

云南罗平圭山汉墓出土玻璃兽的技术分析与研究

◆ 王颖竹

(首都博物馆)

◆ 刘勇

(中国社会科学院考古研究所)

◆ 庞玲

(罗平县文物管理所)

◆ 杨勇

(中国社会科学院考古研究所)

◆ 马清林

(北京化工大学材料科学与工程学院)

摘要: 古代玻璃是研究不同地区物质文化交流的重要物证, 相关研究有助于勾勒玻璃制作技术传播和玻璃原料及器物流通的网络。本文以云南省曲靖市罗平县圭山汉墓出土的一件玻璃兽为研究对象, 采用数码显微镜、扫描电子显微镜-能谱仪、激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱仪、热电离质谱仪等分析技术, 确定玻璃兽为中国本土特色的铅钡玻璃, 采用缠丝/缠绕工艺制成, 所用铅料为普通铅。综合考察汉代铅钡玻璃主量成分和工艺特征, 推测汉代存在两种配方的铅钡玻璃生产技术。基于此, 本文讨论了圭山汉墓玻璃兽的技术来源和产地问题, 认为圭山玻璃兽的技术可能来自湖南或两广地区, 不排除本地生产可能性。

关键词: 汉代; 玻璃兽; 工艺; 产地; 交流

中图分类号: K871.41; K876.9 **文献标志码:** A

Abstract: Ancient glass can reflect cultural exchanges in different regions. Research on ancient glass helps us outline a historical picture of technology spread. In this paper, a glass animal from Guishan Han Tomb in Luoping County, Yunnan Province was analyzed by Optical Microscope, SEM-EDS, LA-ICP-MS and TIMS. The results show that the glass animal is PbO-BaO-SiO₂ and its lead material is common lead. A winding method was adopted in the glass formation process. According to the investigation of chemical composition and technological tradition about lead-barium glass in Han Dynasties, we speculated that there were two kinds of lead-barium silicate recipes in Han Dynasties. Based on these, we discussed the technological origination and production area about the glass animal from Guishan Han Tomb, which reflects the communication between Yunnan-Guizhou Plateau and its surrounding areas.

Keywords: Han Dynasties; Glass animal; Technology; Production area; exchange among different areas

一、引言

云南位于中国西南地区,历史上很早就与周边地区发生着交流。新石器时代,云南发现了常见于东南沿海地区的有肩石斧和模仿中原地区同类石刃的双孔半月形石刀^①。云南青铜时代早期遗址中发现的陶双耳罐、三耳罐,可能受到我国西北龙山时代齐家文化的影响^②。战国秦汉时期,云南出土了与西亚关系密切的蚀花肉红石髓珠(仿蜻蜓眼造型)^③,牛首尾相连排列成圈的贮贝器则显示云南通过欧亚草原与中亚的联系^④,越南北部发现的铜鼓其最初的起源于滇东高原西部^⑤,显示出汉代云南与东南亚的文化交流。战国至秦汉时期,云南也经历着中原化进程,墓葬有中原特色的卷云纹和雷纹图案的青铜扣饰^⑥、汉代官/私印章^⑦等。霍巍等先生指出,东汉以后西南大部分地区已进入汉文化序列^⑧。

近年来,越来越多的学者注意到“蕞尔小物”的各类珠饰所反映的文化交流状况,其中,古代玻璃是颇受关注的领域。不同地区和时代制作玻璃的原料、技术都存在一定差异,通过分析玻璃化学成分和显微特征能够探索其传播交流信息^⑨。云贵高原汉代墓葬出土过不少玻璃^⑩,其中以蜻蜓眼珠、耳珰等珠饰为主。

2021年,云南罗平县圭山墓群发掘一批汉晋时期墓葬,出土漆器、铜带钩、环首铁削、五铢钱等文物。其中于一座被盗的东汉砖室墓(M3)出土

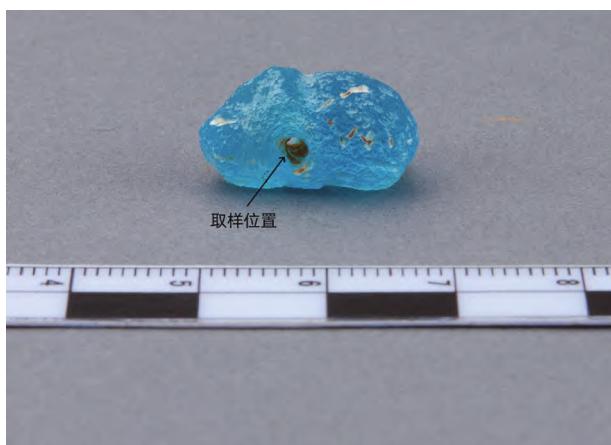
了1件蓝色玻璃器,编号M3:2,初具头、身,中有贯穿孔,似为一件玻璃兽。云南此前未见汉代玻璃兽相关报道。本文对玻璃兽进行显微观察、成分分析和铅同位素,据此分析原料、工艺信息,探讨玻璃兽的产地及技术来源,以及由此反映的技术传播图景。

二、实验样品与分析方法

玻璃兽身长约16.75 mm、最大高度约9 mm,整体外形近似不规则椭圆形,底部较为平整,上部大致中间位置有亚腰,似用以区分玻璃兽头和身两部分。玻璃兽腰部位置有穿孔,穿孔直径约2 mm(图一)。

使用北京科技大学科技史与文化遗产研究院基恩士VHX-900光学数码显微镜观察玻璃兽表面及穿孔处,放大倍数为20-100×不等,采用imageJ软件测量玻璃兽尺寸。为进一步对样品微观进行观察与分析,尽可能减少表面风化对测试结果的影响,我们在玻璃兽穿孔处选取长度约600 μm、宽度约200 μm的小碎片,用环氧树脂包埋,经打磨抛光处理。样品表面镀Pt层,使用首都博物馆日立S-3400N型扫描电子显微镜配备牛津Xplore30能谱仪进行表面观察与成分分析,高真空,在加速电压15kV或25kV下拍摄背散射图像并进行能谱成分分析,放大倍数从150×至3000×不等。能谱分析结果是各元素氧化物经过归一化的数据。

由于主量分析方法无法测出着色元素,故采用北京大运河博物馆(首都博物馆东馆)的激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)对包埋玻璃样品进行原位分析,激光剥蚀是美国Elemental Scientific Lasers公司生产的ESL193Artifact型号产品,电感耦合等离子体质谱仪是美国Agilent公司生产的7900型号产品。选取2个不同区域进行LA-ICP-MS检测,采用波长为193nm的高能电子束对样品进行单点剥蚀,束斑直径5 μm,频率5Hz,能量密度为3J/cm²,高纯氦气作为载气,载气流量700mL/min。测试过程包括20s激光预热、40s样品剥蚀和20s冲洗时间,一个测试点的完整测试时间



