

文物科技研究

SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL RESEARCH ON CULTURAL HERITAGE

第八辑

Volume 8

中国文化遗产研究院 编



科学出版社

文物科技研究

第八辑

中国文化遗产研究院 编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

《文物科技研究》是一部关于文物保护科学技术研究的学术系列出版物,主要刊登国内外文物保护理论与方法研究、应用技术研究、保护工程技术研究的成果,以推动我国文物保护科学和应用技术研究的发展。此前已连续出版七辑,本辑刊登文章主要包括:国家科技支撑计划课题“南京报恩寺遗址地宫及出土文物保护技术研究”、财政部(中国文化遗产研究院)“公益性科研院所基本科研业务费专项基金”资助的“海洋出水陶瓷、金属和木质文物保护技术研究”和“激光清洗技术在无机文物保护修复中的应用研究”等课题的相关学术文章,以及古代颜料和石质、铁质、铜质文物的保护与修复文章和国外优秀文物保护技术译文。

本书可供从事文物保护与修复专业的科技人员、考古工作者、博物馆科技工作者和大专院校相关专业的师生阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

文物科技研究.第8辑/中国文化遗产研究院编. —北京:科学出版社, 2012.5

ISBN 978-7-03-034104-4

I. ①文… II. ①中… III. ①文物保护—科学技术—中国—文集
IV. ①K87-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 076487 号

责任编辑:孙 莉 雷 英/责任校对:朱光兰

责任印制:赵德静/封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年5月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2012年5月第一次印刷 印张:12 1/4 插页:4

字数:274 000

定价:72.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《文物科技研究》指导委员会

主	任	张文彬			
委	员	刘燕华	柯俊	傅熹年	葛修润
		宿白	徐苹芳	谢辰生	罗哲文
		张忠培	黄景略	王丹华	黄克忠
		胡继高	陈同滨	张廷皓	付清远
		Neville Agnew (美国)			
		沢田正昭 (日本)			
		Mario Micheli (意大利)			

《文物科技研究》编委会

主	任	刘曙光			
委	员	(以姓氏笔画为序)			
		马清林	王昌燧	王金华	朱晓东
		乔梁	李宏松	杨新	吴小红
		罗宏杰	周卫荣	孟宪民	荣大为
		侯卫东	柴晓明	梅建军	詹长法
		潘路			
主	编	马清林			
副	主	王小梅			
编	辑	宋燕	黄彬		

SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL RESEARCH ON CULTURAL HERITAGE

VOLUME 8

CHINESE ACADEMY OF CULTURAL HERITAGE

**SCIENCE PRESS
BEIJING**

目 录

中国古代人造硅酸铜钡费昂斯制品的 LA-ICP-MS 分析	马清林
〔瑞士〕Reto Glaus 张治国 〔瑞士〕Detlef Günther Heinz Berke (1)	
海洋出水陶瓷器的清洗与脱盐保护研究——以“华光礁 I 号”出水陶瓷器为例	李乃胜 陈 岳 罗武干 (16)
石质文物表面加固保护材料评述及展望	王菊琳 李 杰 张 涛 (35)
一种古老的绿色颜料——绿土的分析 and 鉴别	赵丹丹 成 倩 郭 宏 (43)
激光清洗技术在大足石刻彩绘信徒像保护修复中的应用	
..... 张晓彤 张鹏宇 付永海 范子龙 冯太彬 (53)	
新疆库木吐喇石窟 58 窟壁画制作工艺与材料分析	
..... 王力丹 叶 梅 徐永明 杨 杰 郭 宏 (63)	
先秦时期金珠颗粒制品的考古发现与初步研究	
..... 黄 维 陈建立 吴小红 王 辉 周广济 (70)	
古代出土玻璃器保护修复技术研究——以南京大报恩寺玻璃盏为例	
..... 宋 燕 于 宁 王 军 王昌燧 马清林 (78)	
南京大报恩寺地宫出土香料分析与保护研究	
..... 周 雷 沈大炳 王 军 白 宁 胡之德 马清林 (92)	
古代银器与鍍金银器保护技术及应用	张治国 马清林 王 军 白 宁 (104)
铁质文物科学保护及相关问题探讨	张治国 潘 路 马清林 (114)
古代铁器表面钙质沉积物和铁锈去除研究	
..... 辛小虎 成小林 潘 路 梅建军 张 然 (120)	
楚国申县贵族墓出土青铜器腐蚀状况研究	
..... 牛 沛 罗武干 魏国锋 柴中庆 乔保同 王昌燧 (126)	
古代青铜 (铜锡合金) 自然锈蚀物形态及形成机理	
..... 〔法〕L. Robbiola, J. M. Blengino, C. Fiaud 著 罗 敏译 (136)	
历史上的镀金术——古代贴金工艺述略	〔英〕Andrew Oddy 著 田兴玲译 (159)
朝鲜民主主义人民共和国高句丽时代德兴里墓葬壁画 (408 年) 的科学调查	
..... 〔意〕R. Mazzeo, E. Joseph, V. Minguzzi, G. Grillini, P. Baraldi, D. Prandstraller 著 成 倩译 (165)	
保加利亚内塞巴尔圣史蒂芬教堂壁画修复前微环境分析	
〔意〕Adriana Bernardi, Valentin Todorov, Julia Hiristova 著 孙延忠 陈 青译 (180)	

