

四川地区出土古玻璃的质子激发 X 荧光分析

李 飞¹ 李青会¹ 干福熹¹ 张 斌² 承焕生² 申世放³

1 (中国科学院上海光学精密机械研究所 上海 201800)

2 (复旦大学应用离子束物理实验室 上海 200433)

3 (重庆市博物馆 重庆 400013)

摘要 质子激发 X 荧光 (PIXE) 技术是一种对古代玻璃的化学成分进行非破坏性分析的有效方法。采用 PIXE 技术对四川地区出土的战国 (770—476 B.C.) 和六朝 (220—589 A.D.) 时期古玻璃的化学成分进行了定量测定。结果表明: 战国时期的玻璃璧和蜻蜓眼玻璃珠均属于 PbO-BaO-SiO₂ 玻璃, 从成分和外型特征看, 这些样品都为自制; 而六朝时期的耳珰、玻璃珠的化学成分呈现多样性, 有 K₂O-CaO-SiO₂ 玻璃、K₂O-SiO₂ 玻璃等。结合实验和文献结果, 对中国古玻璃技术传播的相关问题进行了讨论。

关键词 质子激发 X 荧光, 古玻璃, 化学成分分析

中图分类号 TL99, TQ17

新中国建国后, 随着考古发掘工作的不断进行, 在中国境内各地不断有古代玻璃器物出土, 时代从西周一直到明、清, 为中国古代玻璃的研究提供了丰富的实物; 同时中国古代玻璃的研究也引起了国内外学者的普遍关注^[1-6]。对古代玻璃的化学成分、同位素比例和各项物理性能进行研究, 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、制备工艺等问题的研究。

质子激发 X 射线荧光 (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。这一方法已比较成熟, 近些年来在科技考古等领域发挥了重要应用, 如用于玉器、瓷器等的鉴别分析^[7,8]。最近, PIXE 技术已有效应用于对中国扬州^[9]、新疆^[10]、四川、贵州、广东等地^[11]出土的古代玻璃的分析测试, 获得了一些新的研究结果。

重庆市、四川省等地是古代巴蜀文化发展和传播的核心地域, 也是古代丝绸之路主要经过区域之一。从商周到战国中期, 是中国古代玻璃技术萌芽和发展的时期。这一时期巴蜀文化和中原的商周文化、楚文化等有密切的交流^[12,13]。对这些地方古玻璃的研究, 有助于对中国古代玻璃技术的发展和传播、以及文化、技术交流和民族迁徙等问题的研究。

1 材料和方法

1.1 实验样品

实验所用的样品全部由重庆市博物馆提供, 样

品基本是上世纪 50 年代的发掘品, 有确定的年代和发掘地点。种类有玻璃璧、各色玻璃珠、蜻蜓眼玻璃珠、玻璃耳珰等, 年代分别为战国到六朝时期。所谓“蜻蜓眼”, 是考古工作者对这一类玻璃珠表面纹饰的一种形象的称谓, 主要是指玻璃珠表面的圆 (或椭圆) 圈纹。这种圈纹是由中间一点以及由相邻颜色不同的同心或不同心的圆环形成的。圈数少则 1—2 个, 多则 5—6 个或更多, 圈纹的颜色以蓝、白者居多, 棕、绿者次之, 所以称之为“蜻蜓眼”, 也有些学者称之为镶嵌珠。样品的出土地点主要是四川省和重庆市所辖范围。其中的部分样品如 CQ01 和 CQ04 均为国家一级文物。重庆开县三峡库区余家坝出土的蜻蜓眼玻璃珠在地下虽然经过了两千多年, 仍然宛如新造, 保存十分完好。由于同一样品的不同颜色、不同部位的化学成分是不同的, 因此我们用后缀“-A”, “-B”, “-C”表示样品的不同颜色或不同部位。表 1 中 CQ02 后的字母“-A”、“-B”和“-C”分别代表样品 CQ02 (蜻蜓眼珠) 的黑色部位、绿色部位和白色部位, CQ03 后的字母“-A”和“-B”分别代表样品 CQ03 (蜻蜓眼珠) 的蓝色基底和蜻蜓眼眼部的浅蓝部位, CQ04 后的字母“-A”和“-B”和分别代表样品 CQ04 (玻璃耳珰) 的小端和大端, SX01 后的字母“-A”和“-B”分别代表 SX01 (蜻蜓眼珠) 的天蓝色和蓝色部位, SX02 后的字母“-A”和“-B”分别代表 SX02 (蜻蜓眼珠) 的天蓝色和蓝色部位。图 1 到图 3 分别为几个战国时代样品的实物图。样品的详细描述见表 1 和文献[14]。