图一 圭山汉墓玻璃兽照片

为80s。每剥蚀一个点就对康宁玻璃B和D标样进行剥蚀从而校正定量结果。

最后,选取微量圭山玻璃兽残渣,送核工业北京地质研究院进行铅同位素比值分析,仪器型号为英国Isotopx公司ISOPROBE-T热表面电离质谱仪, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 精确度在 2δ 误差范围内,检测方法与依据是DZ/T 0184.12-1997《岩石、矿物中微量铅的同位素组成的测定》。

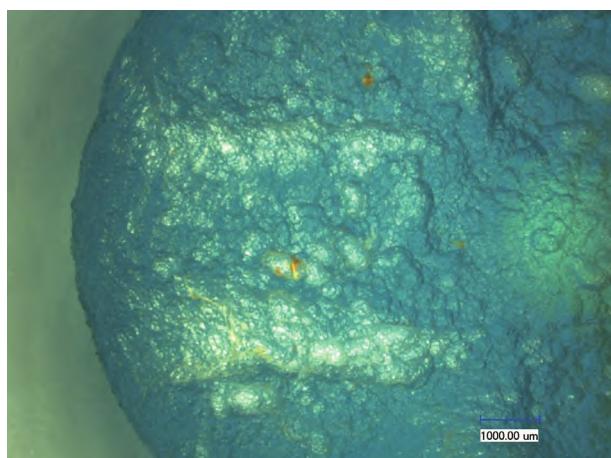
三、实验结果

圭山汉墓玻璃兽表面粗糙不平,上部仅依靠亚腰粗略分出头、身,造型较为粗放,难以辨别是哪种动物(图二: a, b),整体半透明,显然不是仿玉之作。玻璃兽有一穿孔贯通兽身,一侧穿孔口沿

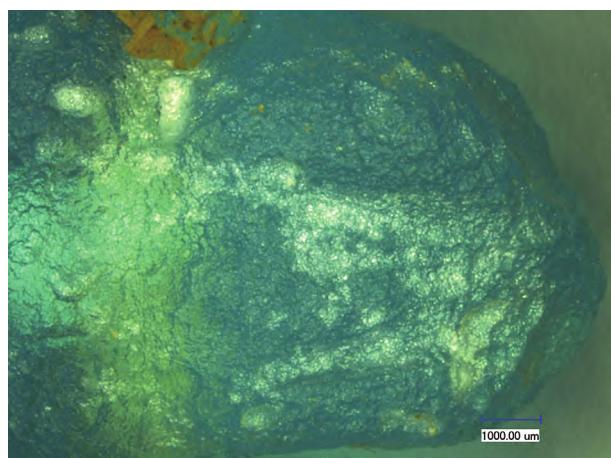
处比较毛糙,直径约2300~2600 μm (图二: c),另一侧穿孔口沿则较为锐利,直径约1900~2250 μm (图二: d)。穿孔内壁附着黏土类物质,内壁粗糙不平(图二: c)。

图三是玻璃兽穿孔处取样包埋样品,在扫描电镜背散射模式下观察。图三: a~d是样品放大150~3000 \times 的图像,样品整体均质,即便在3000 \times 下也观察不到明显颗粒物,说明玻璃原料杂质较少,熔融亦较充分。

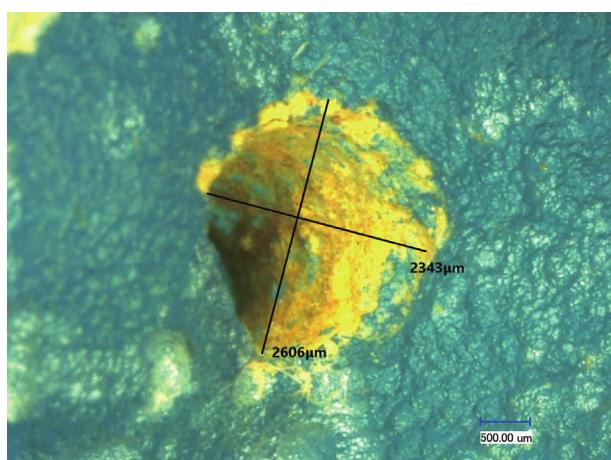
为判明玻璃兽化学组成,对其进行成分分析。为了保证分析结果的有效性,我们选取不同倍数下的11个区域进行分析(图三)。表一结果显示,玻璃兽的PbO含量约30.4%~33.4%,大部分测试区的BaO含量约为17.6%~22.3%,SiO₂含量33.1%~38.2%,为典型的PbO-BaO-SiO₂玻



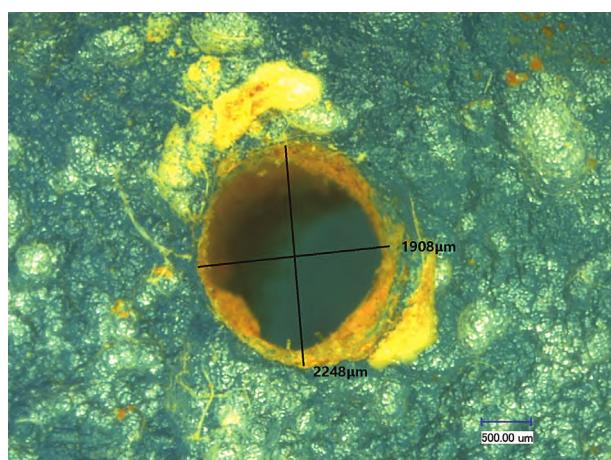
a. 身部(30 \times)



b. 头部(30 \times)



c. 一侧穿孔(50 \times)

