

# 基于多元统计分析方法对一批中国南方和西南地区的古玻璃成分的研究

伏修锋<sup>1</sup>, 干福熹<sup>1, 2</sup>

(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, 上海 200433)

**摘要:** 采用多元统计方法对四川、重庆、贵州、广西、广东地区出土的 100 余个古玻璃样品的化学成分数据进行了分析处理。结果表明: 中国南方和西南地区的古玻璃制品主要由具有中国特色的铅钡硅酸盐玻璃和钾硅酸盐玻璃组成, 可细分为五大系统类别:  $K_2O - CaO (\sim 10wt\%) - SiO_2$  系统、 $K_2O - SiO_2$  系统、 $PbO - BaO - SiO_2$  系统、 $PbO (\sim 25wt\%) - BaO - SiO_2$  系统、 $CaO - PbO (\sim 40wt\%) - BaO - SiO_2$  系统。用因子分析探讨了我国汉代南方和西南地区的玻璃本地生产情况, 表明该地区在汉代已经拥有自主生产古玻璃的能力。实验结果和实验数据处理方法对研究古代丝绸之路上古玻璃的生产和技术交流提供了新途径。

**关键词:** 古玻璃; 多元统计分析; 中国南方和西南

**中图分类号:** K871.31; K876.9 **文献标识码:** A

## 1 引言

中国南方和西南大部分地区(图 1)都是处在沿海、沿海和沿江, 自汉以来成为文化经济交流的繁忙之地。在其北面, 西北丝绸之路经新疆、青海南下入川, 东面两湖地区楚国文明沿长江向西和西南传播; 在南方, 西南丝绸之路和海上丝绸之路与南亚、欧洲相连。丝绸之路文化的发展促进了中外的贸易文化交流, 同时也促进了中国南方和西南地区的内部交流。

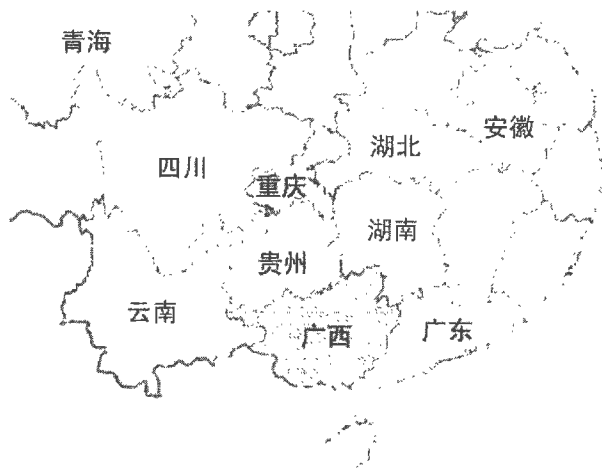


图 1 中国南方和西南政区图

Fig. 1 Map of southern and southwestern China

作为中国古代文明的发祥和融合之地, 中原商周文化、楚国文化、巴蜀文化和南越文化均在此留下历史的痕迹。考古发掘和研究结果显示, 中国南方和西南地区至少在战国时期已使用玻璃作为装饰品, 而往后的汉至隋唐、两宋, 各个时期都有发现<sup>[1]</sup>。特别是战国至西汉时期的玻璃, 数量多, 种类繁, 是研究中国早期古玻璃发展历史最不可多得的材料。本工作采用多元统计分析方法对中国南方和西南地区出土的战国和汉代的古玻璃样品进行了分析, 通过研究不同系统古代玻璃在中国南方各地的分布和传播, 对各地古玻璃的来源和产地进行了探讨。

## 2 样品及化学组成

我们搜集并测定了四川、重庆、贵州、广西合浦和广东博物馆 104 个古玻璃样品点的化学成分数据, 样品描述见表 1。实验方法和大部分实验数据已发表于文献[2]。为方便讨论, 将样品的成分数据选出集中列于表 2。对样品化学成分的测定在复旦大学 NEC9SDH-2 串列加速器实验室, 利用外束质子激发 X 射线发射(Proton induced X-ray emission, PIXE)谱技术, 因此未能够提供  $Na_2O$  含量<sup>[3]</sup>。由参考文献[4, 5], 黄启善和冯永驱采用其他方法测定的广西和广东部分样品的成分数据中, 是含有一定量

收稿日期: 2006-01-19; 修回日期: 2006-4-18

基金项目: 国家自然科学基金(50272071)和中国科学院知识创新工程项目(KJ95-1-4)资助项目

作者简介: 伏修锋(1982-), 男, 中国科学院上海光学精密机械研究所在读硕士研究生, E-mail: fxfeng@siom.ac.cn

的  $\text{Na}_2\text{O}$  的。结合古玻璃的生成配方要求, 在此作了  $\text{CaO}$  含量较高的玻璃, 可作为  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  系统  
 权衡, 即如果不含  $\text{PbO}$  和  $\text{BaO}$ , 而  $\text{K}_2\text{O}$  含量很低且 玻璃。

表 1 中国南方和西南古玻璃样品描述

Table 1 Descriptions of glass samples from southern and southwestern China

样品编号	出土地	年代	样品种类	参考文献
1~39	四川(SC)	战国 西汉	玻璃耳珰, 蜻蜓眼珠, 玻璃珠	[ 11]
40~59	重庆(CQ)	战国 六朝	多色玻璃珠, 玻璃璧, 蜻蜓眼珠, 耳珰	[ 11]
60~79	贵州(GZ)	战国 汉代	玻璃珠, 耳珰	[ 11]
80~96	广西(GX)	东汉	玻璃珠, 玻璃碎片	未发表
97~104	广东(GD)	战国 汉代	玻璃珠, 蜻蜓眼珠, 发簪	[ 11]

