

文章编号:1005-1538(2019)04-0039-08

# 甘肃张家川马家塬战国墓地 M4 出土料珠研究

王颖竹<sup>1</sup>, 马泓蛟<sup>1</sup>, 马清林<sup>2</sup>, 黄晓娟<sup>3</sup>, 赵西晨<sup>3</sup>

(1. 北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京 100083; 2. 山东大学文化遗产研究院, 山东济南 250100;  
3. 陕西省考古研究院, 陕西西安 710054)

**摘要:** 甘肃马家塬墓地是战国晚期至秦初的西戎墓地, 本研究以该墓地 M4 出土的料珠为研究对象, 以期通过分析其成分和结构特征, 讨论其工艺特征, 以丰富对战国时期费昂斯的相关认识。研究使用扫描电子显微镜-能谱和激光拉曼光谱仪, 分析结果显示料珠为费昂斯制品, 其釉层玻璃化程度很高, 经历腐蚀后熔剂流失严重, 明显区别于西周时期的费昂斯制品。同时确定釉层中的一些高锡颗粒为  $\text{SnO}_2$ , 表明当时在釉层制作中加入锡石或锡粉末。该费昂斯制品应采取了直接施釉或包埋施釉工艺。研究结果可为我国费昂斯发展历程演变提供信息。

**关键词:** 战国时期; 马家塬墓地; 费昂斯;  $\text{SnO}_2$ ; 扫描电子显微镜-能谱; 拉曼光谱

**中图分类号:** K876.5 **文献标识码:** A

## 0 引言

费昂斯珠饰是古代珍贵的装饰品, 其胎体大多为少量玻璃相胶结的石英颗粒, 胎体上覆盖釉层或反应层。费昂斯主要存在于西周至汉代, 西周时期出现, 春秋时期繁荣, 战国至秦代式微, 汉代几近消失。中国费昂斯的研究是一个逐渐深化的过程, 20世纪80年代, 费昂斯尚未被准确识别, 不同学者先后使用“多晶石英珠”<sup>[1]</sup>、“原始玻璃”<sup>[2]</sup>称呼这种材料, 考古报告中则多用“料珠”命名, 而“料珠”是一个比较笼统的说法, 它既包含了费昂斯珠饰, 也包含其他不易识别材质类型的小型珠饰。王世雄<sup>[2]</sup>首先将中国费昂斯与埃及费昂斯联系起来。20世纪90年代开始, 学者们开始使用多种科技手段研究费昂斯, 发现我国的费昂斯以高钾类型为主<sup>[3]</sup>, 可能为本土自制<sup>[4]</sup>; 西周时期部分费昂斯具有高钠特征, 埃及费昂斯通常为高钠类型, 暗示早期中国高钠费昂斯可能与埃及或受埃及影响的地区有关<sup>[5]</sup>。TITE等<sup>[6-8]</sup>曾提出三种费昂斯的施釉工艺: 直接施釉(application glazing method)、包埋施釉(cementation glazing method)和风干施釉(efflorescence glazing method), 不同施釉方法造成不同的费昂斯显微结构。我国学者利用扫描电子显微镜和显微CT等研究我

国费昂斯的施釉工艺, 发现甘肃崇信于家湾出土的西周时期费昂斯既有风干施釉, 也有包埋施釉<sup>[9]</sup>, 而陕西横水棚国墓地的费昂斯则为直接施釉工艺<sup>[10]</sup>。

目前, 我国费昂斯研究主要集中在西周至春秋时期, 战国以降的费昂斯研究较少。甘肃省天水市张家川回族自治县马家塬墓地自2006年开始发掘以来, 出土了大量的费昂斯制品, 其年代在战国晚期, 属西戎活动地区<sup>[11]</sup>。马家塬战国墓地出土珠饰的材质多样, 包括玛瑙、肉红石髓、汉紫和汉蓝、绿松石、金银、费昂斯和玻璃<sup>[12]</sup>。珠饰大多杂缀为串饰, 其用途一是车马饰, 二是首饰和服饰。它们来源丰富, 外来与本地制品同出<sup>[11]</sup>。这为了解其制作工艺、产地和其文化意义, 提供了很好的实物资料。本研究选取甘肃马家塬墓地 M4 出土费昂斯为研究对象, 通过分析其成分和结构特征, 并与西周至春秋时期的费昂斯对比, 讨论其工艺特征, 以丰富对战国时期费昂斯的相关认识, 同时为我国费昂斯发展历程演变提供信息。

## 1 样品制备和分析方法

分析样品来自 M4 墓主腰带, 腰带由金饰片、肉红石髓珠、绿松石珠、炭精珠和金银泡组成<sup>[12]</sup>。图1中与黑色炭精珠相邻淡绿色料珠为本研究样品, 釉

收稿日期: 2017-08-07; 修回日期: 2019-01-11

作者简介: 王颖竹(1988—), 女, 2019年博士毕业于北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 研究方向为科技考古, E-mail: wangyingzhu88@163.com