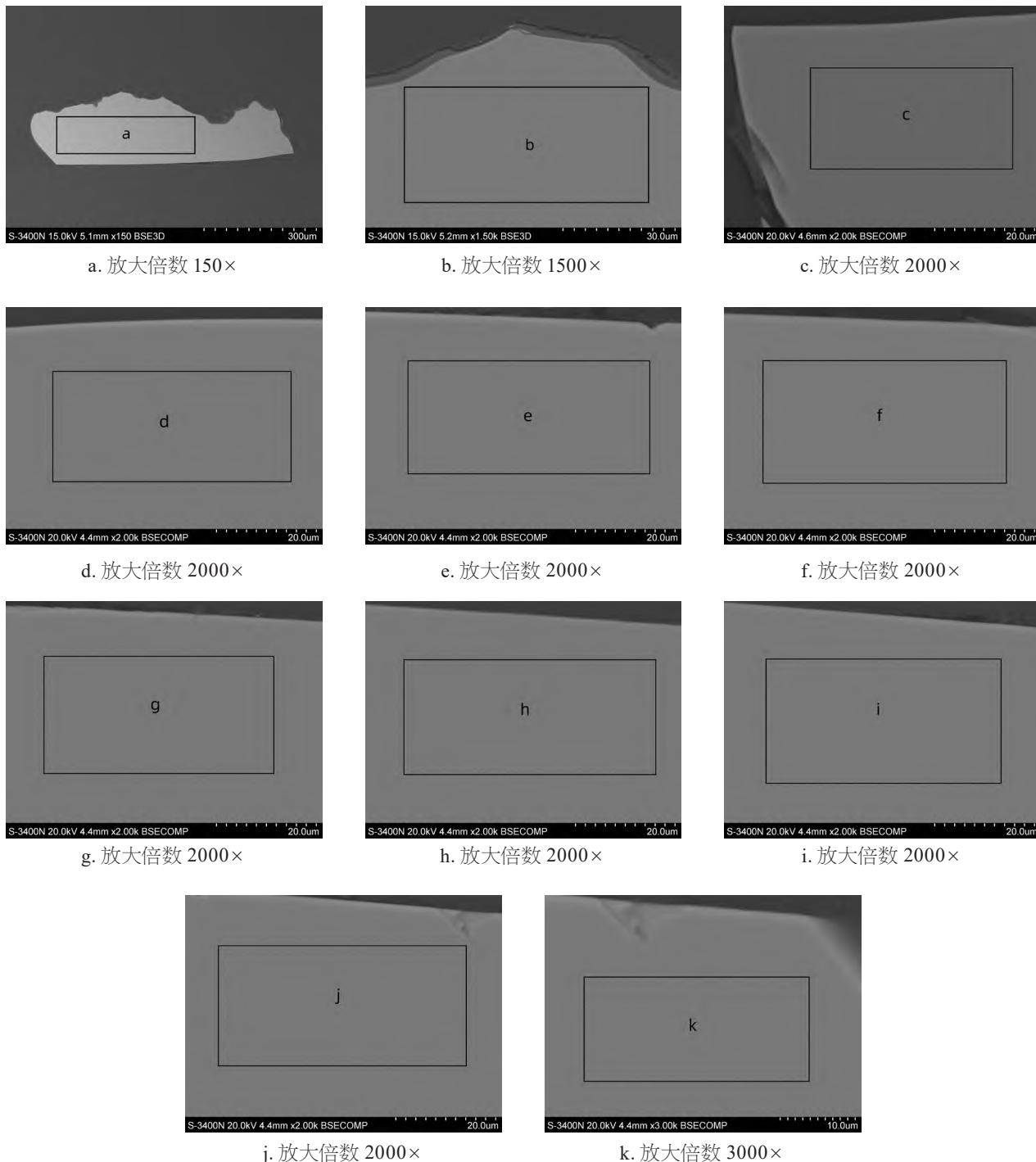


d. 另一侧穿孔(50 \times)

图二 圭山汉墓玻璃兽数码显微镜图像

璃。玻璃兽中还检测出7.5%~9.9%的Na₂O,含量如此高显然不是其他原料引入的杂质,而是作为单独熔剂原料。玻璃兽还检测出约2.6%~3.0%的Cl。Al₂O₃和CaO作为杂质含量不超过1%,甚至低于检测限,说明玻璃兽的杂质较少,这一结果与背散射模式下未观察到明显颗粒物的情况相吻合。

值得注意的是,玻璃兽整体呈蓝色,但主量成分分析却未检测出着色元素。为确保实验结果的准确性,我们对样品进行了三次分析,仍然未检测出着色元素。放大10000×倍数观察玻璃的背散射图像,未观察到分相结构,基本排除了结构色的可能性。这一现象的原因很可能是由于玻璃兽经历了风化。玻璃兽的元素面分布图和线扫



图三 圭山汉墓玻璃兽SEM图像

描结果都显示,玻璃兽表层存在氧和硅元素的聚集层(图四),表层的其他主量元素钠、铅、钡则明显低于玻璃本体(图五),说明玻璃兽发生过风化致使助熔剂流失。而玻璃风化层中的着色元素(如铜)会因为风化而流失^⑩。

表一 圭山汉墓玻璃兽化学成分(wt%)

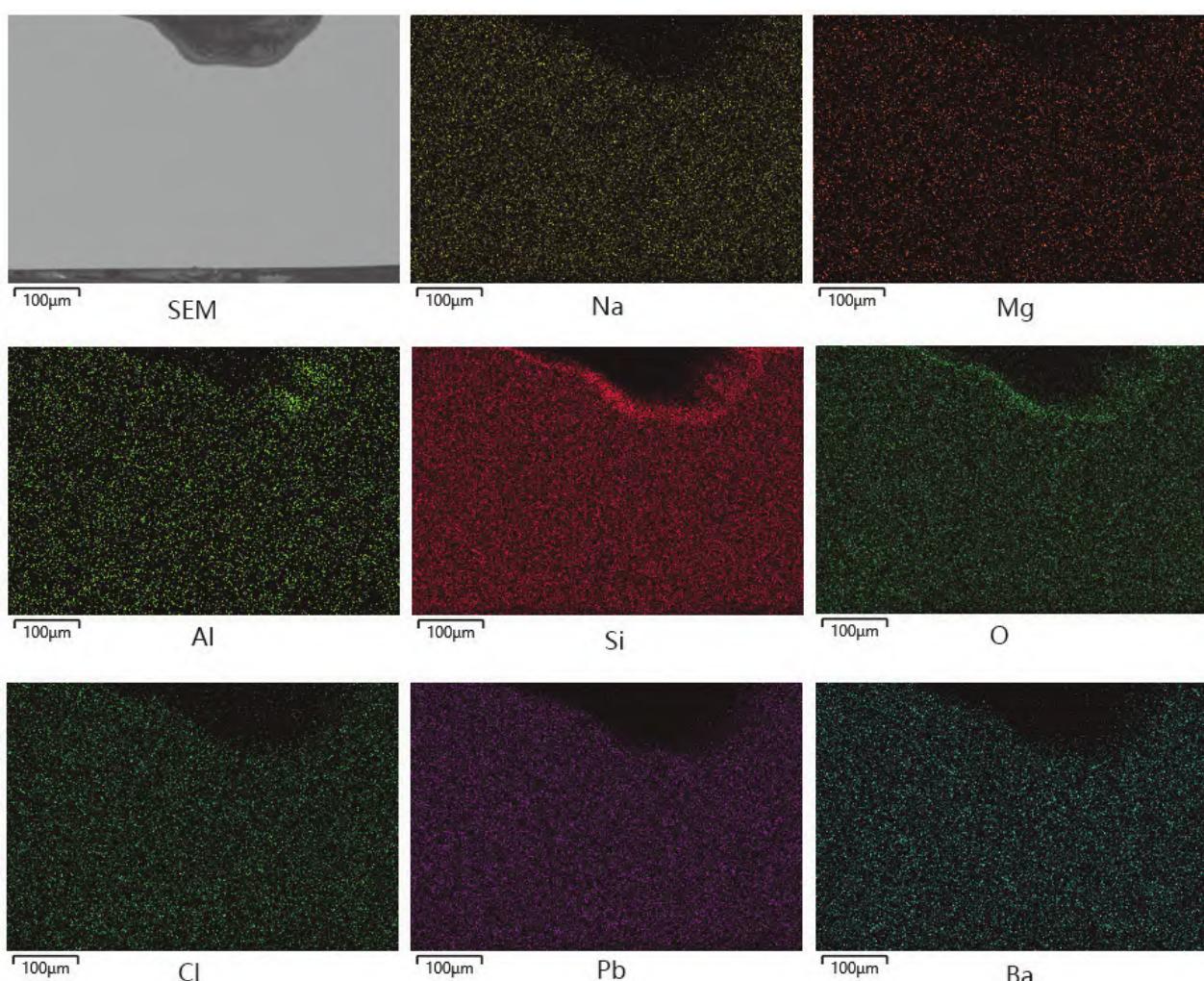
测试区域	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	CaO	BaO	PbO
a	7.5	0.8	33.1	2.6	0.3	22.3	33.4
b	9.9	bd	37.0	2.7	bd	17.7	32.7
c	9.6	0.9	38.2	3.0	0.4	17.7	30.4
d	9.1	0.8	37.8	3.0	0.3	17.6	31.4
e	9.4	0.9	37.3	2.9	0.3	17.8	31.3
f	9.2	0.6	37.4	3.0	0.3	17.7	31.8
g	8.8	0.9	36.8	3.0	0.3	17.8	32.4
h	8.6	0.8	36.9	2.9	0.3	18.0	32.5
i	8.9	0.8	37.0	2.9	0.3	17.7	32.2
j	9.1	1.0	37.9	2.9	0.3	17.8	31.0
k	9.4	0.9	37.8	3.0	0.3	18.0	30.6
平均值	9.1	0.8	37.0	2.9	0.3	18.2	31.8