表 2 中国南方和西南地区出土古玻璃的化学成分一览表

Table 2 Chemical compositions of ancient glasses unearthed from southern and southwestern China

(wt%)

样品编号	$\text{SiO}_2$	$\text{PbO}$	$\text{BaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CuO}$	$\text{MnO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$
1	53.13	24.55	17.93	2.17	0.40	0.99	0.00	0.05	0.00	0.00	0.05	0.73	0.00
2	58.00	30.89	0.07	1.04	0.18	0.00	0.05	8.90	0.00	0.00	0.04	0.84	0.00
3	54.10	22.80	16.63	3.41	0.59	1.74	0.00	0.27	0.00	0.04	0.15	0.27	0.00
4	52.86	22.85	16.75	3.23	0.94	2.04	0.00	0.45	0.03	0.12	0.28	0.45	0.00
5	86.00	0.00	0.30	3.13	2.19	0.86	0.14	5.57	0.03	0.02	1.60	0.02	0.16
6	54.72	25.16	11.82	3.05	0.44	1.27	0.00	0.47	0.04	2.54	0.00	0.50	0.00
7	47.83	31.31	11.69	2.75	0.63	1.01	0.00	0.68	0.00	0.89	0.00	0.00	3.22
8	35.21	35.40	9.82	9.14	2.59	1.11	0.00	0.94	0.05	0.12	0.06	0.05	5.52
9	50.07	28.87	12.27	2.63	0.44	1.26	0.00	0.64	0.09	2.78	0.00	0.16	0.80
10	49.72	30.32	11.46	2.29	0.60	1.07	0.00	0.66	0.00	1.00	0.00	0.55	2.33
11	42.29	33.72	11.40	5.05	1.63	1.09	0.00	0.61	0.00	0.39	0.03	0.37	3.42
12	34.49	37.35	10.85	7.24	2.60	1.27	0.00	0.74	0.03	0.22	0.02	0.36	4.83
13	53.46	25.72	12.25	2.99	0.39	1.14	0.00	0.44	0.01	2.86	0.00	0.73	0.00
14	23.08	39.27	9.10	3.44	0.56	8.08	0.00	0.72	0.00	1.28	0.00	14.43	0.05
15	9.14	42.26	10.14	2.02	0.66	12.71	0.00	0.83	0.00	1.34	0.20	19.76	0.95
16	19.76	33.83	17.17	4.55	1.99	5.39	0.00	1.10	0.05	0.54	0.00	7.72	7.90
17	81.65	0.00	0.11	3.00	1.36	1.74	0.16	10.39	0.01	0.04	1.38	0.00	0.18
18	61.93	11.80	0.07	1.48	0.40	9.98	0.05	14.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
19	73.87	0.36	0.03	3.44	1.07	7.04	0.17	9.75	0.00	0.01	0.00	0.19	4.06
20	63.73	0.00	1.11	5.27	0.84	10.85	0.03	12.66	0.05	0.02	0.00	0.30	5.14
21	40.95	31.78	10.04	4.80	0.49	1.88	0.00	2.46	0.04	0.64	0.00	2.37	4.55
22	52.92	19.78	12.82	4.78	1.62	1.36	0.00	1.45	0.06	0.09	0.00	0.96	4.18
23	59.11	1.53	0.00	3.78	0.64	24.94	0.00	3.50	0.00	0.10	0.02	0.46	5.91
24	45.53	20.45	1.18	8.35	10.51	6.51	0.30	2.47	0.00	0.58	0.07	1.05	3.00
25	49.80	28.44	6.51	5.03	0.98	2.98	0.00	1.78	0.06	1.04	0.02	1.51	1.87
26	47.78	32.09	3.72	5.71	1.03	3.87	0.00	1.45	0.04	1.05	0.02	1.05	2.20
27	53.49	24.28	11.40	3.59	0.55	1.98	0.00	0.72	0.08	2.55	0.00	1.36	0.02
28	44.62	41.19	0.79	4.09	0.64	2.50	0.01	0.99	0.03	4.09	0.00	1.07	0.00
29	56.94	26.55	9.54	2.65	0.46	1.30	0.00	0.82	0.00	0.43	0.00	0.54	0.78
30	30.86	57.06	1.12	4.60	0.69	3.11	0.12	1.18	0.00	0.24	0.00	1.03	0.00
31	48.75	28.90	0.86	5.56	6.81	4.87	0.16	2.36	0.00	0.50	0.03	0.75	0.47
32	70.26	0.42	0.00	4.42	0.79	8.12	0.09	11.52	0.01	0.02	0.03	0.17	4.16
33	69.35	0.34	0.00	2.25	0.57	13.80	0.03	11.61	0.01	0.98	0.05	0.10	0.91
34	53.12	36.48	0.11	2.75	0.29	0.56	0.00	5.47	0.00	0.03	0.00	0.50	0.70
35	26.87	46.75	4.57	3.71	1.17	5.41	0.00	0.79	0.00	1.26	0.05	9.42	0.00