通讯作者: 马清林(1965—), 男, 理学博士, 山东大学文化遗产研究院, 特聘教授, 研究方向为文物科技, E-mail: qinglinma226@126.com

层编号 MJY001, 胎体编号 MJY002, 釉层与胎体分离。此处利用扫描电子显微镜 - 能谱 (SEM - EDS)

和拉曼光谱 (Raman microspectrometry) 等手段分析其成分和工艺信息。



图 1 马家塬 M4 出土金带饰<sup>[13]</sup>

Fig. 1 Golden belt decoration from M4 in Majiayuan Cemetery

## 2 实验与条件

### 2.1 样品制备

样品清洗后用环氧树脂包埋并抛光。

### 2.2 分析仪器

德国 Leica Microsystems Wetzlar GmbH 公司的 Leica DM4000M 型偏光显微镜, 放大倍数  $500\times$ ; JSM-6701F 扫描电子显微镜, 分析电压 20 kV; 美国热电 Thermo NS7 型能谱仪; 法国 JY 公司 HORIBA 型拉曼光谱仪, 配备 Olympus BX-41 显微镜, 激光

器波长为 532、638 和 785 nm, 实验采用 638 nm 的激发波长, 激光能量约为 12.5 mW,  $200\times$  物镜, 光栅 1 200 lines/mm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 实验结果

图 2 是马家塬 M4 费昂斯珠釉层的显微照片。釉层是玻璃质与部分晶体的混合物, 大部分区域呈连续玻璃相, 存在明显的裂隙, 可能是腐蚀造成的。玻璃相中夹杂有大小不等的晶体。

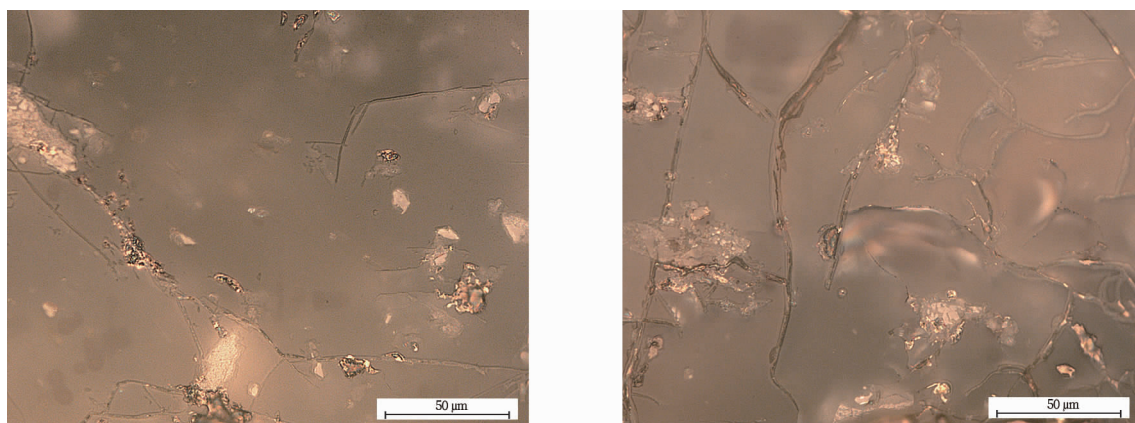


图 2 釉层 MJY001 显微照片

Fig. 2 Photomicrographs of glaze layer MJY001

采用 SEM - EDS 分析釉层 MJY001 的基体成分和夹杂物成分, 背散射图像见图 3, 其中图 3a 是 MJY001 断面整体照片, 图 3b ~ 3f 是 MJY001 部分区域的照片, 部分区域的成分分析结果见表 1。釉层玻璃基体中  $\text{SiO}_2$  含量超过 93%,  $\text{CaO}$  含量 1% ~ 2%, 着

色剂  $\text{CuO}$  含量 1% ~ 3%,  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  均低于检测限, 部分区域玻璃相还检测出不超过 1% 的  $\text{MgO}$ 。

晶体成分较为简单, 大部分为石英 ( $\text{SiO}_2$ ), 部分晶体可能为锡石 ( $\text{SnO}_2$ )。部分晶体区为二者的混合物, 并夹杂有钙质沉积物。