当然,不排除着色元素含量低于能谱仪检出限,因此我们采用了检出限更低的LA-ICP-MS对样品进行了常见蓝色的着色元素铜、钴的检测,检测结果见表二。两次检测,玻璃兽中铜含量分别为3036.53ppm和3039.36ppm,钴含量分别为13.4265ppm和26.9527ppm。从LA-ICP-MS的结果看,该玻璃兽的着色元素应为铜。

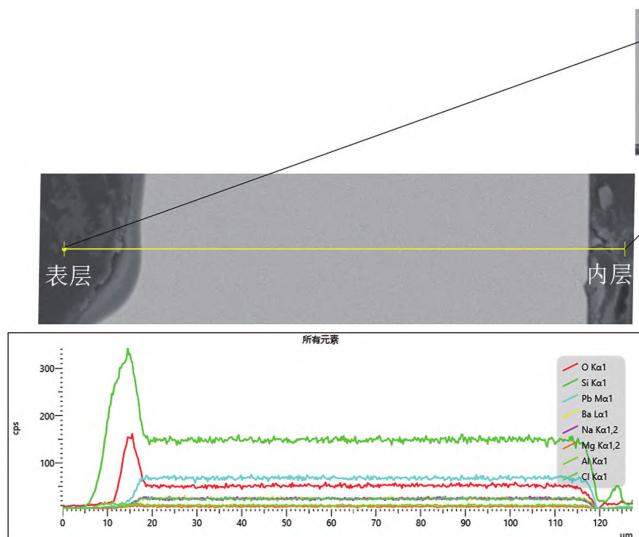
圭山玻璃兽的铅同位素比值分析,其数据可以指征铅钡玻璃所用铅料产源信息。实验结果见表三, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值分

表二 圭山玻璃兽LA-ICP-MS着色元素成分

单位: ppm	测试一	测试二
Cu	3036.5300	3039.3600
Co	13.4265	26.9527



图四 圭山汉墓玻璃兽元素面分布图



图五 圭山汉墓玻璃兽元素线扫描图

别为38.239、15.514、17.783。铅钡玻璃的铅同位素数据可分为高放射性成因铅($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} < 0.8$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 20.0$)、普通铅($0.8 < ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} < 0.9$)和高比值铅($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} > 0.9$)^⑯。反观圭山玻璃兽, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值0.872、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值17.783, 圭山玻璃兽所用铅矿显然不是高放射性成因铅或高比值铅, 而是普通铅。

四、讨论

1. 原料问题

玻璃兽成分类型为铅钡玻璃, 硅、钡、铅是其主要成分。硅的来源通常有两种原料, 一种为磨细的石英石, 杂质含量少; 另一种为石英砂, 常常包含较多杂质, 如钙、铝、铁和钛等氧化物^⑯。特别是CaO和Al₂O₃含量往往作为判断石英原料的重要依据^⑰。圭山玻璃兽中CaO和Al₂O₃含量均不足1%甚至低于检测限, 如此低的杂质含量说明玻璃兽的硅质原料应来自较为纯净的石英石, 说明制作玻璃选料非常考究。

铅钡玻璃与中国紫、中国蓝都需要使用铅钡助熔剂, 都属于铅钡硅酸盐体系, 因此后者的原

料信息可供铅钡玻璃参考^⑯。有学者曾提出, 铅钡玻璃主要熔剂氧化铅和氧化钡来自方铅矿(PbS)和重晶石(BaSO₄)^⑯, 而且两者应来自不同的矿物原料^⑰。甘肃马家塬战国墓地中国紫/中国蓝和山东青州西汉墓釉陶中国紫颜料中都发现了硫酸钡颗粒^⑯, 证实战国至汉代铅钡硅酸盐确有使用硫酸钡作为钡原料。有研究者也提出, 硫酸钡可能不直接用于制作铅钡玻璃, 而是先将其和炭一起燃烧, 制成碳酸钡再使用^⑯。圭山汉墓玻璃兽作为铅钡玻璃, 未观察到玻璃相中存在颗粒物, 能谱分析也未检出硫, 说明钡不来自于硫酸钡, 或者说钡不直接来源于硫酸钡, 那么玻璃兽的钡原料是否有除硫酸钡以外的其他选项(如碳酸钡)? 虽然铅钡玻璃和中国紫/中国蓝都属于铅钡硅酸盐体系, 但两者存在显著差异, 前者的基体已经完全玻璃化, 后者的基体则是石英、硅酸铜钡等颗粒物的烧结态。那么在战国秦汉时期, 是否存在两种钡原料的铅钡硅酸盐体系, 根据不同成品的需求选用碳酸钡或硫酸钡作为钡原料? 这是一个值得注意的技术史问题。

铅钡玻璃兽中还含有高达7.5%~9.9%的氧化钠, 说明氧化钠含量不是其他原料引入的杂质, 而是作为单独的熔剂原料。林怡娴等人认为, 一定比例的钠可以促进玻璃相的形成, 原料也能融化更充分^⑰。圭山汉墓玻璃兽佐证了林怡娴等人的观点。虽然玻璃兽表面粗糙、造型粗放, 但玻璃内部却观察不到气泡和杂质。目前, 铅钡玻璃中钠原料的来源尚待分析, 仅就圭山汉墓玻璃兽化学组成来看, 几乎不含镁、钾, 钙含量也极低, 说明原料较为纯净, 可能来自额外添加的富钠矿物, 也可能如有的学者所主张的来自杂质含量较少的西方泡碱玻璃^⑰。