(续表 2)

样品编号	SiO <sub>2</sub>	PbO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
36	74.66	0.38	0.00	4.07	3.83	5.74	0.10	9.26	0.00	1.13	0.11	0.00	0.73
37	64.40	0.09	0.09	2.27	0.92	15.23	0.07	16.49	0.00	0.05	0.00	0.00	0.40
38	75.32	0.24	0.00	1.15	0.23	7.76	0.00	14.79	0.19	0.12	0.04	0.00	0.16
39	67.42	0.10	0.02	2.28	0.57	11.36	0.04	17.31	0.01	0.03	0.01	0.00	0.85
40	48.4	19.2	6.5	9.7	1.7	2.4	0.2	4.5		0.1			7.4
41	48.4	25.5	6.9	6.8	4.1	3.9	0.1	2.1		0.3		1.0	0.9
42	64.8	16.8	3.7	5.8	1.4	1.7		1.9		0.4		0.7	2.9
43	68.3	20.3	4.7	3.7	0.4	0.6		0.0		0.1		0.4	0.6
44	56.10	11.50	8.80	7.90	2.30	1.70	0.00	1.40	0.00	1.50	0.00	7.20	1.80
45	56.7	15.8	11.6	4.2	1.0	0.9		0.5	0.1	1.5		7.7	
46	88.9			4.0	1.4	1.4	0.1	2.6			0.6		1.0
47	81.5			3.0	3.0	1.2	0.5	4.8		0.1	3.4		2.4
48	69.7			7.31	3.8	8.4	0.5	6.2			0.2	1.6	2.3
49	76.6			4.3	1.2	9.7	0.2	4.5		1.1	0.1	0.8	1.5
50	83.4			2.1	0.8	7.4	0.1	3.6				0.7	1.7
51	78.3			3.9	1.5	7.8	0.1	4.6		0.1		1.1	2.4
52	88.2			2.1	0.1	7.0		1.9					0.7
53	79.9	0.4		4.8	1.6	1.1	0.2	9.8		0.2	0.8	0.7	0.6
54	75.1			4.3	2.2	7.9	0.1	5.0		0.1	0.2	0.9	4.1
55	76.1			13.1	1.3	2.2	0.4	4.4		0.8		0.5	0.7
56	58.5	27.8	7.5	3.0	0.3	0.6		0.4	0.1	1.0		0.9	
57	59.6	27.4	6.6	3.5	0.2	1.0		0.4	0.1	0.4		0.9	
58	58.5	28.8	7.0	2.7	0.3	0.6		0.5		0.6		1.1	
59	59.5	28.5	6.7	2.2	0.3	0.6		0.5		0.8		0.8	
60	58.10	19.71	9.14	6.10	1.88	1.14	0.00	0.60	0.00	0.58	0.05	1.22	1.51
61	38.76	12.73	12.44	11.74	3.85	2.04	0.00	6.41	0.00	4.13	0.00	2.29	5.63
62	51.44	27.11	12.75	5.13	0.99	0.57	0.00	0.72	0.04	0.51	0.03	0.49	0.24
63	77.32	0.00	0.19	5.15	3.01	1.38	0.17	9.33	0.00	0.06	2.16	0.03	1.20
64	77.38	0.00	0.18	6.80	1.41	0.48	0.27	10.83	0.03	0.20	1.09	0.25	1.08
65	76.16	0.07	0.24	6.35	1.43	0.64	0.28	11.97	0.00	0.15	1.41	0.41	0.89
66	81.05	0.00	0.01	3.49	0.55	0.80	0.10	10.42	0.00	2.17	1.10	0.00	0.32
67	84.68	0.00	0.00	5.55	0.76	1.05	0.11	5.37	0.01	1.52	0.60	0.00	0.36
68	88.18	0.00	0.03	4.11	0.86	1.38	0.10	2.09	0.02	2.84	0.03	0.00	0.37
69	88.01	0.00	0.06	4.80	1.92	1.74	0.17	2.58	0.00	0.13	0.23	0.00	0.37
70	58.73	20.23	16.84	2.16	0.46	0.91	0.00	0.16	0.00	0.03	0.00	0.49	0.00
71	55.13	17.70	16.04	6.42	1.07	2.31	0.00	0.72	0.03	0.02	0.17	0.39	0.00
72	54.59	25.55	14.28	2.42	0.56	1.03	0.00	0.34	0.00	0.35	0.03	0.85	0.00
73	72.05	11.71	8.27	3.89	0.51	0.73	0.00	0.38	0.00	0.30	0.02	0.89	1.26
74	54.15	24.48	15.09	2.56	0.66	2.04	0.00	0.23	0.00	0.06	0.16	0.59	0.00
75	52.73	16.39	14.98	9.47	1.40	3.45	0.00	0.87	0.05	0.10	0.12	0.46	0.00
76	53.10	25.95	16.43	1.68	0.41	1.64	0.00	0.09	0.08	0.01	0.04	0.57	0.00
77	51.35	30.84	14.25	1.33	0.42	0.36	0.00	0.14	0.01	0.47	0.00	0.84	0.00
78	52.56	22.91	17.63	3.89	0.62	0.99	0.00	0.36	0.06	0.04	0.09	0.86	0.00
79	90.57	0.00	0.00	3.89	0.79	1.71	0.10	2.17	0.01	0.02	0.02	0.00	0.73
80	81.1	0.0	0.0	4.5	1.9	1.1	0.2	8.4	0.0	0.1	2.3	0.0	0.2
81	81.4	0.0	0.0	7.9	0.8	0.2	0.2	8.1	0.0	0.0	0.9	0.0	0.4
82	80.9	0.0	0.0	7.6	0.8	0.7	0.2	8.0	0.0	1.4	0.1	0.0	0.2