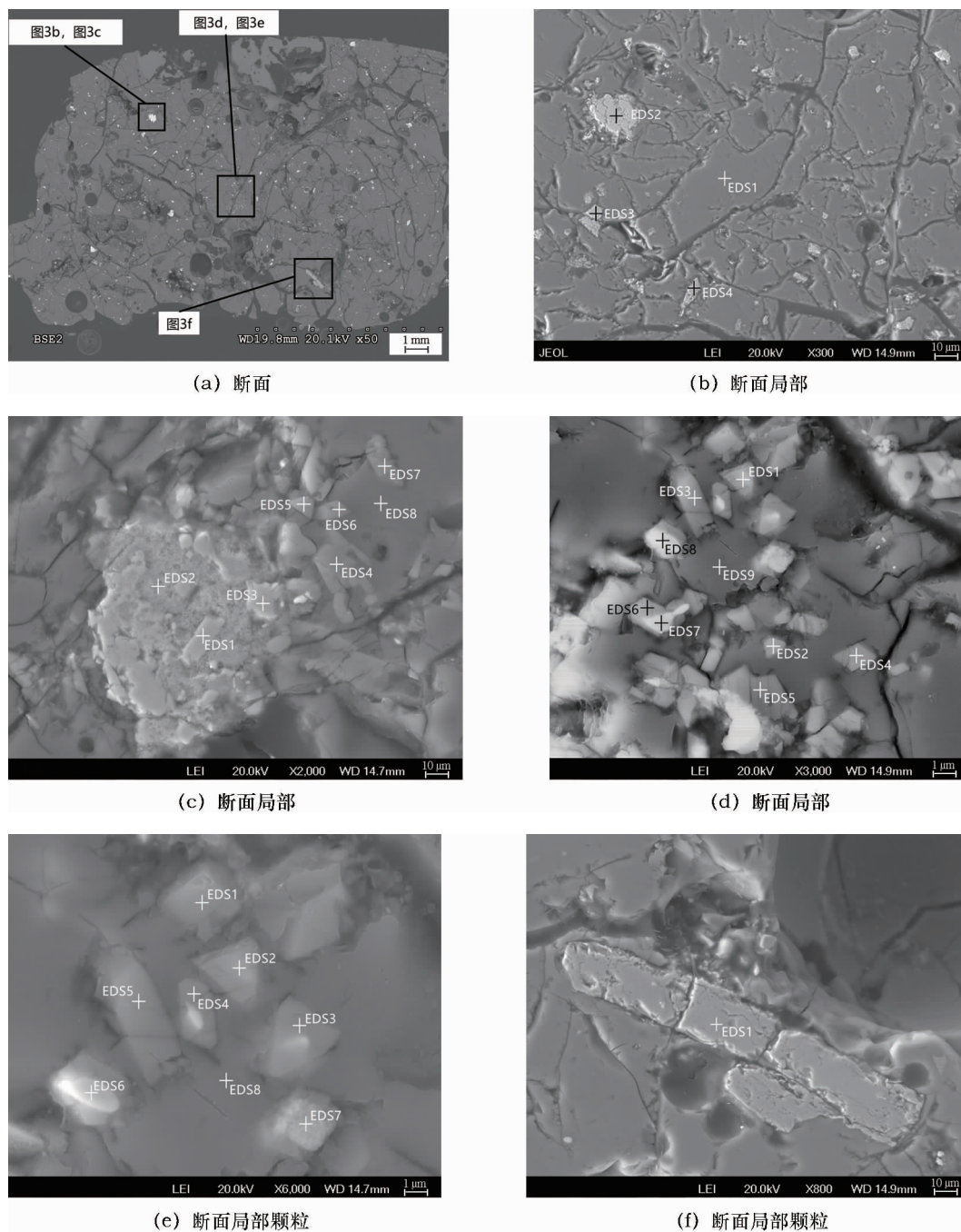


图 3 MJY001 釉层 SEM - EDS 分析

Fig. 3 SEM photomicrographs of MJY001 from M4

表 1 MJY001 釉层及颗粒物的 SEM - EDS 成分分析

Table 1 Composition of MJY001 from M4

(%)

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	SnO <sub>2</sub>	晶体成分
(b)EDS1	-	0.60	1.35	93.41	-	-	1.42	0.33	-	2.89	-	glass
EDS2	-	-	-	0.39	-	-	-	-	-	-	99.61	SnO <sub>2</sub>
EDS3	-	-	-	6.81	-	-	-	-	-	-	93.19	SnO <sub>2</sub>
EDS4	2.55	-	-	10.48	-	-	-	-	-	-	86.97	SnO <sub>2</sub>
(c)EDS1	-	-	-	0.79	-	-	-	-	-	-	99.21	SnO <sub>2</sub>
EDS2	-	-	-	5.57	-	-	-	-	-	-	94.43	SnO <sub>2</sub>

(续表 1)