CONTENTS

Application of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry in Ancient Chinese Man-made Copper-Barium-Silicate Faience	
..... <i>Ma Qinglin, Reto Glaus, Zhang Zhiguo, Detlef Günther, Heinz Berke</i>	(14)
Scientific Analysis and Conservation on Ancient Underwater Porcelains Recovered from Huaguangjiao I in South China Sea	
..... <i>Li Naisheng, Chen Yue, Luo Wugan</i>	(34)
The Review and Outlook of Surface Reinforcement Materials on Stone Artifacts	
..... <i>Wang Julin, Li Jie, Zhang Tao</i>	(42)
‘Green Earth’: Analysis and Identification of Historical Pigment	
..... <i>Zhao Dandan, Cheng Qian, Guo Hong</i>	(52)
Laser Cleaning Technology in the Conservation of Paintings Buddhist Statue of the Dazu Rock Carvings	
..... <i>Zhang Xiaotong, Zhang Pengyu, Fu Yonghai, Fan Zilong, Feng Taibin</i>	(62)
Analysis on the Production Process and Materials of Murals in the Cave 58 of Kumutula Grottoes Xianjiang Province	
..... <i>Wang Lidan, Ye Mei, Xu Yongming, Yang Jie, Guo Hong</i>	(69)
Archaeological and Technical Study of Gold Granulation Artifacts in Pre-Qin Period China	
..... <i>Huang Wei, Chen Jianli, Wu Xiaohong, Wang Hui, Zhou Guangji</i>	(77)
Study of the Conservational Method of Ancient Glass: Take an Ancient Glass Calyx Unearthed from Bao'en Temple of Nanjing	
..... <i>Song Yan, Yu Ning, Wang Jun, Wang Changsui, Ma Qinglin</i>	(91)
Preliminary Analysis and Conservation Studies on the Excavated Spices in the Underground Palace of Bao'en Temple, Nanjing	
..... <i>Zhou Lei, Shen Dawa, Wang Jun, Bai Ning, Hu Zhide, Ma Qinglin</i>	(103)
Conservation Technique Research and Practice of Ancient Silverware and Gild Silverware	
..... <i>Zhang Zhiguo, Ma Qinglin, Wang Jun, Bai Ning</i>	(113)
Review of the Scientific Conservation Methods and Related Approach to Ancient Iron Objects	
..... <i>Zhang Zhiguo, Pan Lu, Ma Qinglin</i>	(119)
Removal of Calcareous Sediments and Iron Rust on Ancient Iron Objects	
..... <i>Xin Xiaohu, Cheng Xiaolin, Pan Lu, Mei Jianjun, Zhang Ran</i>	(125)
Research on the Corrosion of Bronze Wares Excavated from Shen Aristocratic Cemetery of Chu State	
..... <i>Niu Pei, Luo Wugan, Wei Guofeng, Chai Zhongqing, Qiao Baotong, Wang Changsui</i>	(135)

Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn Alloys
..... *L. Robbiola, J. M. Blengino, C. Fiaud* (158)

Gilding Through the Ages: an Outline History of the Process in the Old World
..... *Andrew Oddy* (164)

Scientific Investigations of the Tokhung-Ri Tomb Mural Paintings (408 A. D.) of the Koguryo
era, Democratic People’s Republic of Korea
..... *R. Mazzeo, E. Joseph, V. Minguzzi, G. Grillini, P. Baraldi, D. Prandstraller* (178)

Microclimatic Analysis in St. Stephan’s Church, Nessebar, Bulgaria after Interventions for the
Conservation of Frescoes *Adriana Bernardi, Valentin Todorov, Julia Hristova* (185)

中国古代人造硅酸铜钡费昂斯制品的 LA-ICP-MS 分析

马清林¹ [瑞士] Reto Glaus² 张治国¹
[瑞士] Detlef Günther² Heinz Berke³

(1. 中国文化遗产研究院 北京 100029)

(2. Laboratory of Inorganic Chemistry ETH Zurich Zurich)

(3. Anorganisch-chemisches Institut Universität Zurich Zurich)

摘要 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 是近年发展较快和应用较广的一种微损分析技术, 非常适于古代珍贵文物元素成分定量分析和同位素含量分析。本文利用瑞士联邦工学院无机化学实验室的 LA-ICP-MS 仪, 分析了中国古代战国时期出土的费昂斯珠 (料珠) 和东汉时期以人造硅酸铜钡颜料为显色材料的费昂斯制品, 研究结果显示, LA-ICP-MS 分析技术仅对样品表面造成直径 $50\mu\text{m}$ 的损伤, 肉眼一般难于察觉。对于体积过大而不能置放于样品腔的珍贵文物, 可直接采取少量样品用于分析, 直接取样分析结果和包埋磨光样品的分析结果有良好的一致性, 避免了包埋磨光制样要求样品量较大和损伤较多的缺点。

关键词 LA-ICP-MS, SEM-EDX, 微损分析, 费昂斯制品, 人造硅酸铜钡, 元素分析, 料珠, 战国时期, 东汉时期

一、引言

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, LA-ICP-MS) 是近年发展较快和应用较广的一种微损分析技术, 可用于固体待检样品中多种元素定量测定和元素同位素分析。将待检样品放置在一个封闭的样品腔 (或称剥离室) 中, 通过样品腔透明窗口将脉冲激光束聚焦在待分析样品表面 (激光束直径通常为 $10 \sim 100\mu\text{m}$), 利用纯净的氦气或氩气以气溶胶方式将剥蚀下来的样品微粒从剥离室直接传输至电感耦合氩等离子 (ICP) 中心, 在此处将激光剥蚀样品微粒分解并转化成元素等离子体, 然后将元素等离子体引入质量分析器