(续表 2)

样品编号	SiO <sub>2</sub>	PbO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
83	78.3	0.0	0.0	7.4	0.8	0.3	0.2	10.9	0.0	1.7	0.1	0.0	0.4
84	74.3	0.0	0.0	6.6	0.7	0.4	0.2	12.8	0.0	0.2	4.1	0.0	0.5
85	79.5	0.0	0.0	7.8	1.3	0.4	0.3	8.8	0.0	0.0	1.3	0.0	0.5
86	77.5	0.0	0.0	8.7	1.6	0.5	0.3	9.9	0.0	0.1	0.9	0.0	0.4
87	80.4	0.0	0.0	7.0	1.0	0.8	0.2	8.0	0.0	1.8	0.1	0.0	0.4
88	77.2	0.0	0.0	8.8	1.6	0.3	0.3	9.9	0.0	0.3	1.1	0.0	0.3
89	82.1	0.0	0.0	8.4	0.9	0.8	0.2	5.0	0.0	1.4	0.1	0.0	0.7
90	81.8	0.0	0.0	4.7	1.2	0.3	0.2	10.0	0.0	0.1	1.2	0.0	0.4
91	75.8	0.0	0.0	6.6	0.9	1.1	0.1	2.5	0.0	2.71	0.0	5.5	4.9
92	65.1	0.0	0.0	3.5	0.7	9.6	0.1	14.5	0.0	0.9	0.0	1.0	0.8
93	51.7	23.2	16.1	4.6	0.3	0.9	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.7	0.0
94	68.7	0.6	0.0	6.3	2.0	2.2	0.2	14.6	0.0	3.3	0.3	1.2	0.5
95	82.3	0.4	0.0	5.5	1.3	0.6	0.2	8.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.4
96	77.0	10.3	0.0	5.2	0.9	1.1	0.1	1.7	0.0	2.3	0.1	0.4	0.0
97	54.41	11.82	9.87	14.37	2.72	2.03	0.07	2.98	0.00	0.13	0.01	0.53	1.07
98	49.95	18.58	15.82	9.01	1.43	2.87	0.00	1.81	0.03	0.06	0.00	0.45	0.00
99	49.39	19.95	13.47	8.70	1.84	4.34	0.00	1.34	0.04	0.09	0.03	0.82	0.00
100	81.68	0.00	0.12	3.70	1.44	1.03	0.15	10.39	0.00	0.03	1.33	0.00	0.14
101	81.49	0.00	0.20	4.30	1.57	0.79	0.15	9.71	0.01	0.06	1.56	0.00	0.15
102	80.33	0.00	0.00	1.87	1.13	11.68	0.10	4.13	0.06	0.02	0.03	0.19	0.47
103	66.25	0.04	0.00	5.51	0.30	10.54	0.22	16.39	0.00	0.68	0.00	0.00	0.07
104	65.93	0.01	0.03	5.60	0.32	10.58	0.21	16.45	0.04	0.67	0.00	0.00	0.17

\* 所有氧化物质量分数已换算成到最高价氧化物形式, 例如 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 代表了样品中 Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 的共同含量。

### 3 多元统计分析

当对大批量样品的组成进行分类时, 单凭主观判断容易造成误差, 且缺少说服力, 多元统计方法以数理统计模型为我们提供了解决方案, 现已广泛应用于经济、医学、环境、教育、地质等各个领域<sup>[6-9]</sup>, 成为具有相当实用价值的数据处理及分析方法。在古陶瓷研究领域, 多元统计的应用也相当成熟<sup>[10, 11]</sup>, 目前也已见有应用于古玻璃分析的尝试<sup>[12]</sup>。本工作采用多元统计中应用最广泛的聚类分析和因子分析对中国南方及西南地区百余个古玻璃样品进行分析。聚类分析和因子分析的数学思想在此不再赘述, 见相关文献<sup>[13, 14]</sup>。

聚类分析为古玻璃中各个系统玻璃的分类提供了科学的方法。以各个样品中氧化物的含量为变量, 以每个样品代表一个事件进行聚类, 得以克服主观上误差, 并且可以分别对主要元素和次要元素分别聚类, 使不同地区或不同系统的古玻璃得到更全面的比较。

因子分析是将多个实测变量转换成少数几个互补相关的综合指标的多元统计分析方法, 代表各类信息的综合指标就称为因子。将古玻璃样品的 10

多个成分变量分布在二维或三维因子载荷图上反映出来, 起到了降维简化的作用。同时, 因子分析还克服了聚类分析不能分析每个变量所占的比重, 也不能检验变量选择的合理性以及讨论变量之间的关系不足, 克服了变量选择的人为性。