国家自然科学基金(50272071)、中国科学院知识创新工程项目(KJCX-N04)资助

第一作者: 李 飞, 男, 1978 年出生, 2005 年于中国科学院上海光学精密机械研究所获硕士学位, 目前在中国地质大学(武汉)材料科学与化学工程学院任教, 研究方向为材料制备与表征

收稿日期: 2004-10-06, 修回日期: 2005-03-01



图1 CQ01 样品浅绿色玻璃谷纹璧的形貌 (战国)

Fig.1 Outline of the CQ01 sample, light greenish glass Bi(disk) with grain pattern (the Warring States Period)



图2 开县余家坝出土的蜻蜓眼玻璃珠的形貌 (战国)

Fig.2 Outline of the glass eye beads unearthed in Yu-Jia-Ba, Kai County (the Warring States Period)



图3 巴县冬笋坝出土黑色玻璃嵌绿白色蜻蜓眼珠的形貌 (战国)

Fig.3 Outline of the eye bead with green-and-white eyes, black glass unearthed in Dong-Sun-Ba, Ba County(the Warring States Period)

表 1 重庆市博物馆馆藏古玻璃样品情况

Table 1 Discription of the ancient glass samples collected by the Chongqing Museum

编号 No.	时代 Date	出土地 Unearthed site	玻璃样品 Glass sample
CQ01	战 国 Warring States	宝成铁路南段 Southern section of Bao-Cheng Railway	浅绿色玻璃璧, 外径 11.9cm, 内径 3.8cm, 厚 0.3cm. Pale green glass Bi, 11.9cm in o.d., 3.8cm in i.d., 0.3cm thick.
CQ02-A(black) CQ02-B(green) CQ02-C(white)		重庆巴县冬笋坝 Dong-Sun-Ba, Ba County, Chongqing	黑色玻璃嵌绿白色蜻蜓眼珠, 外径 2.4cm, 内径 1.3cm. Beads with green-and-white stratified eyes, black glass, 2.4cm in o.d., 1.3cm in i.d.
CQ03-A(blue base) CQ03-B(light blue of the eye sector)		巴、蜀墓地出土 (地点不详) Cemetery of the Ba and Shu, (Uncertain area)	蓝色嵌蓝白色蜻蜓眼珠, 残缺 Beads with blue-and-white stratified eyes, blue glass, incomplete.
SX01-A(light blue sector: bead1) SX01-B(blue sector : bead1) SX02-A(light blue sector :bead2) SX02-B(blue sector :bead2)		重庆开县余家坝出土 Yu-Jia-Ba, Kai County , Chongqing	深蓝玻璃嵌天蓝色、白色蜻蜓眼珠, 半透明-透明, 外径 0.8—0.9cm. Beads with light blue-and-white stratified eyes, dark blue glass, transparent and half-transparent, 0.8—0.9cm in o.d.
CQ04-A(small aspects) CQ04-B(main aspects)	六 朝 Six Dynasties	宝成铁路南段 Southern section of Bao-Cheng Railway	蓝色玻璃耳珰, 半透明 Ear pendants, blue glass, half-transparent.
CQ05		宝成路彰明崖墓 Zhang-Ming-Ya Grave, Bao-Cheng Railway	蓝色玻璃耳珰, 不透明 Ear pendants, blue glass, opaque.
CQ06 CQ07 CQ08 CQ09 CQ10 CQ11 CQ12 CQ13 CQ14 CQ15 CQ16 CQ17 CQ18 CQ19 CQ20		彰明常山村 M12 Changshan Village M12, Zhangming 宝成路昭化市宝轮院 Bao-Lun-Yuan, Zhaohua city by Bao-Cheng Railway 成渝公路 Cheng-Yu Highway 宝成路昭化市宝轮院 M7 Bao-Lun-Yuan M7, Zhaohua city by Bao-Cheng Railway 宝成路昭化市宝轮院 M19 Bao-Lun-Yuan M19, Zhaohua city by Bao-Cheng Railway	玻璃珠, 有 06(白色)、07(黄色)、08(红色)、09(褐色)珠 Glass beads with multi-color including white, yellow, red and brown. 各色玻璃串珠, 有 10(蓝色)、11(白色)、12(咖啡色). A string of glass beads with multi-color. 各色玻璃串珠, 13(白色), 14(浅蓝), 15(红色). A string of glass beads with multi-color. 各色玻璃串珠, 16(蓝色), 17(黑色大珠), 18(草绿色小珠), 19(黑色小珠). A string of glass beads with multi-color. 黄色玻璃珠串, 半透明. A string of yellow glass beads, half-transparent.