(MS) 中, 依据其质核比分离和收集以确定其元素组分及同位素含量 (图 1)。

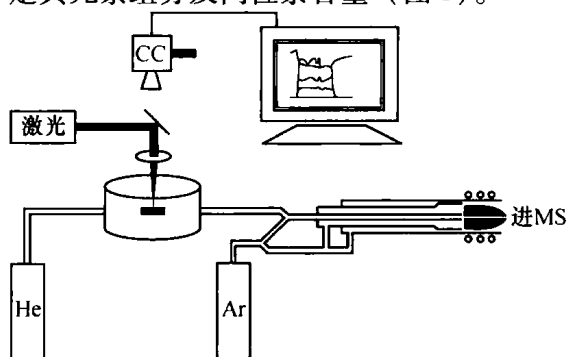


图 1 LA-ICP-MS 仪器工作原理示意图
CC 指令与控制 (command and control)

Gray 1985 年首次将激光剥蚀技术引入 ICP-MS 分析的样品采集系统^[1]。目前使用的激光剥蚀室具有透明窗口, 样品在其中可在 x 、 y 、 z 三维方向移动, 非常便于样

品表面剥蚀点的选择。激光熔蚀可将任何类型的固体试样熔解,不需要试样准备,试样的尺寸只要能置放于样品室中不影响其分析点的选择即可。应用激光熔蚀比雾化熔解的试样量小(前者只需几微克,后者需要几毫克),因此很少量的试样就可满足分析要求。同时,聚焦激光束可以分辨固体试样表面十至数十微米空间的组成差异,是一种和电子探针(electron probe of microanalysis, EPMA)准确度相媲美的大尺度定量分析技术^[2]。

由于 LA-ICP-MS 具有需要样品量少,避免了湿法消解样品的困难和缺点,消除了水和酸所致的多原子离子干扰,提高了进样效率,增强了 ICP-MS 的实际检测能力。LA-ICP-MS 技术可实现原位(in situ)、实时(real time)、快速分析,其灵敏度较高、空间分辨率($<10\mu\text{m}$)较好、多元素可同时测定并进行同位素比值分析,是一种从微观角度研究物质组成及分布特征的分析测试手段^[3]。由于不需制备样品及对珍贵样品微损的优点,近年来已成为一种重要的元素组成定量分析技术和同位素分析技术,用于古代黑曜石制品、玻璃制品、陶瓷、金属制品、颜料、灰泥、各种质地石器和石制品、书写材料及古代人体残迹分析^[4~8]。获得了大量有益信息,促进了考古学和文物保护科学的发展,同时也反馈性地促进了 LA-ICP-MS 分析技术的进步。一方面 LA-ICP-MS 分析技术给珍贵文物的定量分析检测提供了快捷的技术方法,另一方面,珍贵文化遗产分析对分析技术的无损和微损以及原位分析等要求,又促使 LA-ICP-MS 仪器向更小量和更小损伤以及原位微量取样技术方向发展。正是由于后一种原因,促成了中国文化遗产研究院与瑞士联邦工学院(苏黎世)及瑞士苏黎世大学三年合作项目“中国瑞士科学技术合作计划项目”的设立。瑞士联邦工学院无机化学实验室 D. Günther 教授及其研究团

队长期以来致力于 LA-ICP-MS 分析技术及装备提升研究,取得了很多重要的研究成果^[9,10]。本工作即是利用该实验室的 LA-ICP-MS 分析设备,探索该技术在珍贵文物组成与同位素定量分析方面的应用扩展度及适用性。

中国发达的古代文明,遗留下丰富的各种质地的重要文化遗产,如石器、玉器、陶器、费昂斯制品、瓷器、漆木器、青铜器、铁器、金银器、壁画彩塑、书画与书籍、费昂斯制品与玻璃器、纺织品、食物残留、人体残迹、建筑等,这些文化遗产承载着丰富的历史信息 and 科学信息,通过选择适宜的分析技术或者技术组合分析与辨别,有利于比较客观、深入地认识古代社会及人类活动的过程和因由。由于文化遗产的不可再生性与不可替代性,对于部分珍贵文物,需要采用无损和原位分析技术,在无损技术不能满足信息提取要求时,采用微损分析技术,尽量实现对文物外观没有明显影响或者影响不易察觉。采用原位分析技术有两方面原因:一是物品过大或依附于其他不可移动物品之上,不便于移往实验室分析测试;二是避免文物移往实验室过程中不可预见因素的损害和安全保卫方面的风险。然而,在以上所列类型和质地的文物中,部分文物如玉器、金银器、书画、玻璃器等,在无损技术获取的信息不能满足研究的要求,此时,在保持文物外观完整性的前提下,为获得文物定量组成的丰富可用信息,LA-ICP-MS 分析技术成为很重要的选择。可根据研究需要,在 $10\sim 100\mu\text{m}$ 范围控制激光束直径,开展分析工作。

古代费昂斯制品(珠、管、棒等)是一种外观和原料都与玻璃相似的物质,由于玻璃化程度较低,严格来说不是真正意义上的玻璃,在中国考古界一般称其为料器或料珠。费昂斯虽然有许多不同类型,但其主体材料多为石英砂(也