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	SnO <sub>2</sub>	晶体成分
EDS3	-	-	-	0.64	-	-	-	-	-	-	99.36	SnO <sub>2</sub>
EDS4	-	-	-	94.62	-	-	5.38	-	-	-	-	SiO <sub>2</sub>
EDS5	-	-	-	96.74	-	-	3.26	-	-	-	-	SiO <sub>2</sub>
EDS6	-	-	0.86	95.05	-	-	4.09	-	-	-	-	SiO <sub>2</sub>
EDS7	-	-	1.15	95.25	-	-	3.59	-	-	-	-	SiO <sub>2</sub>
EDS8	-	0.14	1.30	94.67	-	-	1.60	-	-	2.29	-	glass
(d)EDS1	-	-	-	59.11	-	-	2.36	-	-	-	38.53	mixture
EDS2	-	-	1.29	84.78	-	-	3.95	-	-	-	9.98	SiO <sub>2</sub>
EDS3	-	-	0.81	94.30	-	-	4.89	-	-	-	-	SiO <sub>2</sub>
EDS4	-	-	1.14	92.46	-	-	3.97	-	-	-	2.43	SiO <sub>2</sub>
EDS5	-	-	-	95.19	-	-	4.81	-	-	-	-	SiO <sub>2</sub>
EDS6	-	-	1.59	73.60	-	-	3.28	-	-	-	21.53	mixture
EDS7	-	-	-	10.23	-	-	-	-	-	-	89.77	SnO <sub>2</sub>
EDS8	-	-	-	9.46	-	-	-	-	-	-	90.54	SnO <sub>2</sub>
EDS9	-	-	1.43	95.40	-	-	1.90	-	-	1.26	-	glass
(e)EDS1	-	-	1.26	94.03	-	-	4.71	-	-	-	-	SiO <sub>2</sub>
EDS2	-	-	0.59	61.62	-	-	2.60	-	-	-	35.19	mixture
EDS3	-	-	1.13	84.97	-	-	4.38	-	-	-	9.51	SiO <sub>2</sub>
EDS4	-	-	1.22	89.18	-	-	4.65	-	-	-	4.94	SiO <sub>2</sub>
EDS5	-	-	1.21	91.01	-	-	-	-	-	-	7.77	SiO <sub>2</sub>
EDS6	-	-	-	8.30	-	-	-	-	-	-	91.70	SnO <sub>2</sub>
EDS7	2.10	-	-	33.18	0.09	-	-	-	-	-	64.63	mixture
EDS8	-	0.41	1.80	93.95	-	-	1.96	-	-	1.89	-	glass
(f)EDS1	-	-	-	-	-	-	0.41	-	99.59	-	-	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

采用激光拉曼光谱分析样品釉层 MJY001 和胎体 MJY002 中的颗粒物(图 4)。

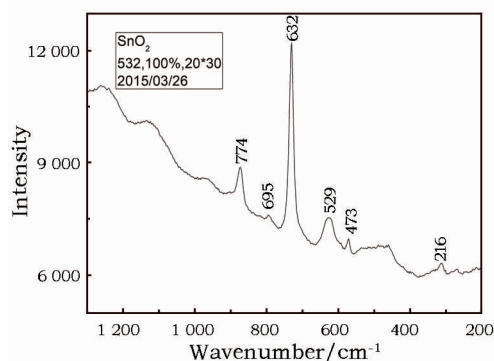
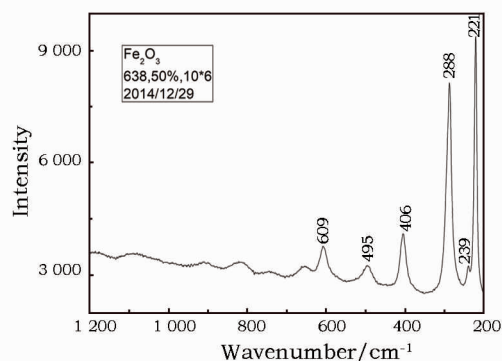
图 4a 为釉层 MJY001 中高锡颗粒物的拉曼光谱图,出峰位置的中心点在 216、473、529、632、695 和 774 cm<sup>-1</sup>,主峰与 SnO<sub>2</sub> 标准谱图(242、350、463、631、698、774 cm<sup>-1</sup>,RRUFF lab)<sup>[14]</sup>吻合,基本可确定该颗粒物以 SnO<sub>2</sub> 为主。

图 4b 是釉层 MJY001 中高铁颗粒物的拉曼光谱图,出峰位置的中心点在 221、239、288、406、

495、609 cm<sup>-1</sup>,为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。与标准谱图相比(227、246、293、411、497、612 cm<sup>-1</sup>,RRUFF lab)<sup>[15]</sup>,样品中的拉曼光谱峰存在 2~5 cm<sup>-1</sup>的位移。

图 4c 为胎体 MJY002 中颗粒物的拉曼光谱,出峰位置的中心点在 128、197、231、357、464 cm<sup>-1</sup>,与 SiO<sub>2</sub> 的标准峰一致<sup>[16]</sup>,可以确认是 SiO<sub>2</sub>。

拉曼光谱分析结果表明,釉层 MJY001 中含 SnO<sub>2</sub>(图 4a)和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(图 4b)晶体,胎体 MJY002 主要为 SiO<sub>2</sub> 晶体(图 4c)。

(a) MJY001釉层颗粒SnO<sub>2</sub>(b) MJY001釉层颗粒Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

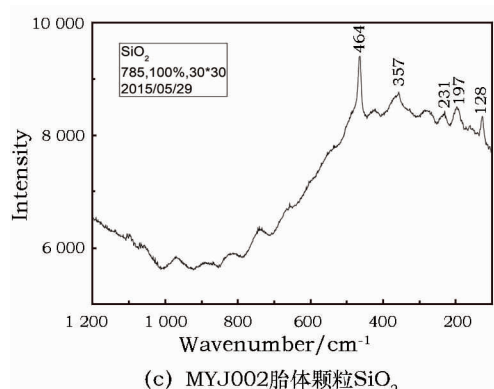


图4 料珠釉层和胎体颗粒物拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of crystals in glaze and body