1.2 实验方法

这批古玻璃样品均需要采用无破损分析方法对其化学成分进行测定。实验中采用外束 PIXE 技术。PIXE 方法是以 MeV 能量的质子激发样品中的原子,使其发射特征 X 射线,通过探测 X 射线的能量和强度来测量样品中元素的种类和含量。测量是在复旦大学现代物理研究所加速器实验室进行的。本实验采用外束 PIXE 技术。外束测量有以下两个主要优点:(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。

NEC9SDH-2 串列加速器提供 3.0 MeV 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 10 mm,质子束穿过该 Kapton 膜和空气,到达样品表面的实际能量为 2.8 MeV 左右,束斑直径 1 mm,束流 0.1 nA。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。X 射线用 Si(Li)探测器测量,系统对 Mn 的 K_{α} (5.9 keV)的能量分辨率(Full width half maximum, FWHM)为 165 eV。在对古代玻璃样品进行分析前,对已知成分的现代光学玻璃钕火石玻璃(牌号 BaF-1)和重火石玻璃(牌号 ZF-1)进行了分析,并将这两种玻璃作为实验标样^[9]。根据测得的能谱,采用 GUPIX-96 程序计算,可得样品的化学组成。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 射线的过多吸收而不灵敏。在精确测量样品中原子序数大于 23 的微量元素时,可在 Si(Li)探测器前置一厚度为 0.125 mm 的铝膜,以吸收掉样品中大量的低能 X 射线,提高探测重元素的灵敏度。PIXE 技术测量结果为元素的质量百分比含量,根据需要,通常将其换算为氧化物质量百分比含量。

分析技术的详细原理、特点和设备,以及在古玻璃分析中的应用等可参见相关文献^[7-9,15]。

2 结果和讨论

表 2 为这批古玻璃样品的化学成分的 PIXE 分析结果。测试结果中各组分的总含量归一化到 100%。从表 2 可以看出,战国时代的古玻璃样品都为 PbO-BaO-SiO₂ 玻璃。这时期的样品共测定了 5 件,但我们对样品中不同颜色部分的成分都进行了测定。PbO 和 BaO 的总含量为 20%—36%之间,PbO 的重量百分比在 11%—29%之间,BaO 的重量百分

比在 3.6%—12%之间,PbO 和 BaO 的比值在 1.3—4.6 之间。

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(CQ02-A)含有较高的 Fe₂O₃ (4.1%),绿色部分(CQ02-B)中含有较多的 CuO 和 Fe₂O₃,而白色部分(CQ02-C)的着色离子含量很低。而另一颗巴、蜀出土的战国蜻蜓眼玻璃珠的蓝色基体(CQ03-A)和眼部浅蓝色部分(CQ03-B)都含有较高的 CuO (1.5%左右)。从重庆开县三峡库区余家坝出土的 2 颗蜻蜓眼玻璃珠 SX01 和 SX02 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。这些均反映出当时的工艺制造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。

