

第五章 合浦汉墓出土玻璃器的科学研究

广西汉墓主要分布在郁林、苍梧、合浦三郡治所在地，即今贵港、梧州、合浦一带。合浦汉墓群位于合浦县城及其周边，是目前中国保存最好的大型墓葬群之一。相关考古工作始于 20 世纪 50 年代，迄今发掘的墓葬数量已超过 1200 座，以汉墓居多，小部分为三国墓、晋墓和南朝墓。合浦汉墓大致可分为四期：第一期为西汉中期，年代上限为汉武帝元鼎六年（公元前 111 年），下限在元帝末年、成帝初年之际（约公元前 32 年），前后约 80 年；第二期为西汉晚期，年代上限紧接西汉中期，下限至建武元年（公元 25 年）；第三期为东汉早期，年代上限在建武元年，下限在建初之前（公元 75 年）；第四期为东汉中晚期，年代上限以建初为界，下限到东汉末年（公元 220 年）。^[1] 合浦汉墓出土文物近 2 万件，包括陶器、铜器、铁器、金银器、玉器、玻璃器以及琥珀、水晶、玉髓、绿柱石、石榴子石等珠饰。合浦汉墓出土玻璃器，依其使用性质主要有装饰品和器皿两类，以装饰品类为大宗，其中单色玻璃串珠数量最多，还有一部分多面体珠、耳珰等饰件，其余还有环、璧、剑珣等，数量较少；玻璃器皿类数量亦不多。此外，属丧葬用品的鼻塞以及作镶嵌之用的小圆片也偶有发现。

一、玻璃器科技分析技术

广西合浦汉墓出土珠饰的科技分析主要从宏观区域和微观区域的化学成分、物相结构、显微形貌等方面进行分析与检测。本节对所采用的科技分析技术进行介绍。

本章首先介绍对合浦汉墓出土玻璃珠饰分析检测采用的科技方法，其次对合浦汉墓出土玻璃器皿和玻璃珠饰化学成分体系进行划分，并对相关的玻璃制作工艺进行讨论，最后结合化学成分体系、器型风格、制作工艺等信息，重点探讨了合浦汉墓出土玻璃器物的来源。

（一）X 射线荧光光谱分析技术

1. 能量色散型 X 射线荧光光谱分析技术 (PXRF)

化学成分分析主要采用型号为 OURSTEX 100FA 便携式能量色散型 X 射线荧光光谱分析仪 (Portable X-RF, PXRF)。该设备采用金属钯 (Pd) 作为 X 射线靶材，X 射线管激发电压最高可达 40 kV，最大功率为 50 W，辐照到样品表面的 X 射线焦斑直径约为 2.5 mm。设备主要由低真空探测器单元、高压单元、控制单元和数据处理单元 4 个单元组成。数据处理单元主要包括控制软件及定性、定量分析软件。设备参数详见表 5-1。

表 5-1 OURSTEX 100FA 型 PXRF 基本参数

参数	数值
X 射线源靶材	Pd 靶
X 射线焦斑直径	2.5~3mm
电压、电流、功率	≤40 kV, 0.05~1.5 mA, ≤50 W
测量模式	连续模式、单色模式、过滤模式
探测器及制冷方式	SDD, Peltier 制冷 (-28°C)
窗口材料	AP 3.3 有机材料
测试元素范围	Na~U
测试环境	低真空, 400~600 Pa
样品室尺寸	20 cm (直径) × (15~45) cm
测试时间	300 s

针对古代玻璃、陶瓷器、金银器等，分别利用国际玻璃标准样品、陶瓷胎体标准参考物质、金质标准样品等，建立相关器物化学成分分析的工作曲线，对古代文物样品进行定量分析。工作曲线定量分析方法和仪器性能评估请参阅相关文献。^[2]利用工作曲线定量分析方法，OURSTEX 100FA 型 PXRF 已经成功应用于新疆、广西、湖北、浙江、河南等地出土的古代玻璃器和瓷器的科技研究。^[3-6]

2. 手持式 X 射线荧光光谱分析技术 (HXRF)