表三 圭山玻璃兽铅同位素比值

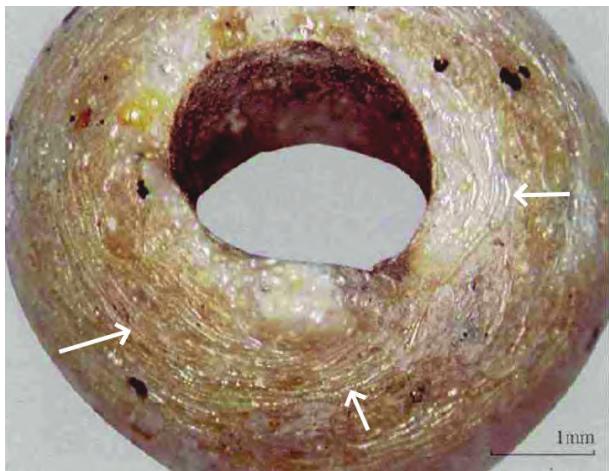
样品	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Std err	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Std err	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Std err
玻璃兽	38.239	0.007	15.514	0.002	17.783	0.003

2.成型工艺

就玻璃兽尺寸而言,可将其视为一种特殊造型的玻璃珠。玻璃珠有三种主要的制作方式:拉制法、缠丝/缠绕法、模制法。拉制法是将软化的玻璃拉成中空的玻璃管,再将玻璃管夹截成一个个玻璃珠,玻璃珠的纹路和气泡形状往往与穿孔延伸方向平行(图六^②箭头处),而且玻璃珠的长边方向往往与穿孔延长方向平行;缠丝/缠绕法是将可塑状态下的玻璃缠绕到芯棒上,此法制成的玻璃珠有时能看到与穿孔延伸方向垂直的横纹(图七^②箭头处),穿孔内壁往往残留芯棒表面附着的黏土;模制成型的玻璃珠通常是将比较尖细的棒状物插入弧形凹槽内,然后注入熔融的玻璃液^②,通常具有形状规整、纹饰清晰的特点。反观圭山玻璃兽,造型粗放、表面粗糙无纹饰,显然不是用模具成型。同时,圭山玻璃兽表面没有观察



图六 广西合浦汉墓拉制玻璃珠



图七 新疆巴里坤西沟遗址缠丝玻璃珠

到与穿孔延伸方向平行或垂直的玻璃丝纹路,缺乏拉制法或缠丝/缠绕法的典型特征。但玻璃兽的长边方向(即兽头至兽尾长度)垂直于穿孔延长方向,也不太可能使用拉制法制作。

从玻璃兽器形来看,缠丝法的工艺似乎更为便捷。先将软化的玻璃缠绕在金属材质的芯棒上,在缠绕玻璃前芯棒表面要覆盖不同比例的方解石、粘土和沙子混合的隔离层,以便于后期从芯棒上取下玻璃^②。圭山玻璃兽穿孔内确有黏土类物质,当然不排除是埋藏环境污染所致。当玻璃缠绕芯棒到足够厚度时,借助一个平面衬托玻璃底部,再用夹具等工具在玻璃上端初步造型,使外廓和头身大致定型,我们因此看到玻璃兽脚腹处较为平整、头背部略有凹凸感,背部还有两道大致平行的凹线(图八)。不同材质的动物形器的后背处都有类似的线条(图九~图一一),用以区分躯干与后腿,圭山玻璃兽身上的两道凹槽应为同样功能,只是整体造型比较粗放。

3.玻璃兽来源

用战国至汉代铅钡玻璃 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值做散点图(图一二^②),铅料既有普通铅($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} > 0.8$),又有高放铅($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} < 0.8$),使用哪种铅料与玻璃器形、成分都没有明显对应关系^②,也可看出铅料的选用与年代同样缺乏关联。圭山玻璃兽的铅料为普通铅,其铅同位素比值与一件汉代玻璃蝉最为接近,两者可能使用了同一处矿料,或所用矿料具有相似的同位素比值。由于这件汉代玻璃蝉缺乏确切的考古背景,目前无法对此做更多讨论。但我们仍然



图八 圭山玻璃兽身凹槽

可以尝试从汉代铅钡玻璃化学成分、工艺和考古出土情况进行相关讨论。

我们统计了目前已发表的两汉时期铅钡玻璃化学成分数据,排除了少量BaO含量不足1%的数据,余下数据以及本文玻璃兽的数据,按照今天的行政区划分类,利用主要助熔剂含量 Na_2O 和 $\text{PbO}+\text{BaO}$ 的含量作散点图(图一三^⑩)。考虑到这些数据来自不同类型、不同型号、不同参数的仪器设备,所获数据之间存在一定程度的偏差,这些因素使得图一三呈现的数据并非完全还原的两汉时期铅钡玻璃情况。但即便用同一种方法



图九 湖南永州出土新莽时期玻璃猪^⑧



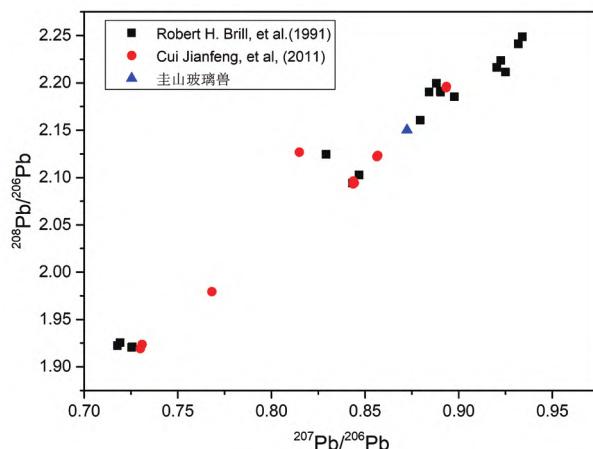
图一〇 江苏徐州北洞山汉墓出土玉熊^⑨



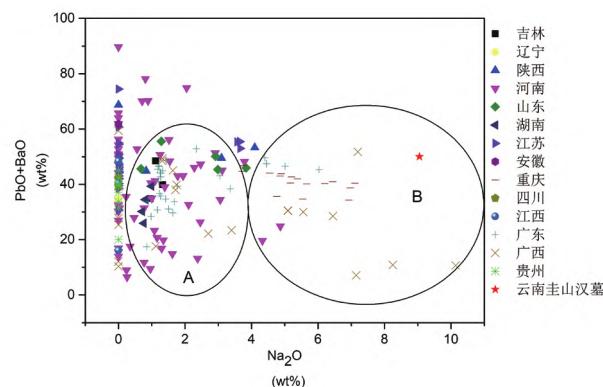
图一一 江西海昏侯国圆雕琥珀虎^⑩

(如SEM-EDS)测试的铅钡玻璃,也存在高钠和低钠的区分,意味着铅钡玻璃的确存在两种不同的配方体系,因此图一三虽然无法对圭山玻璃的产地提供明确的指向性,但其所呈现的两类区分依然值得参考,特别是体现了高钠类铅钡玻璃($\text{Na}_2\text{O}>4\%$)的出土范围主要在重庆和两广地区。