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应。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^[14,16]。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。由于中国没有西亚对蜻蜓眼纹的宗教信仰,而对蜻蜓眼珠的兴趣只在于其工艺美术方面,随着玻璃工艺技术的掌握和熟练,中国的蜻蜓眼珠造型一般趋向均匀和华丽。

目前,中外学者、考古界和玻璃界均公认 PbO-BaO-SiO₂ 系的古玻璃起源于中国^[4,6]。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玻璃样品均为中国自制的。分析结果也反映出了不同文化地域之间的交流。

六朝时期的古玻璃样品基本上是各色的单色玻璃珠。从表 2 结果看,这些样品的化学成分和战国时期的样品成分体系不同,并趋于多样化。根据现有分析结果可以确定的玻璃体系有 K₂O-CaO-SiO₂ 玻璃和 K₂O-SiO₂ 玻璃。K₂O-SiO₂ 玻璃中的主要助熔剂为 K₂O,其含量在 10%左右,而 CaO 含量在 2%以下,本次样品中只发现 1 件这类玻璃系统,为样品 CQ16。K₂O-CaO-SiO₂ 玻璃样品中的主要助熔剂为 K₂O 和 CaO,其中的 K₂O 含量在 4%以上,而 CaO 含量在 7%—15%之间。属于 K₂O-CaO-SiO₂ 玻璃的样品有 6 件:CQ07、CQ09、CQ10、CQ11、CQ12 和 CQ17,样品出土于昭化市宝轮院和彰明崖墓。

全国范围内,在中国出土的古代玻璃中,钾硅酸盐玻璃制品大量出土于广西、广东两地,时间大

都在两汉时期^[3]。以前发现的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，并与铅钡硅酸盐玻璃珠一起作为墓葬品^[17]，以及云南江川战国墓中出土的六棱形玻璃珠^[3]。最近，新疆温

宿包孜东也发现了战国时代的钾硅酸盐玻璃珠（待发表）。结合此次分析结果和文献数据^[11]，可以发现相比两广和贵州地区，在战国到六朝时期，四川和重庆地区的钾硅酸盐玻璃的数量是比较少的。

表 2 PIXE 方法测得的古玻璃的化学成分
Table 2 Chemical composition of the ancient glass samples determined by the PIXE technique(wt.%)

Sample No.	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	BaO	PbO
CQ01	9.7	48.4		7.4	4.5	2.4	0.2			1.7		0.1	6.5	19.2
CQ02-A	6.8	48.4	1.0	0.9	2.1	3.9	0.1			4.1	0.2	0.3	6.9	25.5
CQ02-B	5.8	64.8	0.7	2.9	1.9	1.7				1.4		0.4	3.7	16.8
CQ02-C	3.7	68.3	0.4	0.6	0.9	0.6				0.4		0.1	4.7	20.3
CQ03-A	7.9	34.1	29.2	1.8	1.4	1.7				2.3		1.5	8.8	11.5
CQ03-B	4.2	56.7	7.7		0.5	0.9		0.1		1.0		1.5	11.6	15.8
CQ04-A	2.6	91.8		0.2	2.5	1.1	0.1		0.5	1.1				
CQ04-B	4.0	88.9		1.0	2.6	1.4	0.1		0.6	1.4				
CQ05	3.0	81.5		2.4	4.8	1.2	0.5		3.4	3.0	0.2	0.1		
CQ06	1.5	97.6		0.6	0.1	0.1				0.1				
CQ07	7.31	69.7	1.6	2.3	6.2	8.4	0.5		0.2	3.8				
CQ08	0.2	98.9		0.7	0.1	0.1				0.1				
CQ09	19.3	45.4	3.3	11.1	4.2	14.2	0.3			1.9		0.1		
CQ10	4.3	76.6	0.8	1.5	4.5	9.7	0.2		0.1	1.2		1.1		
CQ11	2.1	83.4	0.7	1.7	3.6	7.4	0.1			0.8				
CQ12	3.9	78.3	1.1	2.4	4.6	7.8	0.1			1.5		0.1		
CQ13	21.7	77.1		0.3	0.1	0.1				0.8				
CQ14	21.9	77.0		0.4						0.7				
CQ15	2.1	88.2		0.7	1.9	7.0				0.1				
CQ16	4.8	79.9	0.7	0.6	9.8	1.1	0.2		0.8	1.6		0.2		0.4
CQ17	4.3	75.1	0.9	4.1	5.0	7.9	0.1		0.2	2.2	0.1	0.1		
CQ18	13.1	76.6	0.5	0.7	4.4	2.2	0.4			1.3		0.8		
CQ19	12.2	78.1	0.5	1.4	2.6	3.0	0.6		0.1	1.5		0.1		
CQ20	12.3	76.1	2.0	3.0	2.0	2.3	0.5		0.1	1.1		0.1		0.5
SX01-A	3.0	58.5	0.9		0.4	0.6		0.1		0.3		1.0	7.5	27.8
SX01-B	3.5	59.6	0.9		0.4	1.0		0.1		0.2		0.4	6.6	27.4
SX02-A	2.7	58.5	1.1		0.5	0.6				0.3		0.6	7.0	28.8
SX02-B	2.2	59.5	0.8		0.5	0.6				0.3		0.8	6.7	28.5