有陶胎费昂斯)，一般是在磨细的石英砂中掺入少量的碱水，塑成一定形状后，加热到 800 ~ 900℃ 而成。费昂斯表层的石英砂熔融形成薄而光亮的釉，内部石英颗粒在碱和高温作用下部分熔融黏结在一起，大部分石英颗粒没有完全熔融，仍然保持结晶状态^[11]。费昂斯的施釉技术主要有三种：风干施釉、黏附施釉和直接施釉^[12,13]。目前，已经发现很多以人造硅酸铜钡颜料为着色材料的费昂斯制品和颜料，它们大多以中国蓝（或汉蓝，BaCu-Si₄O₁₀）、中国紫（或汉紫，BaCuSi₂O₆）以

及深色中国蓝（BaCu₂Si₂O₇）为显色物，其制品使用时间从春秋中晚期一直延续至东汉末年^[14-16]。

本研究工作以中国甘肃省张家川县马家塬战国（前 475 ~ 前 221 年）晚期墓出土费昂斯制品（料珠）、河南省三门峡市南交口遗址东汉（25 ~ 220 年）晚期墓出土以人造硅酸铜钡颜料为显色材料的费昂斯制品及甘肃兰州收藏家收集的小料珠为研究对象（表 1），开展探索性分析研究，以期确定 LA-ICP-MS 分析技术对珍贵文物样品的适宜性。

表 1 中国甘肃与河南出土人造硅酸铜钡费昂斯样品描述

编号	时代	地点	外观描述	样品来源
SMXEP	东汉	河南三门峡南交口 M17	紫色颗粒（曾青）	河南省文物考古研究所
SMXEG	东汉	河南三门峡南交口 M17	绿色颗粒（曾青）	同上
GSP2	战国晚期	甘肃张家川马家塬 M3	紫色料珠	甘肃省文物考古研究所
GSG2	战国晚期	甘肃张家川马家塬 M3	绿色料珠	同上
GSP1	战国晚期	不明	紫色料珠	私人收藏
GSG1	战国晚期	不明	纺绿色料珠	同上
GSB1	战国晚期	不明	中铁蓝色料珠	同上

二、样品描述

1. 河南省三门峡市南交口遗址汉墓出土曾青样品

1997 年 9 月 ~ 1998 年 12 月，河南省文物考古研究所对三门峡市南交口遗址汉墓（M17）进行了抢救性发掘。M17 是一座尚存封土冢、四周环绕围墓沟的大型洞室砖券墓，是目前三门峡地区发掘的形制最大的东汉晚期墓葬。在 M17 铺地砖下，发现 5 个带朱书文字的镇墓陶瓶，按东、南、中、西、北“五行”方位埋置，每个瓶上朱绘北斗神符，并朱书方位、天干、神祇名称、镇墓神药（矿物）名称、驱邪避祸等内容。按照五方配五行、五行配五

毒、五毒配五色、五色配五帝，五帝配五方布放。瓶内装有曾青（蓝色）、丹砂（红色）、雄黄（黄色）、慈石（黑色）、礬石（白色）五种颜色，是研究早期道教的宝贵实物资料。其中陶镇墓瓶 M17:6 内装矿物自铭为曾青，瓶口径 8.12、腹径 10.16、高 15.16cm。瓶内盛装蓝色至紫色矿物，呈小颗粒状，直径为 3 ~ 5mm，无光泽，结构疏松。瓶腹朱书 28 字，为“东方，甲乙，神青龙，曾青九两，制中央，令母守子，祸不起，从今日始，如律令”。这是迄今为止考古发现的自铭为“曾青”的人造蓝青色物品^[17,18]，由于烧制温度不高，加热时间较短，基本保留了大量的所用原料信息，是研究中国人造硅酸铜钡显色材料的难得标本（图 2；图版 1）。

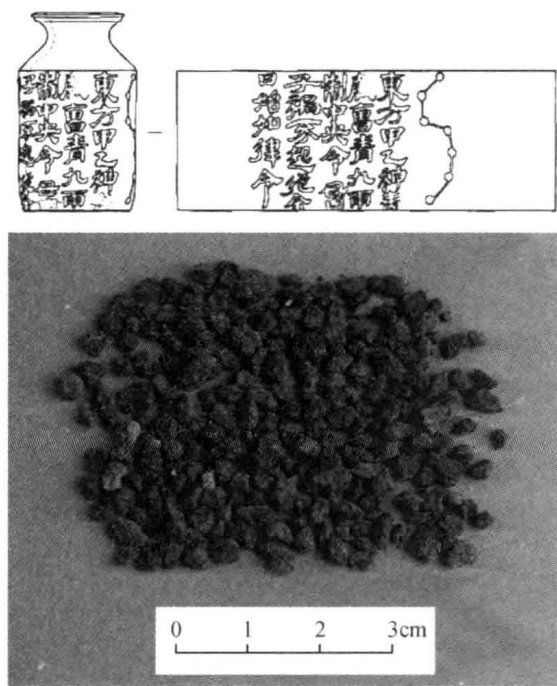


图2 河南三门峡南交口遗址 M17 东方镇墓瓶外朱书及瓶内“曾青”

2. 甘肃省张家川县马家塬战国墓地出土料珠

2006 年，甘肃省文物考古研究所在张家川马家塬战国墓地开展抢救性发掘，出土以罕见豪华车乘为主的随葬器物，以及大量金属器及车辆构件。研究者认为这批墓葬年代应为战国晚期，其族属当与秦人羈縻下的戎人有关^[19]。由于其重要的考古学价值和丰富的考古出土文物，张家川马家塬战国墓地考古被评为“2006 年中国十大考古发现”之一。2008 ~ 2009 年，又陆续开展了考古发掘工作。在马家塬已发掘的 9 座墓葬中，发现玻璃及各类珠子 1 万余枚，经初步分析，主要为蜻蜓眼、透明玻璃珠和中国蓝及中国紫为着色物的料珠。这些出土文物为研究秦戎关系和东西方文化交流等，提供了珍贵实物资料^[20]。张家川马家塬战国墓出土的各类珠子数量巨大，根据出土文物复原研究结果，大部分费昂斯