### 3.2 讨论

**3.2.1 玻璃相和施釉工艺** 此浅绿色料珠由釉层和胎体两部分构成,胎体和釉层呈剥离状,胎体已碎裂为粉状。釉层 MJY001 玻璃相中  $\text{SiO}_2$  超过 93%,  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  含量均低于检测限,  $\text{CaO}$  在 1% ~ 2%, 该样品埋葬过程经历了严重腐蚀,熔剂几乎流失殆尽,难以准确判断成分类型。拉曼光谱分析胎体 MJY002 中的颗粒物,显示为  $\text{SiO}_2$ ,说明 M4 中这类料珠为费昂斯珠的可能性较大<sup>[17]</sup>。

西周至春秋时期费昂斯大多没有完全玻璃化的釉层,只有连续玻璃相胶结石英砂的反应层。此件马家塬 M4 费昂斯珠,其釉层已形成大片连续玻璃相,玻璃化程度高。这种现象亦见于同墓所出的另一件费昂斯。该费昂斯由釉层和内层砂芯构成。釉层(原文编号 MJY - M4 - 9)中检测出  $\text{PbO}$  18.6%,  $\text{Na}_2\text{O}$  1.78%,  $\text{K}_2\text{O}$  3.5%,  $\text{CaO}$  8.0%, XRD 结果呈明显非晶态包络,显示其玻璃化程度较高;内层砂芯(原文编号 MJY - M4 - 14)含  $\text{Na}_2\text{O}$  5.65%,  $\text{K}_2\text{O}$  1.13%,  $\text{CaO}$  5.13%, 未检测出  $\text{PbO}$ , XRD 结果显示内层砂芯的晶态物相为石英和少量长石<sup>[17]</sup>。该件费昂斯胎体和釉层的熔剂类型不同,釉层含铅,而砂芯不含铅。这种胎釉成分的差别不符合风干施釉特征,表明使用了直接施釉或包埋施釉工艺<sup>[17]</sup>。

本研究样品的釉层 MJY001 与胎体 MJY002 完全剥离,胎体粉化严重,强度很低,同样不符合风干施釉法的特征,其工艺应是在成型后的胎体上施釉,很可能使用了直接施釉或包埋施釉法,但直接施釉与包埋施釉很难进一步区分<sup>[18]</sup>。

**3.2.2 玻璃相中的  $\text{SnO}_2$  颗粒** 釉层 MJY001 中发现了  $\text{SnO}_2$  颗粒。锡通常由两种方式引入,其一是作为铅锡黄乳浊剂引入,公元前 2 至公元前 1 世纪,欧洲开始在玻璃和釉陶中添加锡基乳浊剂<sup>[19]</sup>。加热  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$

和  $\text{SiO}_2$  的混合物,  $\text{SnO}_2$  和  $\text{PbO}$  在 300 ~ 700 °C 形成  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ 。在 550 °C 时,  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$  转化生成  $\text{PbSnO}_3$ , 使玻璃或釉呈现强烈的黄色效果<sup>[20]</sup>。继续加热至 650 °C,  $\text{PbSnO}_3$  分解并再结晶为  $\text{SnO}_2$ , 可使玻璃或釉呈乳白色<sup>[21]</sup>。含锡乳浊剂常与铅配合使用,而 MJY001 中并未检测出铅,显然锡不是作为铅锡黄乳浊剂引入。

其二是随含铜色料引入。埃及新王国时期的费昂斯和玻璃使用青铜作为色料,锡随青铜引入费昂斯中<sup>[22-23]</sup>。我国学者也曾提出玻璃着色剂铜的来源可能与青铜合金有关。例如,云南陆良出土的一件汉代铅钡玻璃,铜、锡、铅比例大致为 55:5:40,比较符合当时一些青铜合金的元素配比,暗示玻璃珠中着色剂铜的来源可能与青铜合金有关<sup>[24]</sup>。但目前已发表的部分数据又显示出锡来源问题的模糊性。新疆尼雅汉晋遗址(原文编号: XJ05 - 3 - 7)、广西九只岭东汉墓(原文编号: JZLM5 - 14)出土的玻璃珠检测出  $\text{SnO}_2$  晶体,而玻璃相中  $\text{SnO}_2$  的含量低于检测限,且着色元素为铁<sup>[21]</sup>,说明其中的锡并非来自于青铜合金。马家塬墓地出土铜器的铜、锡、铅平均比例大致为 59:8:5<sup>[25]</sup>, MJY001 玻璃相中仅含 2% 左右的  $\text{CuO}$ , 未检测出锡和铅,说明着色剂铜不是来自于青铜合金,同样锡也不是由青铜色料引入。

综上,釉层 MJY001 中夹杂大量的  $\text{SnO}_2$  颗粒,可能是有意识添加锡石或锡颗粒的结果。英国出土的公元前 1400 年前后的费昂斯也曾发现添加锡颗粒的现象<sup>[26]</sup>,锡颗粒可能是由锡锭粉碎的形式单独加入费昂斯配方中,其作用在于为费昂斯增值,并且增强其辟邪的功能<sup>[27]</sup>。马家塬墓地出土有大量锡器或镀锡铜器,说明当时有较充足的锡料来源<sup>[28]</sup>,这构成了费昂斯珠中添加大量锡的基础条件。此