由于外束PIXE技术无法确认样品中Na₂O的含量，我们认为在此次实验样品中，可能还有Na₂O(K₂O)-CaO-SiO₂玻璃系统，因这类样品中的CaO和K₂O的含量都比较低，总和在9%以下或更低。这样的样品也有5件，为样品CQ04的小端部位、CQ05、CQ15、CQ18和CQ19。另外，此次实验中根据分析结果和对样品的观察，确定为玛瑙的

有两件，编号为CQ06和CQ08。不能肯定质地的样品2件，样品CQ13,CQ14。结果充分显示了现代科学技术在考古学中的重要作用。

综合实验结果和文献资料[3]、[9]、[11]、[15]、[16]，可以发现：在战国到两汉时期（主要是汉代），中国的钾硅酸盐玻璃广泛分布在广西、广东、贵州、四川、云南、湖南、青海、甘肃等地，化学成分比

较一致。铅钡硅酸盐玻璃的分布范围与钾硅酸盐玻璃大致相同，时间上也重叠。并且有两种玻璃同时作为一个墓葬陪葬品的现象，这些都说明两种体系的古玻璃在技术和发展上有密切的渊源。

战国时期，四川等地均已具备了发达的制陶、冶铸等技术，同时也具有较丰富的制造玻璃的原材料。另外，还可通过古代海上丝绸之路和西南丝绸之路进口玻璃制品，吸收借鉴外来玻璃制造技术，这在古代和现代文献中均有反映。战国及稍晚时期，四川和重庆等地与西南丝绸之路沿线的贵州、云南等地一样，还受到了楚文化和汉文化的巨大影响。因此，这些地区是完全有条件自制玻璃的，并且还能得到外来输入的玻璃制品。但与此相关的各文化区域之间的技术、文化交流等问题还需进一步研究。