采用多元统计分析方法处理大批量的古玻璃数据, 方便我们对不同产地、不同时代的古玻璃样品进行纵向和横向的比较, 节省了时间, 实验结果也更加科学。

## 4 结果与讨论

### 4.1 聚类分析

利用 SPSS (Statistical Package for Social Sciences) 软件, 以样品的氧化物组成为变量, 每个样品为一事件, 采用中间距离法和欧氏距离平方对 104 个样品数据进行聚类分析可得到树型图 (图 2, 简化图)。图 2 中, 来自四川的样品 23 和广东的样品 102 成分特殊, 高 CaO 含量超过 10wt%, 由上述权衡, 可将其归属于 Na<sub>2</sub>O - CaO - SiO<sub>2</sub> 系统玻璃, 可能为通过西南丝绸之路由海外传入而来。而其他样品则被典型的归为五类 G1, G2, G3, G4 和 G5, 用下式表示各类组成:

G1:  $K_2O - CaO (\sim 10wt\%) - SiO_2$ ;

G2:  $K_2O - SiO_2$ ;

G3:  $PbO - BaO - SiO_2$ ;

G4:  $PbO (\sim 25wt\%) - BaO - SiO_2$ ;

G5:  $CaO - PbO (\sim 40wt\%) - BaO - SiO_2$ .

很显然, 五种不同成分体系的玻璃是由不同的玻璃配方制造的。G1 中的样品采用较高含量的  $K_2O (\sim 15wt\%)$  作助熔剂, 并且含有较高的  $CaO (\sim$

$10wt\%)$  为调节剂。G2 中的玻璃样品与 G1 比较起来,  $CaO$  含量 ( $\sim 4wt\%$ ) 明显降低, ( $SiO_2 + K_2O$ ) 的比重增加, 达  $87.6wt\%$ , G2 类样品占样品总数的  $37.5\%$ 。G3 为高  $SiO_2$  含量 ( $\sim 70.54wt\%$ ) 的  $PbO - BaO - SiO_2$  系统玻璃, G4、G5 玻璃也同属于铅钡硅酸盐系统玻璃, 但明显地呈现出  $SiO_2$  含量下降,  $PbO$  含量上升的特征, G5 中的  $PbO$  含量已经高于  $SiO_2$  含量。

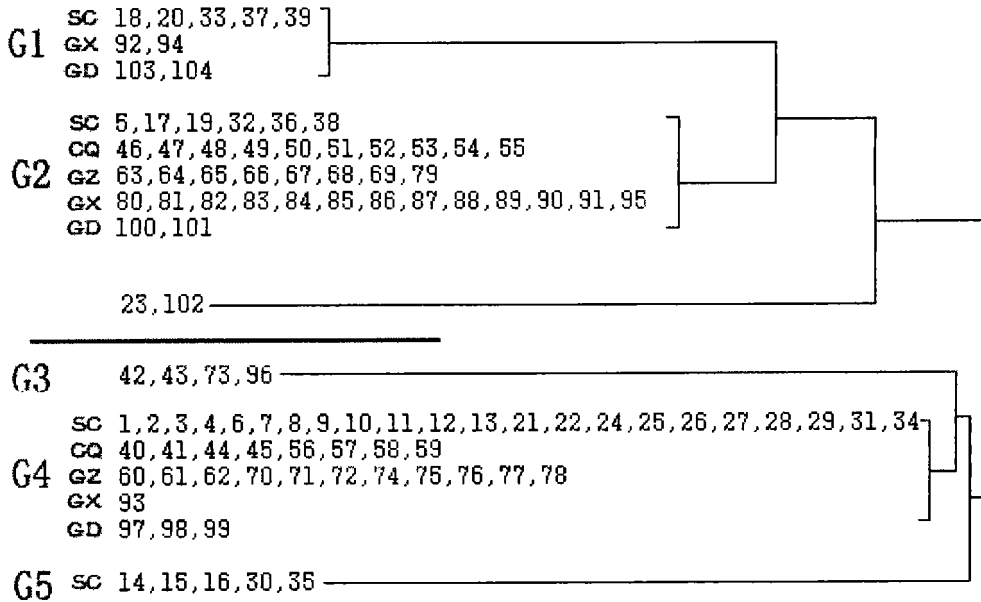


图 2 中国南方和西南地区古玻璃聚类分析树型图

Fig. 2 Cluster analysis dendrogram of ancient glasses from southern and southwestern China

为了更直观地比较各地古玻璃的不同类属, 由树型图可以得到各类系统玻璃在各地区的分布比重(表 3)。由表 3 可见, 四川的古玻璃分属于四类 G1、G2、G4、G5, 分布种类最为广泛, 几乎涵盖了

中国南方和西南地区出土古玻璃的所有类别。其中, 铅钡硅酸盐玻璃(G4+G5)所占比重高于钾硅酸盐玻璃(G1+G2)。四川自古为天府之国, 省成都又为西南丝绸之路的起始地, 所以与西南各地以及海外的交流频繁可能是其古玻璃类属广泛的原因之一。

表 3 中国南方和西南各地古玻璃不同系统的分布比率

Table 3 Distribution ratio of different systems in each area of southern and southwestern China

地点	G1	G2	G3	G4	G5	G1+G2	G3+G4+G5
SC	12.82	15.38		56.41	12.82	28.20	69.23
CQ		50.00	10.00	40.00		50.00	50.00
GZ		40.00	5.00	55.00		40.00	60.00
GX	11.76	76.47	5.88	5.88		88.23	11.76
GD	25.00	37.50		37.50		62.50	37.50