外,玻璃相中的铁元素以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  晶体的形式存在,而玻璃相中未检测出铁元素,应为其他原料引入的杂质。

**3.2.3 费昂斯的演进** 西周至春秋早期是我国费昂斯的早期阶段,这一时期费昂斯集中出土于陕西、山西、河南地区,主要为管、珠状装饰品,用于串饰或组佩。总体而言,这一阶段费昂斯玻璃化程度较低,没有完全玻璃化的釉层。战国以降,费昂斯制造技术水平整体上有了提高,董俊卿等<sup>[4]</sup>提出这一时期费昂斯应属于“玻砂”,其玻璃化程度较高。马家塬墓地年代为战国晚期,所出土的费昂斯玻璃化程度显著提高,进一步证实了董俊卿的观点。囿于样品的数量限制和所分析样品熔剂流失严重,玻璃化程

度提高的原因暂时难以考究,本研究仅提供此方面的初步信息。

提高烧制温度和增加熔剂含量都有助于提高玻璃化程度,MJY001 费昂斯的熔剂含量并不高,其玻璃化程度却很高。西周一些玻璃化程度较低的费昂斯,如甘肃崇信于家湾出土费昂斯 GCYF-1 的釉层,熔剂  $\text{Na}_2\text{O}$  平均含量在 9% 左右,微区玻璃相区域高达 17%;  $\text{K}_2\text{O}$  平均含量 2% 左右,微区玻璃相区域接近 5%; MJY001 微区玻璃相仅含有  $\text{CaO}$  约 2%,  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  低于检测限,其玻璃化程度(图 5a)却明显高于于家湾费昂斯釉层(图 5b)。鉴于马家塬 M4 费昂斯样品腐蚀尤为严重,此问题有待未来分析更多样品确定。

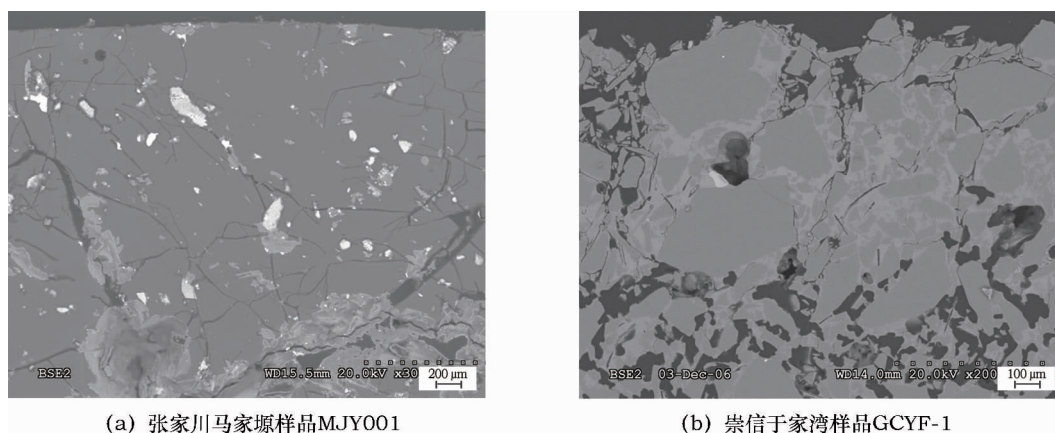


图 5 甘肃出土费昂斯背散射图像

Fig. 5 SEM photomicrographs of faience bead from Gansu Province

## 4 结 论

通过使用扫描电子显微镜-能谱和激光拉曼光谱分析,确定甘肃张家川马家塬战国墓地 M4 墓主腰带上的料珠为费昂斯制品,其釉层经历了严重腐蚀,熔剂流失严重,其玻璃化程度高于西周至春秋时期的费昂斯制品。根据釉层和胎体剥离状态以及胎体的破碎程度,推测其使用了直接施釉或包埋施釉工艺。釉层中大量的  $\text{SnO}_2$  颗粒,应为有意添加锡石或锡颗粒之结果。

**致 谢:** 北京大学考古文博学院崔剑锋副教授,北京科技大学科技史与文化遗产研究院陈坤龙教授、刘思然副教授,中国文化遗产研究院沈大娟副研究员、宋燕副研究员、王乐乐副研究员在分析过程中给予支持和帮助,在此表示感谢!

## 参考文献:

[1] 张福康,程朱海,张志刚. 中国古琉璃的研究[J]. 硅酸盐学报,

1983,11(1):67-76.

ZHANG Fukang, CHENG Zhuhai, ZHANG Zhigang. An investigation of ancient Chinese "Liuli" [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1983, 11(1): 67-76.

[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 Shixiong. The identification and research of pristine glass dating to the Western Zhou Dynasty in Shannxi Province [J]. Relics and Museology, 1986(2): 26-30.