致谢 十分感谢重庆市博物馆领导以及保管部赵芸馆员对本工作的支持和帮助。

参考文献

- 1 干福熹, 黄振发, 萧炳荣. 硅酸盐学报, 1978, **12**(6): 99—103
GAN Fuxi, HUANG Zhenfa, XIAO Bingrong. J Chin Ceram Soc, 1978, **12**(6): 99—103
- 2 高至喜. 文物, 1985, **12**: 54—65
GAO Zhixi. Cultural Relic, 1985, **12**: 54—65
- 3 史美光, 何欧里, 周福征. 硅酸盐学报, 1986, **14**(3): 307—313
SHI Meiguang, HE Ouli, ZHOU Fuzheng. J Chin Ceram Soc, 1986, **14**(3): 307—313
- 4 杨伯达. 文物, 1979, **5**: 76—79
YANG Boda. Cultural Relic, 1979, **5**: 76—79
- 5 安家瑶. 中国古玻璃研究. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986. 86—104
AN Jiayao. Scientific Research in Early Chinese Glass. Beijing: China Architecture-Building Press, 1986. 86—104
- 6 Brill R H, Tong S S C, Dohrenwend D. Scientific Research in Early Chinese Glass. New York: the Corning Museum of Glass, 1991. 31—58
- 7 朱海信, 承焕生, 杨福家, 等. 核技术, 2001, **24**(2): 149—153
ZHU Haixin, CHENG Huansheng, YANG Fujia, et al. Nucl Tech, 2001, **24**(2): 149—153
- 8 要华, 承焕生. 核技术, 2000, **23**(6): 418—422
YAO Hua, CHENG Huansheng. Nucl Tech, 2000, **23**(6): 418—422
- 9 李青会, 顾冬红, 干福熹, 等. 核技术, 2003, **26**(12): 922—925
LI Qinghui, GU Donghong, GAN Fuxi, et al. Nucl Tech, 2003, **26**(12): 922—925
- 10 干福熹, 李青会, 顾冬红, 等. 硅酸盐学报, 2003, **31**(7): 663—668
GAN Fuxi, LI Qinghui, GU Donghong, et al. J Chin Ceram Soc, 2003, **31**(7): 663—668
- 11 李青会, 张斌, 干福熹, 等. 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: 上海科学技术出版社, 2003. 76—84
LI Qinghui, ZHANG Bin, GAN Fuxi, et al. Study on Ancient Glasses in Southern China——Proceedings of 2002 Nanning Symposium on Ancient Glasses in Southern China. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2003. 76—84
- 12 张天恩. 考古与文物, 1998, **5**: 68—77
ZHANG Tian'en. Archaeology and Cultural Relics, 1998, **5**: 68—77
- 13 宋治民. 考古学报, 1999, **2**: 123—140
SONG Zhimin. Acta Archaeologica Sinica, 1999, **2**: 123—140
- 14 申世放. 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: 上海科学技术出版社, 2003. 60—64
SHEN Shifang. Study on Ancient Glasses in Southern China——Proceedings of 2002 Nanning Symposium on Ancient Glasses in Southern China. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2003. 60—64
- 15 李青会, 张斌, 承焕生, 等. 硅酸盐学报, 2003, **31**(10): 950—954
LI Qinghui, ZHANG Bin, CHENG Huansheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2003, **31**(10): 950—954
- 16 关善明. 中国古代玻璃. 香港: 香港中文大学文物馆, 2001. 138—141
KWAN Simon. Early Chinese Glass. Hong Kong: Art Museum, the Chinese University of Hong Kong, 2001. 138—141
- 17 张福康, 程珠海, 张志刚. 硅酸盐学报, 1983, **11**(1): 67—76
ZHANG Fukang, CHENG Zhuhai, ZHANG Zhigang. J Chin Ceram Soc, 1983, **11**(1): 67—76

Analysis of some ancient glass samples unearthed in Sichuan area by PIXE

LI Fei¹ LI Qinghui¹ GAN Fuxi¹ ZHANG Bin² CHENG Huansheng² SHEN Shifang³

1(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2 (Applied Ion Beam Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China)

3 (The Chongqing Museum, Chongqing 400013, China)

Abstract Proton induced X-ray emission (PIXE) technique is an effective method for the chemical composition analysis of ancient glass samples without destruction. Chemical composition of the ancient glass samples dated from the Warring States Period (770—476 B.C.) to the Six Dynasties Period (220—589 A.D.), which were unearthed in Sichuan area, was quantitatively determined by the PIXE technique. The results show that the glass Bi (disc) and the glass eye beads of the Warring States Period all belong to the PbO-BaO-SiO₂ system. According to the composition and shape, we infer that these glass Bi and eye beads were made in China. Whereas, the chemical compositions of the glass ear pendants and beads of the Six Dynasties Period are varied, including K₂O-CaO-SiO₂, K₂O-SiO₂ and other glass systems. Based on the obtained results and those from literatures, some questions related to the technical propagation of the ancient Chinese glass are discussed.

Key words Proton induced X-ray emission, Ancient glass, Chemical composition analysis

CLC TL99, TQ17