广西合浦古玻璃中以 G1、G2 钾硅酸盐玻璃为主, 占到近 90%。广东古玻璃也有三类 G1、G2、G4, 与广西比较起来, 不再是较为单一的钾硅酸盐玻璃, G4 的比例有所提高。重庆和贵州地区的古玻璃主要为 G2、G4 两类, 两类古玻璃的数量也大体相当。

可以看出, 中国古代南方和西南地区战国至汉代的古玻璃, 除了少量的高铅玻璃和高钙玻璃, 以钾硅酸盐玻璃和铅钡硅酸盐玻璃为主, 各地均见这两种玻璃的同时出土。广西合浦为 G1、G2 玻璃的主产地, 长江流域两湖和安徽地区为 G3、G4、G5 玻璃

的发源地<sup>[1]</sup>, 其他四川、重庆和贵州等地钾硅酸盐玻璃和铅钡硅酸盐玻璃呈现比较均衡的分布。这样就形成了, 北方和西北方较为单一的铅钡硅酸盐玻璃, 南方为较为单一的钾硅酸盐玻璃, 而中间地区为两种系统玻璃交错分布的特征。

### 4.2 因子分析

因子分析用来探寻古玻璃的起源。以氧化物为变量, 样品为事件, 采用主成分分析和正交因子旋转进行因子分析, 得到旋转因子矩阵见表 4, 我们得到了 5 个因子变量 F1, F2, F3, F4, F5。

表 4 中国南方和西南地区古玻璃成分的旋转因子矩阵表

Table 4 Rotated component matrix of factor analysis on ancient glasses form southern and southwestern China

氧化物	成分因子				
	F1	F2	F3	F4	F5
SiO <sub>2</sub>	<b>0.879</b>	-0.126	-0.270	0.076	-0.138
PbO	<b>-0.912</b>	-0.068	-0.023	-0.093	0.078
BaO	<b>-0.796</b>	-0.032	-0.218	-0.314	-0.112
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.117	<b>0.801</b>	-0.239	0.056	0.150
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.030	<b>0.735</b>	0.046	<b>0.307</b>	-0.041
CaO	0.182	-0.047	<b>0.911</b>	-0.064	-0.057
TiO <sub>2</sub>	0.608	0.353	-0.119	<b>0.546</b>	0.010
K <sub>2</sub> O	<b>0.778</b>	-0.043	0.279	0.174	-0.002
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.112	-0.154	-0.056	<b>-0.640</b>	0.064
CuO	-0.023	0.049	-0.097	-0.196	<b>0.918</b>
MnO	0.348	-0.047	-0.322	<b>0.627</b>	-0.175
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0.533	-0.148	0.402	0.312	0.465
SO <sub>3</sub>	0.119	0.613	0.450	-0.168	-0.140

\*表中黑体数据显示了各成分因子体现相关氧化物的贡献比重

表 4 中, 氧化物变量与某一因子的联系系数绝对值越大, 则该因子与变量关系越近, 因子体现该变量的贡献也越大。因此, F1 因子体现了 SiO<sub>2</sub>、PbO、BaO、K<sub>2</sub>O 等的成分比重, 可称为主成分因子。F2 因子体现了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的贡献, Al<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 可以代替 [SiO<sub>4</sub>] 四面体中 Si<sup>4+</sup>, 可称为替代因子。F3 因子主要体现 CaO 的贡献, 可称为钙调节剂因子。F4、F5 主要是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、CuO 和 TiO<sub>2</sub> 的贡献比重, 均为着色氧化物, 可称为是着色剂因子。

不考虑着色剂影响, 将 F1、F2、F3 因子载荷投影到三维图中, 如图 3 所示。可以看到, 聚类分析得到的五类系统玻璃在三维因子分布图上的分布随着 F1 因子得分的减小而依次从上至下排列。从年代分布上来看, 从战国初至东汉, 古玻璃系统的演变经历了 G1→G2→G3→G4→G5 的阶段。

在这张三维图(图 3)上尝试找寻有关各地古玻璃的因子分布规律, 但发现由于各地古玻璃的主成分相似的, 各种系统的分布在各地又多有重合, 所以很难在其上找到各地古玻璃的产地来源信息, 但样品中痕量元素往往能够提供物质的鉴定信息。着色剂是古玻璃中的次要元素, 在上文的因子分析中,

我们把 F4、F5 因子称为着色剂因子。我们将各地样品的 F4、F5 因子得分分别做 X、Y 轴, 得到着色剂因子分布二维图(图 4)。从图 4 中可以看到四川、重庆的古玻璃原料配方中的着色剂(+)分布最为广泛, 广西样品(Δ)中大部分与四川样品呈独立分布, 少交集, 说明这两个地区的古玻璃应该是由

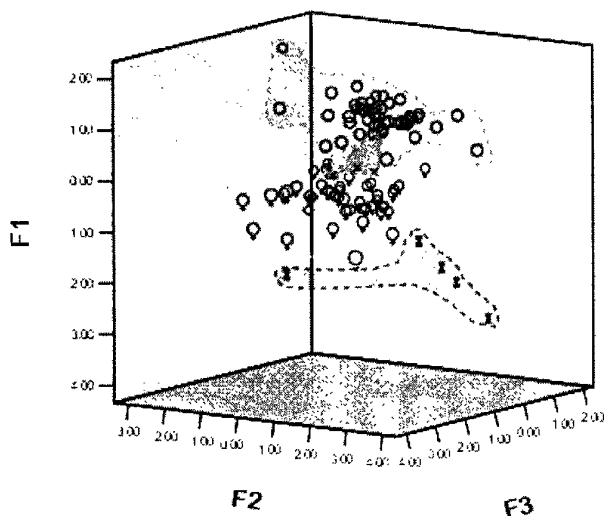


图 3 中国南方和西南地区古玻璃的三维因子分布图  
Fig. 3 Three - dimensional factor analysis diagram of ancient glasses from southern and southwestern China