[3] BRILL R H, TONG S, ZHANG F. The chemical composition of a faience bead [J]. Journal of Glass Studies, 1989, 31: 11-15.

[4] 董俊卿, 后德俊, 干福熹. 中国古代釉砂的科学研究 [M] // 干福熹. 中国古代玻璃技术发展史. 上海: 上海科学技术出版社, 2016: 49-67.

DONG Junqing, HOU Dejun, GAN Fuxi. The scientific research of ancient Chinese faience [M] // GAN Fuxi. The Technical Development of Ancient Glass in China. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 2016: 49-67.

[5] LEI Y, XIA Y. Study on production techniques and provenance of faience beads excavated in China [J]. Journal of Archaeological Science, 2015, 53: 32-42.

- [6] TITE M S, FREESTONE I C, BIMSON M. Egyptian faience: An investigation of the methods of production[J]. *Archaeometry*, 1983, **25**(1):17-27.
- [7] TITE M S, BIMSON M. Faience: An investigation of the microstructures associated with the different methods of glazing[J]. *Archaeometry*, 1986, **28**(1):69-78.
- [8] TITE M S, MANTI P, SHORTLAND A J. A technological study of ancient faience from Egypt[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2007, **34**(10):1568-1583.
- [9] 张治国, 马清林. 崇信于家湾西周中期费昂斯珠研究[M]//甘肃省文物考古研究所. 崇信于家湾周墓. 北京: 文物出版社, 2009:168-179.
- ZHANG Zhiguo, MA Qinglin. Faience beads of the Western Zhou Dynasty excavated in Gansu Province, China[M]//Gansu Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology. Chongxin Yujiawan Western Zhou Tomb. Beijing: Cultural Relics Press, 2009:168-179.
- [10] 谷舟, 谢尧亭, 杨益民, 等. 显微 CT 在早期釉砂研究中的应用: 以西周邠国出土釉砂珠为例[J]. *核技术*, 2012, **35**(4):265-269.
- GU Zhou, XIE Yaoting, YANG Yimin, *et al.* A micro-CT research on early faience: A case study of Peng state faience[J]. *Nuclear Techniques*, 2012, **35**(4):265-269.
- [11] 王辉. 张家川马家塬墓地相关问题初探[J]. *文物*, 2009(10):70-77.
- WANG Hui. Preliminary study on the related issues of the Majiayuan Cemetery[J]. *Cultural Relics*, 2009(10):70-77.
- [12] 林怡娴, 周广济, FREESTONE I, 等. 张家川马家塬战国墓地出土玻璃与相关材料研究[J]. *文物*, 2018(3):71-83.
- LIN Yixian, ZHOU Guangji, FREESTONE I, *et al.* The studies on the glass unearthed from the burials of the Majiayuan Cemetery of the Warring States Period in Zhangjiachuan County and relevant materials[J]. *Cultural Relics*, 2018(3):71-83.
- [13] 黄晓娟, 王辉, 赵西晨. 甘肃张家川县马家塬战国墓地 M4 木棺实验室考古简报[J]. *考古*, 2013(8):25-35.
- HUANG Xiaojuan, WANG Hui, ZHAO Xichen. The laboratory archaeology brief report of wooden coffin M4 in the Majiayuan Cemetery of the Warring States Period in Zhangjiachuan Hui Autonomous County, Gansu Province[J]. *Archaeology*, 2013(8):25-35.
- [14] Standard peak of Raman spectra of cassiterite[DB/OL]. (2015-05-23)[2017-07-07]. [http://rruff.info/repository/sample\\_child\\_record\\_raman/by\\_minerals/Cassiterite\\_\\_R050502-3\\_\\_Raman\\_\\_514\\_45\\_ccw\\_\\_Raman\\_Data\\_Processed\\_\\_23816.txt](http://rruff.info/repository/sample_child_record_raman/by_minerals/Cassiterite__R050502-3__Raman__514_45_ccw__Raman_Data_Processed__23816.txt).
- [15] Standard peak of Raman spectra of hematite[DB/OL]. (2014-12-29)[2017-07-07]. [http://rruff.info/repository/sample\\_child\\_record\\_raman/by\\_minerals/Hematite\\_\\_X050102\\_\\_Raman\\_\\_785\\_0\\_unoriented\\_\\_Raman\\_Data\\_Processed\\_\\_6586.txt](http://rruff.info/repository/sample_child_record_raman/by_minerals/Hematite__X050102__Raman__785_0_unoriented__Raman_Data_Processed__6586.txt).
- [16] Standard peak of Raman spectra of quartz[DB/OL]. (2015-05-29)[2017-07-07]. [http://rruff.info/repository/sample\\_child\\_record\\_raman/by\\_minerals/Quartz\\_\\_X080015\\_\\_Raman\\_\\_532\\_0\\_unoriented\\_\\_Raman\\_Data\\_RAW\\_\\_31561.txt](http://rruff.info/repository/sample_child_record_raman/by_minerals/Quartz__X080015__Raman__532_0_unoriented__Raman_Data_RAW__31561.txt).
- [17] 黄晓娟, 严静, 王辉. 甘肃马家塬战国墓地 M4 出土硅酸盐珠饰的科学分析研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, **35**(10):2895-2900.
- HUANG Xiaojuan, YAN Jing, WANG Hui. Analysis of the decorated silicate beads excavated from Tomb M4 of the Ma-Jia-Yuan Warring States Cemetery, Gansu Province[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, **35**(10):2865-2900.
- [18] 林怡娴, REHREN T. 凉山州博物馆藏盐源征集费昂斯串珠的考察[J]. *四川文物*, 2017(6):60-71.
- LIN Yixian, REHREN T. The investigation of collected faience beads from Museum of Liangshan Yi Autonomous Prefecture[J]. *Sichuan Cultural Relics*, 2017(6):60-71.
- [19] WERNER A E, BIMSON M. Technical report on the glass gaming-pieces in Stead, I. M., A La Tène III burial at Welwyn Garden City[J]. *Archaeologia*, 1967, **101**:16-17.
- [20] TITE M, PRADELL T, SHORTLAND A. Discovery, production and use of Tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the Late Iron Age onwards: A reassessment[J]. *Archaeometry*, 2007, **50**(1):67-84.
- [21] TITE M, WATSON O, PRADELL T, *et al.* Revisiting the beginnings of tin-opacified Islamic glazes[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2015, **57**:80-91.
- [22] EL GORESY A. Polychromatic wall painting decoration in monuments, Piraeus [C]//Proceedings of the first international symposium—The wall paintings of Thera. Piraeus; Idryma Theras, 2000:49-70.
- [23] SHORTLAND A J, EREMIN K. The analysis of second millennium glass from Egypt and Mesopotamia, part 1: New WDS analyses[J]. *Archaeometry*, 2006, **48**(4):581-603.
- [24] 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[J]. *考古*, 2016(2):111-120.
- CUI Jianfeng, YANG Yong, ZHU Zhonghua, *et al.* The analysis and research on the glass beads of the Han Dynasty unearthed at the Xueguanpu Cemetery in Luliang County, Yunnan [J]. *Archaeology*, 2016(2):111-120.
- [25] LI Q, LIU S, SU B, *et al.* Characterization of some tin-contained ancient glass beads found in China by means of SEM-EDS and Raman spectroscopy[J]. *Microscopy Research and Technique*, 2013, **76**(2):133-140.
- [26] SHERIDAN A, SHORTLAND A. Faience in early Bronze Age Britain and Ireland[M]//SHEPHERD I, BARCLAY G. Scotland in Ancient Europe: The Neolithic and Early Bronze Age of Scotland in their European Context. Edinburgh: Society of Antiquaries of Scotland, 2004:263-279.
- [27] SHERIDAN A, EREMIN K, SHORTLAND A. Understanding Bronze Age faience in Britain and Ireland[C]//Materials Issues in Art and Archaeology VII. London: Cambridge University Press, 2005.
- [28] 邵安定, 梅建军, 陈坤龙, 等. 张家川马家塬战国墓地出土金属饰件的初步分析[J]. *文物*, 2010(10):88-96.
- SHAO Anding, MEI Jianjun, CHEN Kunlong, *et al.* Preliminary analysis of the metal ornaments unearthed from the Majiayuan Graveyard of the Warring States in Zhangjiachuan [J]. *Cultural Relics*, 2010(10):88-96.