圭山汉墓玻璃兽数据落入图一三B区范围,而铅钡玻璃的传统生产中心——湖南数据则落入图一三A区,后者的氧化钠含量仅1%左右,而玻璃兽的氧化钠高达9%,两者显然采用了不同配方,它们的技术体系或生产地不同源的概率更大^⑫。早在战国时期,湖南的铅钡玻璃制作已经十分成熟,无论是工艺繁复的蜻蜓眼珠还是仿玉玻璃器等均形状规整、纹饰清晰(图一四^⑬、图一五^⑭),反观圭山玻璃兽,造型粗放、细节粗疏,很难想象它直接来自铅钡玻璃的生产中心湖南。



图一二 铅(钡)硅酸盐制品铅同位素比值图



图一三 两汉时期铅钡玻璃 Na_2O 和 $\text{PbO}+\text{BaO}$ 含量散点图

目前经过检测分析的汉代动物形铅钡玻璃共有4件,分别是江苏北洞山汉墓1件^⑬、河南荥阳薛村遗址1件^⑭、贵州清镇和黔西的汉墓2件^⑮。北洞山西汉楚王墓玻璃兽,虽然出土时仅存后半段,但整体浑圆,尾、后腿、蹄足清晰可见,观之似玉。这种类玉玻璃显然承袭了战国时期南楚仿玉玻璃的技术传统,圭山玻璃兽与之存在明显的技术水平差距。薛村遗址玻璃兽未见详细报道,但其成分中CaO含量高达3.21%,而包括圭山玻璃兽在内的其他动物形铅钡玻璃器, CaO含量均不超过1%,薛村遗址玻璃兽与圭山玻璃兽配方应当不同。

贵州汉墓所出的玻璃羊和玻璃狮,因技术手段对钠不灵敏而难以准确定量Na₂O,无法与圭山汉墓玻璃兽作有效比对,但原报告描述:“黔西甘堂区M18出土东汉玻璃狮子……工艺低劣,纹饰模糊”^⑯,这一表述用来描述圭山玻璃兽亦能适



图一四 长沙博物馆藏战国时期蜻蜓眼珠



图一五 长沙战国时期东塘M11玻璃剑首

用,这种工艺的相似性似乎暗示了两处遗址出土铅钡玻璃在技术上的密切关联。熊昭明、李青会等曾提出,汉代西南、华南地区已经能够小规模制作铅钡玻璃^⑰。圭山玻璃兽和贵州玻璃狮稚拙的工艺水平似乎表明,它们是铅钡玻璃技术传入云贵高原后在本地生产的。

根据目前考古发现,云贵高原的铅钡玻璃大部分出自东汉墓葬。圭山M3虽然被盗,但从墓葬形制及残存器物看,亦具东汉特征。总的来看,云贵高原铅钡玻璃出现的年代上限晚于湖南、两广地区,说明铅钡玻璃制品和技术(或技术)至晚于东汉时期传播至云贵高原,而且传播路线不太可能是从四川和重庆传入,因为川渝二省的铅钡玻璃年代也多为东汉时期。虽然我们不主张圭山玻璃兽是在湖南生产后以成品输入云贵高原,但不能排除铅钡玻璃技术直接传自湖南的可能性。此外,两广地区也可能是铅钡玻璃技术传入云贵的另一条路径。两广地区不仅有从战国至东汉时期铅钡玻璃的完整序列,而且铅钡玻璃的主量成分与圭山玻璃兽更为接近(图一三),说明所用的配方比例具有相似性。当然,刘念等人^⑱已经注意到用主量元素分析玻璃大致产地的局限性,建设性指出了未来利用微量元素和同位素分析细化玻璃产地的广阔空间。除主量成分外,江川李家山、曲靖八塔台西汉晚期以后发现的蚀花肉红石髓珠^⑲,曲靖薛官堡出土中等钙铝钾玻璃珠^⑳,很可能都是从两广地区输入的,佐证了圭山玻璃兽制作技术传自两广地区的可能性。

五、结论

云南曲靖市罗平县圭山汉墓M3出土一件东汉时期的铅钡玻璃兽,这是目前云南发现的首例动物形铅钡玻璃。玻璃兽杂质含量极少,说明使用了矿物性原料或原料经过精心筛选、加工。玻璃兽中高含量的钠来自富钠的矿物原料或泡碱玻璃,高含量的钠应是玻璃没有明显气泡和颗粒物等缺陷的原因。玻璃兽外形粗放、细节粗疏,显然未采用模制法成型。玻璃兽也没有与穿孔延长方向

平行的拉制纹路,由此可以排除拉制法成型工艺。虽然玻璃兽也缺乏典型的缠丝工艺所具有的横纹,但玻璃兽的长边方向垂直于穿孔延长方向,缠丝/缠绕法制作的玻璃珠很容易形成这一特征。玻璃兽的铅料为普通铅。已有学者发现战国至汉代铅钡玻璃使用铅料为普通铅或高放射成因铅,与玻璃的器形、成分没有对应关系。目前来看使用普通铅或高放铅也与器物年代缺乏关联。

汉代云南与两广、内地都有广泛的物质文化交流,铅钡玻璃技术可视为这种交流的具体表现之一。通过横向对比铅钡玻璃的主量成分和同时期其他材质的器物,我们认为玻璃兽成品不直接来自铅钡玻璃的传统生产中心湖南,但铅钡玻璃技术可能直接来自湖南,也可能来自两广地区,而玻璃兽不排除是在当地生产。目前已有的考古资料显示,辽宁、江西、广西、贵州、云南于汉代开始出现铅钡玻璃,而这些地区在战国时期尚无铅钡玻璃的报道,说明铅钡玻璃器和技术随着时间推移由生产中心向更远地区传播扩散,呈现了铅钡玻璃及技术传播的历时性图景。

注 释:

- ① 汪宁生:《中国西南民族的历史与文化》,云南民族出版社,1989年,第2~5页。
- ② 李昆声、闵锐:《云南早期青铜时代研究》,《思想战线》2011年第4期。
- ③ 张增祺:《战国至西汉时期滇池区域发现的西亚文物》,《思想战线》1982年第2期。
- ④ 黄维:《再论滇文化的金属饰件——中国西南与欧亚草原、中亚文化交流的一些新例证》,《四川文物》2020年第4期。
- ⑤ 童恩正:《试论早期铜鼓》,《考古学报》1983年第3期。
- ⑥ 杨勇:《云贵高原出土青铜扣饰研究》,《考古学报》2011年第3期。
- ⑦ 杨勇:《云贵高原出土汉代印章述论》,《考古》2016年第10期。
- ⑧ 霍巍、赵德云著:《战国秦汉时期中国西南的对外文化交流》,巴蜀书社,2007年,第7~9页。
- ⑨ 干福熹:《玻璃和玉石之路——兼论先秦前硅酸盐质文物的中、外文化和技术交流》,《广西民族大学学报(自然科学版)》2009年第4期;干福熹:《中国古代玻璃技

术发展史》,上海科学技术出版社,2016年。

⑩ 云南省文物考古研究所、玉溪市文物管理局、江川县文化局编著:《江川李家山——第二次发掘报告》,文物出版社,2007年;云南省文物考古研究所编著:《曲靖八塔台与横大路》,科学出版社,2003年;云南省文物考古研究所、昆明市博物馆、官渡区博物馆编著:《昆明羊甫头墓地》,科学出版社,2005年;崔剑锋、杨勇、朱忠华等:《云南陆良县薛官堡墓地出土汉代玻璃珠的分析与研究》,《考古》2016年第2期;贵州省博物馆考古组、贵州省赫章县文化馆编著:《赫章可乐发掘报告》,《考古学报》1986年第2期;贵州省博物馆考古组编著:《贵州威宁中水汉墓第二次发掘》,文物出版社,1987年;刘明琼:《贵州省博物馆馆藏玻璃器略述》,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》,上海科学技术出版社,2003年;李青会、董俊卿、赵虹霞等:《浅议中国出土的汉代玻璃耳珰》,《广西民族大学学报(自然科学版)》2011年第1期。

⑪ M. Vilarigues, R.C. da Silva. The effect of Mn, Fe and Cu ions on potash-glass corrosion. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.355, pp.1630-1637, 2009.