当地的原料各自生产的。贵州样品(□)的因子则恰好落在广西与四川、重庆之间,表明贵州地区的古玻璃生产无疑受到了南北两地的影响。但引人注意的是,在三地相交区域,贵州样品中钾硅玻璃的着色剂分布相交于四川重庆的铅钡硅酸盐玻璃,而其铅钡硅酸盐玻璃则与广西的钾硅酸盐玻

璃相重叠。那么,如果贵州玻璃是从南北两地传播而来,而非当地生产,那么得到的结论就应该是与此相反的。所以这个结果应该可以看作是贵州地区汉代古玻璃自主生产的证据。由于测定成分的贵州古玻璃样品仅 20 余个,更多样品的测定将有助于验证这个结论。

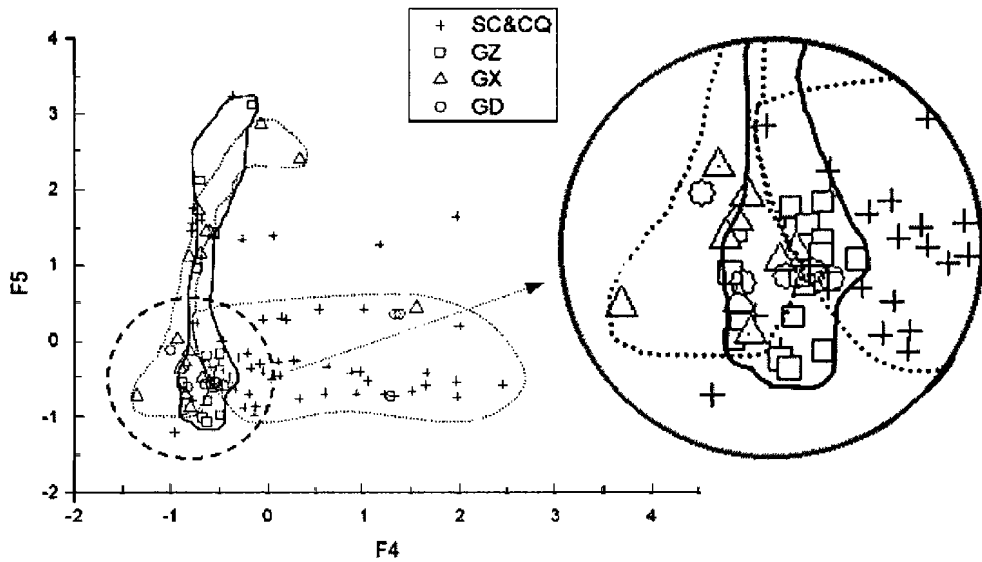


图 4 中国南方和西南地区古玻璃的着色剂因子分布图

Fig. 4 Colorant factor analysis diagram of ancient glasses from southern and southwestern China

## 5 结 论

中国南方和西南地区古玻璃样品的 PIXE 分析以及多元统计结果表明:战国晚期至汉代的古玻璃主要为  $PbO - BaO - SiO_2$  和  $K_2O - SiO_2$  两大系统玻璃,与长江流域和两广地区独具中国特色的铅钡硅酸盐玻璃和钾硅酸盐玻璃是一致的。聚类分析可将其进一步细分为五大体系—— $K_2O - CaO$  (~10wt%) -  $SiO_2$  系统;  $K_2O - SiO_2$  系统;  $PbO - BaO - SiO_2$  系统;  $PbO$  (~25wt%) -  $BaO - SiO_2$  系统和  $CaO - PbO$  (~40wt%) -  $BaO - SiO_2$  系统。通过因子分析,可以初步证明中国西南和南方地区的四川、重庆、贵州和广西等地在汉代已经拥有了自主生产古玻璃的能力。研究结果和数据处理方法将有助于在探寻丝绸之路上古玻璃的文化与科技交流中取得一些新突破。

## 参考文献:

[1] 干福熹. 中国古代玻璃科学技术的发展[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005.

GAN Fu-xi. Development of ancient Chinese glass[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2005.

[2] 李青会, 张 斌, 干福熹, 等. 一批中国南方出土古玻璃的化学成

分的质子激发 X 荧光技术分析结果[A]. 见: 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[C]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003: 76-84.

LI Qing-hui, ZHANG Bin, GAN Fu-xi, et al. Chemical composition analysis of some ancient glasses unearthed in Southern China by PIXE technique[A]. In: GAN Fu-xi. Study on Ancient Glasses in Southern China - Proceedings of 2002 Nanning Symposium on Ancient Glasses in Southern China[C]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2003: 76-84.

[3] Cheng H S, Zhang Z Q, Xia H N, et al. Non-destructive analysis and appraisal of ancient Chinese porcelain by PIXE[J]. Nucl Instr Meth, Phys Res B 2002, 190: 488-491.

