manufacture technique on quartz bead (Faience) from Zengguo Tomb of Guojiamiao, Zaoyang [J]. J Chin Ceramic Soc,2012(4):567-576.
- [5] 马清林,张治国,大卫·斯科特,等. 中国战国时期八棱柱状费昂斯制品成分及结构研究[J]. 中国国家博物馆馆刊,2012(12):112-132.
- MA Qing-lin, ZHANG Zhi-guo, David A Scott, *et al.* Micro-structure and composition of octagonal Faience stick from Warring State Period [J]. J National Museum China, 2012(12):112-132.
- [6] 谷舟,谢尧亭,杨益民,等. 显微CT在早期釉砂研究中的应用:以西周虢国出土釉砂为例[J]. 核技术,2012(4):266-269.
- GU Zhou, XIE Yao-ting, YANG Yi-min, *et al.* A micro-CT research on early Faience: a case study of Peng State Faience[J]. Nuclear Tech,2012(4):266-269.
- [7] 河南省文物考古研究所,三门峡市文物工作队. 三门峡虢国墓(第一卷)[M]. 北京:文物出版社,1999.
- Henan Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Shanmenxia Archaeological Team. Shanmenxia Guoguo tomb[M]. Beijing: Cultural Relics Press,1999.
- [8] 贾洪波. 关于虢国墓地的年代和 M2001、M2009 的墓主问题[J]. 中原文物,2014(6):17-25.
- JIA Hong-bo. The age of the Henan Sanmenxia Guo State cemetery and identification of tombs' owner for M2001 and M2009[J]. Cult Relics Central China,2014(6):17-25.
- [9] 干福熹,胡永庆,董俊卿,等. 河南平顶山应国墓地出土料珠和料管的分析[J]. 硅酸盐学报,2009(6):1005-1016.
- GAN Fu-xi, HU Yong-qing, DONG Jun-qing, *et al.* Analysis of Liaozhu and Liaoguan Excavated from the Yingguo tomb in Pingdingshan, Henan Province[J]. J Chin Ceramics Soc,2009(6):1005-1016.
- [10] 后德俊. 先秦和汉代的古代玻璃技术[M]//中国古代玻璃技术的发展. 上海:上海科学技术出版社,2005:82,100.
- HOU De-jun. Ancient glass technology in the pre-Qin times and Han Dynasty [M]//Development of Chinese Ancient Glass. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers,2005:82,100.
- [11] 谷舟. 中国釉砂与早期玻璃关系的探讨[D]. 北京:中国科学院,2015.
- GU Zhou. A study about the relationship between Chinese Faience and early glass[D]. Beijing: Chinese Academy of Science,2015.
- [12] Tite M S, Freestone I C, Bimson M. Egyptian Faience: an investigation of the methods of production [J]. Archaeometry, 1983(25):17-27.
- [13] Tite M S, Bimson M. Faience: an investigation of the microstructures associated with the different methods of glazing[J]. Archaeometry, 1986(28):69-78.
- [14] 顾雯. 釉起源的研究[J]. 文物保护与考古科学,2014,26(4):122.
- GU Wen. The original research of glaze[J]. Sci Conserv Archaeol,2014,26(4):122.
- [15] 张治国,马清林. 崇信于家湾出土西周中期费昂斯珠研究[C]//甘肃省文物考古研究所. 崇信于家湾周墓. 北京:文物出版社,2009:174.
- ZHANG Zhi-guo, MA Qing-lin. The research of ancient Faience beads in the Middle Western Zhou from Congxin Yujiawan Tomb, Gansu Province[C]//Gansu Provincial Institute Of Cultural Relics. Congxin Yujiawan Western Zhou Tomb. Beijing: Cultural Relics Press,2009:174.
- [16] 甘肃省文物考古研究所. 崇信于家湾周墓[M]. 北京:文物出版社,2009.
- Gansu Provincial Institute of Cultural Relics. Congxin Yujiawan Western Zhou tomb[M]. Beijing: Cultural Relics Press,2009.
- [17] 宝鸡市博物馆. 宝鸡强国墓地[M]. 北京:文物出版社,1988.
- The Baoji Municipal Museum. Yu State Cemeteries in Baoji[M]. Beijing: Cultural Relics Press,1988.
- [18] 襄樊市考古队,湖北省文物考古研究所,湖北孝襄高速公路考古队. 枣阳郭家庙曾国墓地[M]. 北京:科学出版社,2005.
- The Xiangfan Municipal Archaeological Team, Hubei Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Hubei Xiaogan-Xiangfan Highway Excavation Group. Cemetery of Zeng State at Guojiamiao, Zaoyang[M]. Beijing: Science Press,2005.

The analysis of faience beads from Marquis Guo State Cemetery in
Sanmen Gorge of Henan Province

WANG Ying - zhu¹, CHEN Kun - long¹, MA Qing - lin², MA Hong - jiao¹, ZHANG Zhi - guo³, JIANG Tao⁴

- (1. Institute for Cultural Heritage and History of Science and Technology, University of Science and Technology, Beijing 100083, China;
- 2. Chinese Academy of Cultural Heritage, Beijing 100029, China;
- 3. National Center of Underwater Cultural Heritage, Beijing 100085, China;
- 4. Henan Provincial Institute of Cultural Heritage and Archaeology, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The chemical composition and microstructures of four faience beads from the Marquis Guo state Cemetery and dated to the Western Zhou to Spring and Autumn periods, were analyzed using a scanning electron microscope equipped with energy dispersive X - ray (SEM - EDX) and a Raman microspectroscope. Little flux in the matrix of the interaction layer of the beads due to aging was found. Analysis of the microstructures indicated that the main colorant element used in the glaze is copper. In addition, the hydroxyapatite on the outer layer of the beads was probably derived from the dead body (bones), and the cinnabar came from the basement of the tomb.

Key words: Faience bead; Weathering and corrosion; Glaze method; Colorant

(责任编辑 潘小伦)

· 科技信息 ·

将磨碎的琼脂凝胶用于文物表面清洗

目前,用于文物表面清洗的多糖类水凝胶一般为固体块状或呈半固态,敷于待清洗区域,使得有效的活性组分发挥清洗效果。本研究通过将预成型的琼脂凝胶磨碎成可以刷在文物表面上的微小颗粒,用于文物的表面清洁。

琼脂提取自海藻,可用作增稠剂,在食品工业中有广泛应用。琼脂的凝固点和熔点温度不同,熔点约 85 ~ 90℃。本研究通过实验论证了一种可用于水敏性文物表面清洗的简便方法,创新点在于将琼脂凝胶磨碎后的小颗粒刷于污面处的处理方式。

首先,通过两个加热、冷却循环制备具有最佳保水量的琼脂溶液。将其注入一个倒立放置的已切去针头端的注射器中,冷却后获得圆柱状的琼脂凝胶。其次,使用厨用擦菜板将琼脂凝胶磨碎成极小的碎屑。然后,用小抹刀或匙将琼脂凝胶小颗粒轻铺于待清洗文物的污面处,用小毛笔轻轻摩擦。最后,很方便地将吸附了污物的小颗粒去除,即完成清洗工作。

通过研究人员在绘画作品表面的实验证实,磨碎的琼脂凝胶适用于水敏性文物的清洗,凝胶小颗粒很好地发挥了载体的作用。依据不同的文物质地和污物成分,可制备搭配各种有效清洗的活性组分,如表面活性剂、螯合剂等琼脂凝胶。本研究成果为易损、水敏性文物的表面清洗提供了一种温和、安全的方式。