珠为车饰物件（图 3；图版 2）^[21,22]。这些料珠表面颜色分紫色、淡蓝色和白色三种，形制大小不一，以圆珠形料珠为主，另有很多圆柱形料珠。部分料珠通体一色，部分料珠胎体和表面层色质不一，系在陶胎上附着一层着色材料烧制而成。

3. 兰州收藏家收藏小料珠

为了比较，分析了甘肃省兰州市收藏家所藏的小料珠（图 4；图版 3），这些小料珠直径 2 ~ 3mm，表面颜色分紫色和淡蓝色两种。以考察其与甘肃省张家川马家塬战国晚期墓出土费昂斯制品（料珠）及河南省三门峡南交口遗址汉墓出土以人造硅酸铜钡颜料为显色材料的费昂斯制品的成分差异及产地关联。



图3 甘肃省张家川马家塬 M3 出土淡蓝色和紫色费昂斯珠残片

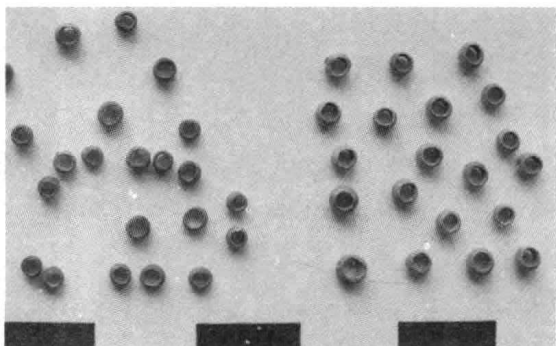


图4 甘肃省兰州市收藏家所藏表面呈蓝色和紫色的小料珠

三、样品准备

挑选出具有代表性的三种样品（共7个）残片，在蒸馏水中用超声波洗涤2~3min，然后用丙酮脱水，吹风机吹干。部分样品使用环氧树脂包埋，打磨抛光后利用SEM-EDX和LA-ICP-MS分析。另一部分样品留待直接采用LA-ICP-MS分析。

四、分析仪器

1. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱为瑞士联邦工学院无机化学研究所设备，由一台ArF激光剥蚀系统（GeoLas Q, MicroLas Lasersysteme GmbH, Germany）和一台电感耦合等离子体质谱仪Quadrupole-Eland DRC Plus（Perkin-Elmer Sciex, Thornhill, Canada）组成。某个样品的分析数据是三个不同剥蚀点分析结果的平均值。

剥蚀激光波长：193nm。剥蚀室中样品可在X、Y方向调整。

电感耦合等离子体质谱仪ICP-MS Eland DRC plus工作参数为：rf power: 1400 W; sample gas flow: 0.8 min⁻¹ (Ar); auxiliary gas flow: 0.7 min⁻¹ (Ar); cooling gas flow: 16.0 min⁻¹ (Ar); carrier gas flow:

1.0 min⁻¹ (He)。
内标物：NIST SRM 610。

2. 扫描电子显微镜分析和X射线能谱分析仪

瑞士苏黎世大学无机化学研究所采用Philips SEM 515 (PW 6703) 扫描电子显微镜，其分析电压为26kV，及Tracor Northern 5400 EDS X射线能谱仪，Si/Li检测器。

中国文化遗产研究院采用Hitachi S-3600N扫描电子显微镜，其分析电压为20kV，及美国EDAX公司Genesis 2000XMS型X射线能谱仪。

五、结果与讨论

1. LA-ICP-MS与SEM-EDX主量元素分析

利用LA-ICP-MS分析环氧树脂包埋抛光样品，其主量元素见表2。主要以SiO₂、PbO、BaO、CuO为主，表面呈深紫色样品其CuO含量较高，如三门峡样品SMXEP和SMXEG、GSP2及GSP1。其中三门峡样品中的Na₂O、MgO、CaO、SnO₂含量均高于其他样品。

为比较LA-ICP-MS和SEM-EDX在主量元素组成分析方面的差异，对三门峡样品SMXEP和SMXEG进行了SEM-EDX分析（表3）。

表2 甘肃与河南出土人造硅酸铜钡费昂斯样品中主量元素含量 [单位:% (质量分数)]

Oxide	SMXEP	SMXEG	GSP2	GSG2	GSP1	CSG1b	GSB1	SD
Na ₂ O	2.19	2.00	0.12	0.09	0.14	0.33	1.22	0.11
MgO	1.53	1.43	0.03	0.02	0.13	0.09	0.08	0.96
Al ₂ O ₃	0.35	0.35	0.61	0.21	1.10	0.90	0.45	3.13
SiO ₂	23.82	26.32	12.62	10.49	15.22	13.69	28.31	8.88
SO ₂	0.49	0.57	0.12	1.33	3.11	1.40	0.07	0.3
K ₂ O	0.07	0.07	0.05	0.04	0.12	0.23	0.39	1.6