## Scientific research on a Warring States bead from Majiayuan Cemetery

WANG Yingzhu<sup>1</sup>, MA Hongjiao<sup>1</sup>, MA Qinglin<sup>2</sup>, HUANG Xiaojuan<sup>3</sup>, ZHAO Xichen<sup>3</sup>

(1. *Institute of Cultural Heritage and History of Science & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;*

2. *Institute of Cultural Heritage, Shandong University, Jinan 250100, China;*

3. *Shaanxi Provincial Institute of Archaeology, Xi'an 710054, China)*

**Abstract:** Majiayuan Cemetery is located in Zhangjiachuan Hui Autonomous County, Gansu Province. Many types of beads have been excavated from Tomb M4 of the cemetery. In this work, one of the beads was chosen as a sample in order to study its glaze, which was completely detached from the body part. Scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometry (SEM – EDS) and micro – Raman spectrometry were applied to the analyses of microstructure and composition. The results show that the sample is a faience bead with a highly vitrified glaze. Because of corrosion, the flux in the glaze was below the detection limit. The application glazing method or cementation glazing method might be used for this bead. The crystal particles in the glaze were identified as tin dioxide ( $\text{SnO}_2$ ), indicating that tin powder might have been added deliberately. The results also reveal another additive of tin (Sn) instead of lead (Pb) as the flux in faience glaze – making during the Warring States Period of ancient China.

**Key words:** Warring States Period; Majiayuan Cemetery; Faience bead;  $\text{SnO}_2$  additive; SEM – EDS; Raman spectrometry

(责任编辑 张存祖)