[4] 黄启善. 广西古代玻璃的研究[A]. 见: 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[C]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003: 10-20.

HUANG Qi-shan. Study on ancient Guangxi glasses[A]. In: GAN Fu-xi. Study on Ancient Glasses in Southern China - Proceedings of 2002 Nanning Symposium on Ancient Glasses in Southern China[C]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2003: 10-20.

[5] 冯永驱. 广州发现的汉代玻璃器[A]. 见: 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[C]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003: 25-30.

FENG Yong-qu. Glass utensils of Han dynasty in Guangzhou[A]. In: GAN Fu-xi. Study on Ancient Glasses in Southern China - Proceedings of 2002 Nanning Symposium on Ancient Glasses in Southern China[C].

Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2003: 25-30.

- [6] 赵贤淑, 张俊岭, 陈德岭. 多元统计分析在古生物化石分类鉴定中的应用[J]. 西安矿业学院学报, 1996, 16(2): 183-185.  
ZHAO Xian-shu, ZHANG Jun-ling, CHEN De-ling. Application of multivariate statistical analysis to classification and identification of paleontologic fossils[J]. J Xi'an Mining Institute, 1996, 16(2): 183-185.
- [7] 石军, 熊苡. 多元统计、聚类分析法在自然资源开发中的应用[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2003, 17(1): 81-83.  
SHI Jun, XIONG Yi. Multivariate statistical and cluster analysis method applied in exploit of natural resources[J]. J Shandong Univ Technol(Sci Tech), 2003, 17(1): 81-83.
- [8] 祁俊生, 徐辉碧, 周井炎, 等. 植物类中药中微量元素的因子分析和聚类分析[J]. 分析化学, 1998, 26(11): 1309-1314.  
QI Jun-sheng, XU Hui-bi, ZHOU Jing-yan, et al. Factor analysis and cluster analysis of trace elements in some traditional Chinese medicine herbs[J]. Anal Chem, 1998, 26(11): 1309-1314.
- [9] Stanimirova I, Walczak B, Massart D L. Multiple factor analysis in environmental chemistry. Anal Chim Acta, 2005, 545: 1-12.
- [10] Kieft I E, Jamieson D N, Rout B. PIXE cluster analysis of ancient ceramics from North Syria[J]. Nucl Instr Meth, Phys Res B, 2002, 190: 492-496.
- [11] 吴隽, 李家治. 景德镇历代青花瓷多元统计分析[J]. 陶瓷学报, 1997, 18(3): 130-135.  
WU Jun, LI Jia-zhi. Multivariate statistical analysis of the chemical compositions for bodies and glasses of Jingdezhen blue and white porcelain[J]. J Ceram, 1997, 18(3): 130-135.
- [12] ZHANG Bin, CHENG Huan-sheng, MA Bo. PIXE and ICP-AES analysis of early glass unearthed from Xinjiang(China)[J]. Nucl Instr Meth, Phys Res B, 2005, 240: 559-564.
- [13] 张尧庭, 方开泰. 多元统计分析引论[M]. 北京: 科学出版社, 1982.  
ZHANG Yao-ting, FANG Kai-tai. Introductory of multivariate statistical analysis method[M]. Beijing: Science Press, 1982.
- [14] 罗宏杰. 中国古陶瓷与多元统计分析[M]. 北京: 轻工业出版社, 1997.  
LUO Hong-jie. Ancient Chinese ceramics and multivariate statistical analysis[M]. Beijing China Light Industry Press, 1997.

## Chemical composition analysis of some ancient glasses unearthed from southern and southwestern China

FU Xiu-feng<sup>1</sup>, GAN Fu-xi<sup>1,2</sup>

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

2. Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Depending on its superior natural resources and incomparable geographic environments, the southern and southwestern China has become a major prosperous center for culture and economy since the Han Dynasty (206BC ~ 220AD) in which the Ba-Shu culture, Southern-Yue culture, Central China culture and Chu culture gather together and play the historical roles. Particularly in Han Dynasty, there are great quantities of glass articles unearthed with good quality and different categories spread all over the southern and southwestern China. In this study, multivariate statistical analysis was applied to the PIXE (proton induced X-ray emission) results to verify the category and origin of 104 selected ancient Chinese glasses, based on their chemical compositions. The results show that the ancient glasses unearthed in Sichuan, Chongqing, Guizhou, Guangxi and Guangdong during the Warring States and Han Dynasty are mainly attributed to the lead-barium-silicate and the potassium-silicate system glasses besides a small quantity of high-lead and high-calcium ones, which could be classified in detail to five groups:  $K_2O-CaO(\sim 10wt\%)-SiO_2$  system,  $K_2O-SiO_2$  system,  $PbO-BaO-SiO_2$  system,  $PbO(\sim 25wt\%)-BaO-SiO_2$  system and  $CaO-PbO(\sim 40wt\%)-BaO-SiO_2$  system. In all, these two kinds of glasses are often excavated in the same era and the same place. Potassium-silicate system glasses were mainly produced in Guangxi province, and Sichuan, Chongqing and Guizhou areas had a relative balanced excavation of these two kinds of glasses. The experimental results demonstrate the self-made characteristic of ancient glasses unearthed from each place in southern and southwestern China. The conclusion and data processing method are surely favorable in studying the technological progress of ancient glasses along the ancient Silk Roads.

**Key words:** Ancient glass; Multivariate statistical analysis; Southern and southwestern China