续表

Oxide	SMXEP	SMXEG	CSP2	CSC2	CSP1	CSC1b	GSB1	SD
CaO	3. 01	2. 65	1. 05	1. 00	0. 82	0. 89	0. 23	72. 9
FeO	0. 24	0. 23	0. 27	0. 43	0. 37	0. 44	0. 20	1. 2
CuO	8. 52	6. 72	7. 17	2. 09	7. 37	2. 18	2. 01	0. 07
SrO	0. 13	0. 17	0. 49	0. 53	0. 58	0. 37	0. 30	0. 03
SnO ₂	1. 12	1. 45	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 02
Sb ₂ O	0. 02	0. 02	0. 01	0. 00	0. 15	0. 01	0. 10	0. 00
BaO	27. 43	26. 64	20. 28	12. 54	34. 32	11. 81	12. 95	0. 4
PbO	30. 92	31. 07	56. 99	70. 98	36. 43	67. 56	53. 59	9. 7
Sum	99. 8	99. 7	99. 8	99. 7	99. 9	99. 9	99. 9	99. 3

表 3 甘肃与河南出土人造硅酸铜钡费昂斯样品的 LA-ICP-MS 和 SEM-EDX
分析结果比照 [单位:% (质量分数)]

Oxide	LA-ICP-MS		SEM-EDX 主要元素		SEM-EDX 氧化物	
	SMXEP	SMXEG	SMXEP	SMXEG	SMXEP	SMXEG
Na ₂ O	2. 19	2. 00	2. 54	1. 81	2. 32	1. 63
MgO	1. 53	1. 43	2. 32	2. 23	2. 61	2. 46
Al ₂ O ₃	0. 35	0. 35	1. 81	2. 28	2. 32	2. 87
SiO ₂	23. 82	26. 32	29. 64	31. 41	42. 95	44. 76
SO ₂	0. 49	0. 57	1. 46	2. 11	1. 98	2. 81
K ₂ O	0. 07	0. 07				
CaO	3. 01	2. 65	3. 04	2. 87	2. 88	2. 67
FeO	0. 24	0. 23	0. 48	0. 42	0. 42	0. 36
CuO	8. 52	6. 72	7. 67	6. 88	6. 50	5. 74
SrO	0. 13	0. 17				
SnO ₂	1. 12	1. 45	1. 71	1. 86	1. 47	1. 57
Sb ₂ O	0. 02	0. 02				
BaO	27. 43	26. 64	21. 83	23. 08	16. 51	17. 16
PbO	30. 92	31. 07	27. 49	25. 03	20. 06	17. 96
Sum	99. 8	99. 7			100. 0	100. 0

从表 3 结果可以看出，在 SEM-EDX 可检测的元素之中，LA-ICP-MS 和 SEM-EDX 的主量元素结果虽有一致性，但部分元素含量明显偏高，尤其是将 SEM-EDX 主量元素含量转换成氧化物百分含量之后， SiO_2 的含量差别很大。这一方面与两种测试方法有关，另一方面也与 SEM-EDX 主量元素计算方式有关。河南三门峡出土样品中的石英颗粒度很大，直径 $200 \sim 500 \mu\text{m}$ ，SEM-EDX 元素成分分析的扫描面积为 $3000 \mu\text{m} \times 4000 \mu\text{m}$ ，更能反映样品组成概况。LA-ICP-MS 的激光束斑直径为 $50 \mu\text{m}$ ，分析面积为 πR^2 ，即 $1962 \mu\text{m}^2$ ，属于微区分析，对于非均质样品而言，其成分只能表征所选点的组成。因此，对于均质样品，可以充分利用 SEM-EDX，其结果应该与 LA-ICP-MS 主量元素分析结果基本一致。对于非均质样品，SEM-EDX 大面积扫描结果难于表征样品的特殊性。同时，由于 LA-ICP-MS 使用内标物，其定量结果更加准确，尤其在微量元素分析方面，是 SEM-EDX 技术所不能企及的。

2. LA-ICP-MS 多元素分析

利用 LA-ICP-MS 分析了 40 余种元素的含量，包括主量元素和微量元素（表 4）。通过对部分元素图示对比（图 5），可以看出，相对于甘肃省张家川样品而言，河南省三门峡样品中的 Na_2O 、 MgO 、 SnO_2 含量较高；相对于河南省三门峡样品，甘肃省张家川样品中的 V、Cr 含量偏高 [图 5 (a)]。甘肃省兰州收集样品部分元素的含量与甘肃省张家川样品中很相近 [图 5 (b)]，表明其制作原料具有近似性。

对所有元素进行主成分分析图示（图 6）。可以看出，所选取的主量元素其主成分分析图中兰州收集样品与张家川马家塬样品距离较近，而与河南省三门峡样品距离较远，大致属于一个区域。所选取的微量元素其主成分分析图中甘肃省张家川马家塬样品与河南省三门峡样品明显属于两个区域，兰州收集样品与张家川马家塬样品距离较远，同组内的样品也有一定的离散性，但仍不能排除其与张家川出土样品在制作原料方面的关联性。