⑫ 姜晓晨阳、刘念、崔剑锋等:《新疆乌鲁木齐市阿拉沟墓地出土战国至西汉铅钡玻璃及釉砂珠的科学分析及相关问题》,《考古》2024年第4期;崔剑锋、吴小红著:《铅同位素考古研究——以中国云南和越南出土青铜器为例》,文物出版社,2008年,第64页。

⑬ Vandiver P B., Raw materials and fabrication methods used in the production of faience. *Production technology of faience and related early vitreous materials*. Oxford University School of Archaeology, 2008, pp.37-38.

⑭ Tite M S, Shrotland A J. Production Technology for Copper- and Cobalt-Blue Vitreous Materials from the New Kingdom Site of Amarna—A Reappraisal. *Archaeometry*, Vol.45, pp.285-312, 2003.

⑮ Wang Y, Ma H, Chen K, et al. Identification of PbO (BaO) faience from an Early and Middle Warring States period cemetery at Zhaitouhe, northern Shaanxi, China. *Archaeometry*, Vol.61, pp.43-54, 2019; 陈彦堂:《临淄出土战国铅釉陶罍及相关问题研究》,《中原文物》2021年第2期。

⑯ 赵匡华:《试探中国传统玻璃的源流及炼丹术在其间的贡献》,《自然科学史研究》1991年第2期。

⑰ 后德俊:《中国黄河和长江中下游地区先秦和汉代的玻璃技术》,干福熹等著:《中国古代玻璃技术发展史》,上海科学技术出版社,2016年;林怡娴、周广济、[英]Ian Freestone等:《张家川马家塬战国墓地出土玻璃与相关材料研究》,《文物》2018年第3期;王颖竹:《两周时期费昂斯技术研究》,北京科技大学博士学位论文,2019年。

⑱ Li Q H., Yang J C., Li L., et al. Identification of the man-made barium copper silicate pigments among some ancient Chinese artifacts through spectroscopic analysis.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol.138, pp.609-616, 2015; 张治国、马清林、[瑞士]Heinz Berke:《山东青州西汉彩绘陶俑紫色颜料研究》,《文物》2010年第9期。

⑯ 王云鹏:《博山琉璃材料技术的传承与发展研究》,山东省文化和旅游研究课题,2023年。http://whhly.shandong.gov.cn/art/2022/9/8/art_100579_10308850.html

⑰ 林怡娴、周广济、[英]Ian Freestone等:《张家川马家塬战国墓地出土玻璃与相关材料研究》,《文物》2018年第3期。

⑱ Ma Q., Wen R., Yu Y f., et al. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of Chinese lead-barium glass: combining multivariate kernel density estimation and maximum mean discrepancy to reinterpret the raw glass used for producing lead-barium glass. *Archaeological and Anthropological Sciences*, Vol.14, No.9, 2022; Xu S W., luo Y b., Li Z H., et al.. Adoption and adaption: the rise of Pb-Ba glass underlines the impact of soda glass along the pre-Silk Road. *Science Bulletin* Vol.70, pp.172-175, 2025.

⑲ 李青会、左骏、刘琦等著:《文化交流视野下的汉代合浦港》,广西科学技术出版社,2019年,第319页。

⑳ 温睿、赵志强、马健等:《新疆哈密巴里坤西沟遗址1号墓出土玻璃珠的科学分析》,《文物》2016年第5期。

㉑ 安家瑶:《玻璃器史话》,社会科学文献出版社,2000年,第50页;李青会、左骏、刘琦等著:《文化交流视野下的汉代合浦港》,广西科学技术出版社,2019年,第318~320页。

㉒ 李会:《汉代前的中国玻璃工艺》,《四川文物》2010年第5期。

㉓ Robert H. Brill等人刊布的部分样品,其年代跨度从战国至西汉,无法剥离战国时期数据,且数据中有一例铅玻璃,故题注采用“铅(钡)硅酸盐”而非“铅钡硅酸盐”,特此说明。

㉔ Brill R H., Barnes I L., Joel E C., *Lead Isotope Studies of Early Chinese Glasses*, Scientific Research in Early Chinese Glass: 1984 International Symposium on Glass, 1991, pp.65-79; Cui J F., Wu X H., Huang B L. Chemical and lead isotope analysis of some lead-barium glass wares from the Warring States Period, unearthed from Chu tombs in Changde City, Hunan Province, China. *Journal of Archaeological Science*, Vol.38, pp.1671-1679, 2011.