采用美国 Thermo Niton HXRF，型号为 Niton XL3t 950 GOLDD+series，分析元素范围为 Mg~U。采用高级别的 GOLDD X 射线探测器，采样用热电 (peltier) 制冷技术，具有极高的灵敏度与分析精度，可实现快速无损检测。配备 CamShot™ CCD 彩色摄像功能，可以实时记录测试部位的照片。采用大面积硅漂移探测器 (SDD)，使其与其他产品相比具有分辨率更高、精度更高的优点。其主要激发源为微型 X 射线管，Ag 靶，50kV/200 μA 最大值。在补充氦气或非真空的条件下，具有杰出的轻元素 (Mg~S) 检测能力。具有较低检测限，可以有效分析夹杂物及痕量元素。

(二) 激光拉曼光谱分析技术 (LRS)

1. 共焦显微激光拉曼光谱分析技术

采用由法国 Horiba 公司生产的 LabRAM XploRA 型激光共焦显微拉曼光谱仪，在实验室内对样品进行科技分析。仪器采用高稳定性研究级显微镜，配有反射及透射柯勒照明，物镜放大倍率包括 10×、100× 和 LWD 50×。采用 532 nm 高稳定固体激光器 (25 mW) 以及相应的滤光片组件，计算机控制多级激光功率衰减片。同时采用了针孔共焦技术与“100

×”倍率的物镜配合，横向空间分辨率 $\leq 1\ \mu\text{m}$ ，纵向空间分辨率 $\leq 2\ \mu\text{m}$ 。光谱仪拉曼频移范围为 $8000\ \text{cm}^{-1}\sim 70\ \text{cm}^{-1}$ (532 nm)，光谱分辨率 $\leq 2\ \text{cm}^{-1}$ ，内置四块光栅(2400 gr/mm、1800 gr/mm、1200 gr/mm、600 gr/mm)。光谱重复性 $\leq \pm 0.2\ \text{cm}^{-1}$ 。本台谱仪在中国古代玻璃化合物着色剂和玉石内包裹体的分析中得到成功应用。

2. 便携式激光拉曼光谱分析技术

便携式激光拉曼光谱分析仪采用必达泰克光电科技(上海)有限公司的MiniRam近红外激光拉曼光谱仪(型号为BTR111-785)，由美国必达泰克公司生产。仪器采用基于“Cleanlaze TM”技术的高纯度785 nm窄线宽激光光源(输出功率大于300 mW)，光谱响应范围在 $3200\ \text{cm}^{-1}\sim 175\ \text{cm}^{-1}$ ，其高灵敏度响应范围在 $2800\ \text{cm}^{-1}\sim 175\ \text{cm}^{-1}$ ；采用16位模数转换器，传感器为TE制冷控温2048元CCD传感器。每件样品根据具体情况采集1~6条谱图，设置的积分时间1~10秒，光谱分辨率为 $10\ \text{cm}^{-1}$ 。为了提高信噪比和降低积分时间，将激光输出功率在1%~100%之间进行调整。

(三) 扫描电镜分析技术(SEM)

利用S4800型场发射扫描电子显微镜对样品进行微区形貌及化学成分分析。设备采用高位/低位二次电子探测器，半导体式背散射电子探测器。在加速电压15 kV下，二次电子分辨率1 nm；加速电压1 kV下(减速模式)，二次电子分辨率1.4 nm；低加速电压可直接观察不导电试样。放大倍率为 $20\times\sim 2000\times$ (低倍模式)、 $100\times\sim 800000\times$ (高倍模式)，配有能谱分析仪(EDS)，可以同时进行显微结构形貌和微区成分分析。

(四) 光学显微技术

为便于开展现场分析检测，采用Anyty(WM401Wi-Fi)手持式显微镜进行现场珠饰加工微痕显微形貌观测。此显微镜倍率范围为 $5\times\sim 200\times$ ，物距范围和调焦范围均为8~300 mm。照明采用8个亮度可调LED，镜头采用高清显微镜头，仪器具有较好的便携性和实用性。