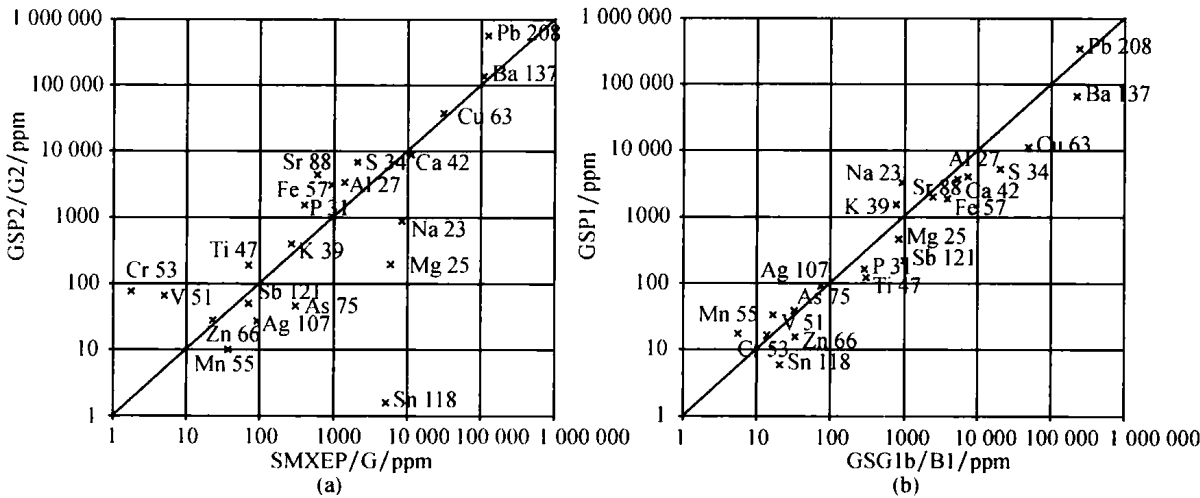


图 5 甘肃与河南出土人造硅酸铜钡费昂斯样品中部分主量及微量元素对比图

1 ppm = 10^{-6}

表 4 甘肃与河南出土人造砷铜钼费昂斯样品中主量及微量元素含量 LA-ICP-MS 结果
(用内标样品校准, Si 的质量分数为 10%, 单位: ppm)

样品	Na 23	Mg 25	Al 27	P 31	S 34	K 39	Ca 42	Ca 44	Sc 45	Ti 47	Ti 49	V 51	Cr 53	Mn 55	
SMXEP M	9185.85	6421.02	1453.08	225.64	2063.30	278.04	12 623.36	12 262.52	0.32	73.34	74.15	5.00	1.89	38.49	
SMXEG M	7607.51	5450.52	1347.30	567.79	2151.15	255.73	10 059.04	9777.74	0.34	66.70	68.48	5.07	1.59	34.38	
GSP2 M	941.40	213.70	4797.34	1070.28	940.82	429.10	8282.59	8479.21	1.22	208.96	213.11	31.43	30.04	6.48	
GSG2 M	811.79	176.18	1978.53	2020.70	12 635.40	351.66	9526.40	9913.25	1.77	170.44	169.14	101.31	124.11	13.27	
GSP1 M	942.06	837.37	7253.91	284.89	20 470.31	775.58	5378.08	5725.96	1.30	300.78	298.96	16.48	13.60	5.58	
GSG1b M	2383.17	635.29	6570.51	279.04	10 247.03	1679.19	6494.91	6575.66	0.69	189.70	192.02	65.48	31.96	9.88	
GSB1 M	4299.65	280.12	1576.03	50.41	251.15	1392.82	816.11	936.56	0.33	50.92	49.22	1.92	0.86	25.27	
样品	Fe 57	Co 59	Ni 60	Cu 63	Zn 66	As 75	Se 77	Rb 85	Sr 88	Y 89	Zr 90	Nb 93	Mo 95	Ag 107	
SMXEP M	1010.63	12.52	21.98	35 762.34	22.88	288.94	0.27	0.64	525.31	3.76	5.68	0.38	0.14	65.05	
SMXEG M	860.46	10.80	18.47	25 516.30	22.21	326.40	0.24	0.58	654.15	3.36	5.80	0.36	0.28	118.01	
GSP2 M	2143.63	0.18	2.01	56 822.79	38.25	25.28	0.16	0.71	3919.36	13.65	8.10	0.61	0.23	31.65	
GSG2 M	4065.49	4.68	4.36	19 905.08	18.03	67.04	0.98	1.18	5039.55	16.03	6.73	0.45	0.35	23.17	
GSP1 M	2434.02	0.17	1.18	48 439.90	33.02	32.45	1.14	1.10	3833.92	10.26	14.79	1.19	0.58	73.57	
GSG1b M	3231.45	0.15	0.97	15 918.41	17.27	71.75	0.82	4.54	2732.46	4.79	6.90	0.86	0.41	24.91	
GSB1 M	711.86	0.48	1.83	7106.89	13.25	4.56	0.15	4.37	1076.19	1.84	1.80	0.30	0.15	156.05	
样品	Cd 111	Sn 118	Sb 121	Ba 137	Ce 140	Nd 146	Sm 147	Tb 159	Yb 173	Ta 181	W 182	Tl 205	Pb 208	Th 232	U 238
SMXEP M	0.11	4716.95	74.84	115 161.34	2.01	0.92	0.23	0.02	0.16	0.02	0.19	0.48	129 808.85	0.30	0.41
SMXEG M	0.09	5509.23	65.31	101 214.51	1.77	0.79	0.21	0.02	0.16	0.02	0.10	0.47	118 063.72	0.25	0.35
GSP2 M	1.65	2.18	77.08	160 625.96	11.35	10.35	2.11	0.30	0.90	0.07	0.08	1.60	451 379.38	1.24	13.32
GSG2 M	0.09	1.01	23.29	119 540.12	7.84	12.99	2.48	0.36	1.18	0.05	0.11	2.42	676 689.43	0.94	14.60
GSP1 M	0.03	20.53	1016.08	225 554.61	5.94	4.08	0.98	0.14	0.65	0.08	0.05	0.83	239 460.87	1.30	5.61
GSG1b M	-0.03	10.20	86.24	86 250.66	7.23	4.24	0.79	0.12	0.32	0.07	0.13	1.75	493 543.21	1.16	8.04
GSB1 M	0.36	1.46	354.29	45 732.80	2.14	0.91	0.16	0.02	0.13	0.02	0.05	0.69	189 312.59	0.34	0.47