㉕ 杨伯达主编:《中国金银玻璃珐琅器全集4玻璃器(一)》,河北美术出版社,2004年,第31页。

㉖ 徐州博物馆官方网站“徐州北洞山楚王墓玉镇”,https://www.xzmuseum.com/collection_detail.aspx?id=2665。

㉗ 南昌汉代海昏侯国遗址博物馆:《南昌汉代海昏侯国遗址博物馆》,文物出版社,2022年,第59页。

㉘ 李青会、董俊卿、赵虹霞等:《浅议中国出土的汉代玻璃耳珰》,《广西民族大学学报(自然科学版)》2011年第1期;李青会、左骏、刘琦等著:《文化交流视野下的汉代合浦港》,广西科学技术出版社,2019年,第290页; Dong J Q., Li Q H., Liu S.. The native development of ancient Chinese glassmaking: A case study on some early lead-barium-silicate glasses using a portable XRF spectrometer. *X-ray Spectrometry*, Vol.44, pp.458-467, 2015; 王步毅、王昌连、林淑钦等:《安徽古玻璃璧分析》,《考古与文物》1995年第5期; 黄启善:《广西古代玻璃制品的发现及其研究》,《考古》1988年第3期; 付强等:《广州出土汉代玻璃制品的无损分析》,《硅酸盐学报》2013年第7期; 刘勇、杨军、陈坤龙等:《南昌西汉海昏侯墓园M5出土玻璃席制作工艺及相关问题研究》,《南方文物》2021年第6期; 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》,《核技术》2003年第12期; 熊昭明、李青会著:《广西出土汉代玻璃器的考古学与科技研究》,文物出版社,2011年,第210~218页; 广州市文物考古研究院:《广州出土汉代珠饰》,科学出版社,2020年,第385~394页; 史美光:《汉代平板玻璃研究》,《中国箭簇材料科学研究院学报》1991年第1期; Li Q H., Li Z., Gu D H., *Archaeological and Technical Study of Western Han Dynasty Lead Barium Glass Chimes (Bian Qing) Unearthed from the Jiangdu King's Mausoleum. Recent Advances in the Scientific Research on Ancient Glass and Glaze*. Singapore; Hackensack, NJ: World Scientific, 2016, pp.113-127; 徐州博物馆、南京大学历史学系考古专业:《徐州北洞山西汉楚王墓》,文物出版社,2003年,第204~207页; Cui J F., Zhao D., Huang W., et al. Chemical and Lead Isotope Analysis of Glass Wares Found in Lijiaba Site, Yunyang County, Chongqing City. *Recent Advances in the Scientific Research on Ancient Glass and Glaze*. Singapore; Hackensack, NJ: World Scientific, 2016, pp.179-192; 韩枫、王颖竹、马泓蛟等:《陕西临潼新丰墓地出土战国秦汉时期玻璃器分析研究》,《光谱学与光谱分析》2017年第5期; 付强、赵虹霞、董俊卿等:《河南宝丰和新郑出土硅酸盐制品的无损分析研究》,《光谱学与光谱分析》2014年第1期; 史美光、王礼云:《世界古玻璃的化学成分》,《玻璃》1987年第4期; 任昱勃、温睿、先怡衡等:《营城子汉墓出土玻璃耳珰的化学成分与制作工艺研究》,《文物保护与考古科学》2022年第3期; 河南省文物考古研究院、中国科学院上海光学精密机械研究所编著:《璆琳琅玕——河南古代玉器和玻璃器的科学研究》,大象出版社,2021年,第604~620页。

㉙ 当然,我们还需要考虑湖南数据来自铅钡玻璃的风化表面,而风化很可能造成钠流失,致使氧化钠含量偏低。玻璃风化程度很难用量化标准评估,不同风化程度对各元素含量变化的影响也缺乏参考,因此无法估算湖南铅钡玻璃中原始配方的氧化钠含量,只能以现有的实验数据作为讨论依据。

⑬ 周珺:《科技考古视野下长沙博物馆藏战国至汉代玻璃器》,《美成在久》2022年第4期。

⑭ 赵瑞廷:《湖南出土战国玻璃器科学研究》,《中国古玉无损科技检测与研究》,科学出版社,2018年,第38~48页。

⑮ 徐州博物馆、南京大学历史学系考古专业编著:《徐州北洞山西汉楚王墓》,文物出版社,2003年,第204~207页。

⑯ 河南省文物考古研究院、中国科学院上海光学精密机械研究所编著:《璆琳琅玕——河南古代玉器和玻璃器的科学研究》,大象出版社,2021年,第608、618页。

⑰ 李青会、张斌、干福熹等:《一批中国南方出土古玻璃的化学成分的PIXE分析结果》,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》,上海科学技术出版社,2003年,第76~84页。

⑱ 刘明琼:《贵州省博物馆馆藏玻璃器略述》,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》,上海科学技术出版社,2003年,第37~40页。

⑲ 熊昭明、李青会著:《广西出土汉代玻璃器的考古学与科技研究》,文物出版社,2011年,第155页。

⑳ 刘念、崔剑锋、姜晓晨阳:《新疆古代玻璃的发现与科技研究》,《西域研究》2023年第4期。

㉑ 赵德云:《珠饰反映的两汉时期两广沿海和西南地区的交通》,香港城市大学中国文化中心编:《九州学林(2011·春季)》,上海人民出版社,2012年,第32~60页。

㉒ 崔剑锋、杨勇、朱忠华等:《云南陆良县薛官堡墓地出土汉代玻璃珠的分析与研究》,《考古》2016年第2期。

(责任编辑:龙雨瑶)

(上接第204页)

社,1989年,第291~321页。

㉓ 周蒂:《成分数据的对数比统计方法简介》,《地质科技情报》1988年第2期。

㉔ Baxter M J, Freestone I C. Log-ratio compositional data analysis in archaeometry, *Archaeometry*, Vol.48, No.3, pp.511-531, 2006.

㉕ Beardah C C. ,Baxter M J. *An R Library for Compositional Data Analysis in Archaeometry*, 2005; Baxter M J, Beardah C C , Cool H E M , et al. Compositional data analysis in archaeometry. *Archaeometry*, Vol.48, No.3, pp.511-531, 2006; Baxter M J . A Review of Supervised and Unsupervised Pattern Recognition in Archaeometr. *Archaeometry*, Vol.48, No.4, pp.671-694, 2006.

㉖ Speakman R J, Neff H, Glascock M D, et al. Characterization of Archaeological Materials by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *ACS Symposium Series*, Vol.831, pp.48-63, 2002; Guillong M , Heinrich C A . Sensitivity enhancement in laser ablation ICP-MS using small amounts of hydrogen in the carrier gas. *JAAS (Journal of Analytical Atomic Spectrometry)*, Vol.22, pp.1488-1498, 2007.

㉗ 罗彦、胡圣虹、刘勇胜等:《激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区分析新进展》,《分析化学》2001年第11期。

㉘ Knöchel, Petersen W , Tolkiehn G. X-ray fluorescence spectrometry with synchrotron radiation. *Analytica Chimica Acta*, Vol.173, No.JUL, pp.105-116, 1985; Swanston T , Varney T , Coulthard I , et al. Element localization in archaeological bone using synchrotron radiation X-ray fluorescence: identification of biogenic

uptake. *Journal of Archaeological Science*, Vol.39, No.7, pp.2409-2413, 2012.

㉙ 陈启蒙:《激光探针技术面扫描分析软件设计与实现》,华中科技大学硕士学位论文,2015年。

㉚ 罗宏杰、吴隽、李家治:《科学技术在中国古陶瓷研究中的应用——浅谈中国科学院上海硅酸盐研究所的古陶瓷研究工作》,故宫博物院古陶瓷研究中心编:《故宫博物院八十华诞古陶瓷国际学术研讨会论文集》,紫禁城出版社,2007年,第43~56页。

㉛ 李梅、牟婉君:《反应堆中子活化分析应用进展》,《分析仪器》2009年第4期。

㉜ 崔强、张文元、苏伯民等:《便携式X荧光光谱仪在莫高窟壁画原位无损检测的初步应用》,《敦煌研究》2010年第6期。

㉝ AARON N S, JENNIFER L M. *Studies in archaeological science:handheld XRF for art and archaeology*. Leuven, Belgium:Leuven University Press, 2012.

㉞ Alice Hunt, Robert J.Speakman. Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics. *Journal of Archaeological Science*, Vol.53, pp.626-638, 2014.

㉟ Frahm E, Doonan R. The technological versus methodological revolution of portable XRF in archaeology. *Journal of Archaeological Science*, Vol.40, No.2, pp.1425-1434, 2013.

㉟ 夏鼐:《夏鼐文集》,社会科学文献出版社,2000年,第3~29页。

(责任编辑:龙雨瑶)