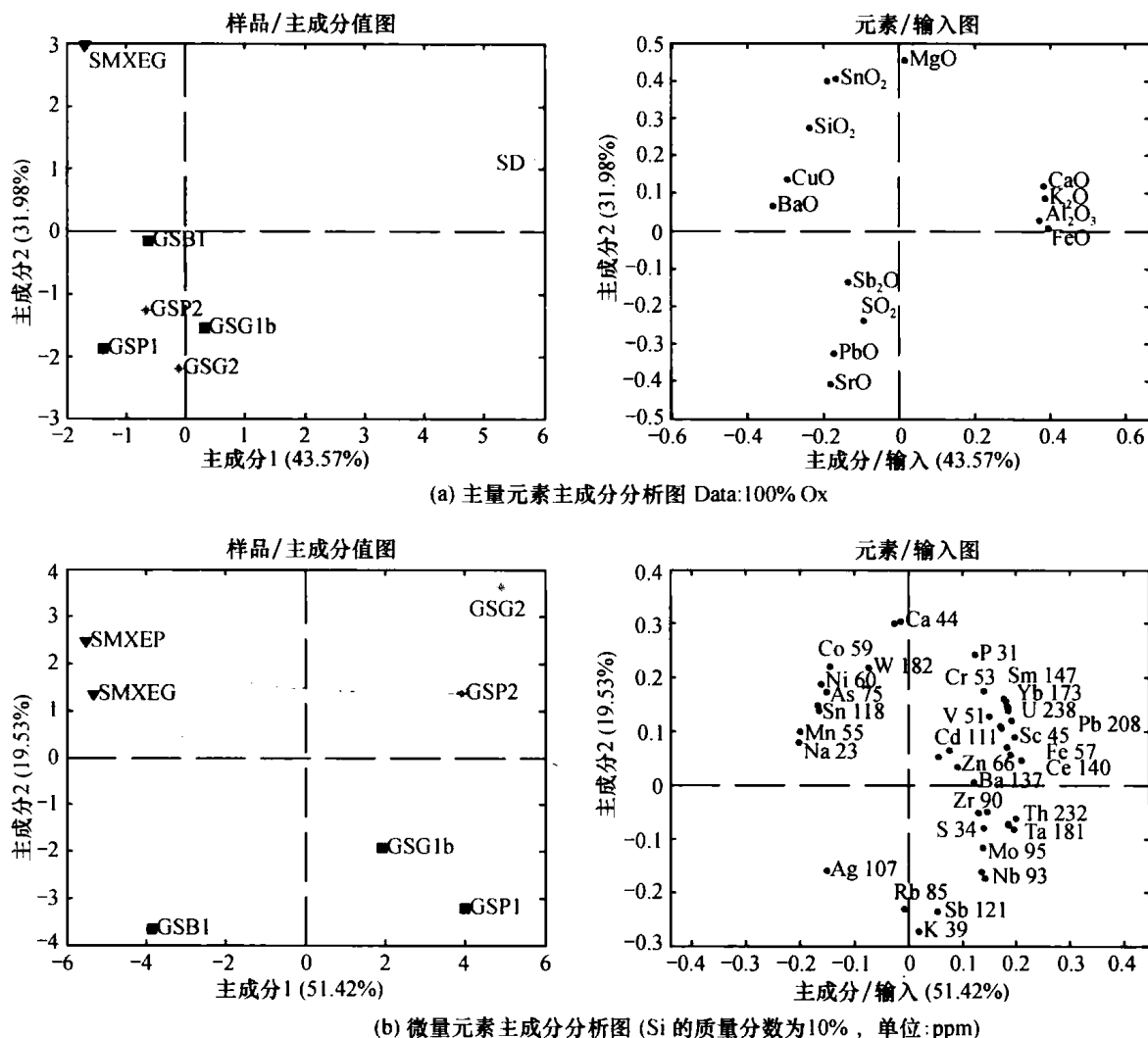


图 6 甘肃与河南出土人造硅酸铜钡费昂斯样品中部分主量及微量元素主成分分析图

3. LA-ICP-MS 直接分析和包埋制样分析

为了比较 LA-ICP-MS 技术直接分析碎片样品和包埋样品分析结果之间的区别，在对三处环氧树脂包埋抛光样品分析同时，直接选取部分清洗干净的干燥样品放入剥蚀室分析。通过分析数值比较（表 5），发现两种方法其结果有一定的相似性，这点也反映于图 7 之中。对于三门峡费昂斯制品，由于其属于典型的非均质样品，直接取样的随机性很强，直接分析碎片样品的结果和包埋样品分析结果之间的区别很大，因此，分析样

品的选择应该以分析目的来确定。

同时，从激光剥蚀斑考察，如果样品比较坚实则激光剥蚀点比较圆整，如果比较松散或者易熔物如含铅物较多，激光剥蚀点容易扩展变形见图 8（a）。对于 GSB1 样品，由于其较均匀致密，直接分析碎片样品和包埋样品分析结果间的差别很小（表 5），这点也可从其激光剥蚀点比较圆整反映出来见图 8（c）。因此，对于均匀致密的样品，直接置样分析与包埋样品分析其结果非常相近，可以直接置样分析样品组成。