

胡志中, 李佩, 蒋璐蔓, 等. 古代玻璃材料 LA - ICP - MS 组分分析及产源研究[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 505 - 514.
HU Zhi - zhong, LI Pei, JIANG Lu - man, et al. Application of LA - ICP - MS in the Analysis of Archaeological Glass and Source Discrimination[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4): 505 - 514. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 201909210134】

古代玻璃材料 LA - ICP - MS 组分分析及产源研究

胡志中¹, 李佩², 蒋璐蔓², 王通洋², 杜谷¹, 杨波^{1*}
(1. 中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081;
2. 成都文物考古研究院, 四川 成都 610072)

摘要: 古代玻璃及玻璃质材料的定量分析对于研究其制作年代及产地、原料的来源以及制作工艺有着重要的参考意义。与电子探针(EMPA)、能谱扫描 - 电子显微镜(EDX - SEM)等分析方法相比, LA - ICP - MS 能够快速且准确地提供样品主次量及微量元素信息。本文对 LA - ICP - MS 古代玻璃元素定量分析中的影响因素进行研究认为: 在 193nm 激光下玻璃标准 NIST610 和康宁玻璃标准之间基体差异造成的影响较小, 而采用玻璃标准 NIST610 为外标结合基体归一化法的校正策略测定康宁标准结果表明, 该策略能够准确反映不同类型古代玻璃材料中成分组成; 实验中不同剥蚀模式的研究, 有助于不同实验条件的建立, 从而满足不同研究的需要。本次研究对出土样品进行了分析, 为该制品的产源研究提供了数据支持。

关键词: 古代玻璃材料; LA - ICP - MS; 标准物质; 基体效应; 校正策略
要点:

- (1) LA - ICP - MS 古代玻璃元素定量分析中的影响因素研究。
- (2) LA - ICP - MS 不同剥蚀模式的研究。
- (3) 出土玻璃材料的分析以及其产源研究。

中图分类号: O657. 63 文献标识码: A

贸易和交换作为考古学研究中的重要领域, 其目前主要的研究方法是通过人工制品的材料特征追溯其产地来源, 并通过考察流通模式, 以确定不同区域、不同人群之间的交流与互动^[1]。早期社会中, 玻璃及玻璃质材料(即基体并非均质但以玻璃相为主的材料, 如施釉滑石、釉陶、埃及费昂斯、埃及蓝、汉蓝和汉紫等)以其制作的器物多属小物, 因而作为身体装饰与奢侈品在远途贸易中得以广泛传播, 并留存非常广泛。玻璃材料的生产工艺具有特殊性, 同时此类材料基体中的玻璃相在化学成分的分布上颇为均一, 因而很早就受到学界关注, 其相关的科技考古工作在十九世纪早期便已经开始, 而对中国古代玻璃的成分检测和工艺探讨则肇始于 1938 年 Seligman 与 Beck 的经典之作, 其研究迄今仍不乏借鉴价值^[2-5]。古代玻璃材料组分的定量分析对于

研究其制作年代及产地、原料的来源以及制作工艺有着重要的参考意义, 其常用的分析技术包括: 质子激发 X 射线荧光光谱法(PIXE)、电子探针(EMPA)、能谱扫描 - 电子显微镜(EDX - SEM)以及激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA - ICP - MS)等。LA - ICP - MS 虽然在 20 世纪 90 年代才被应用于古代玻璃的研究, 但与分析方法相比, 该技术能够快速且准确地获取样品中主次量及微量元素含量, 为相关研究提供了更为全面、丰富的样品信息, 从而取得了一系列突破性的进展和成果, 并成为古代玻璃研究的重要技术手段之一^[3, 6]。

LA - ICP - MS 定量分析的准确性与仪器性能、实验条件、标准物质选择以及定量校正策略有关^[7-9]。不同波长的激光对基体会有剥蚀差异, 以往研究已表明紫外激光系统比红外激光系统具有更

收稿日期: 2019 - 09 - 21; 修回日期: 2019 - 11 - 28; 接受日期: 2020 - 05 - 13
作者简介: 胡志中, 硕士, 工程师, 从事原位微区分析。E - mail: hzz_pot@aliyun. com。
通讯作者: 杨波, 硕士, 高级工程师, 从事同位素分析。E - mail: yangbo@163. com。

高的能量耦合效率及更低的分馏效应^[8-9]。目前常用的紫外激光系统包括:266nm、213nm、193nm,Guillong等^[10]对比研究后发现,较短的波长会产生更小的气溶胶粒度,从而降低分馏效应影响,提高分析精度;Wagner等^[11]对康宁玻璃研究也发现,采用193nm波长激光的分析结果优于266nm激光。193nm激光系统因其能量稳定、吸收和重现性好等特点,是目前国内外LA-ICP-MS实验室主要激光类型之一^[8,12-13]。

标准物质选择和定量校正策略同样是古代玻璃元素含量准确分析的影响因素。单(多)外标结合内标法或者基体归一化法是LA-ICP-MS元素含量校正的主要方法^[7-8]。基体归一化法不需要测定内标元素含量,从而避免了内标元素分布不均的影响并减少了测试工作,因而常用于古代玻璃材料定量分析^[3,14-15]。标准物质用于LA-ICP-MS的定量校正、质量监控以及仪器校准,其影响主要与标样、待测样品基体和成分的匹配程度,以及与标准物质元素的不确定度有关^[16]。之前古代玻璃研究已表明,不同标准物质和定量校正策略不仅会影响样品元素含量的准确分析,同时也会对其数据的比较造成影响,而在优化实验条件(如LA剥蚀条件、ICP-MS测定参数)的基础上,选择合适的标准物质和定量校正策略能够提高分析数据的准确性,因而这些因素也一直是该技术的重点研究方向^[3,11,17-21]。

本次研究针对LA-ICP-MS古代玻璃元素定量分析中的影响因素,采用193nm激光系统对标准物质影响、不同剥蚀模式以及定量校正策略进行探讨和研究,并结合对出土样品的分析和研究,探讨准确、高效的古代玻璃材料分析方法。

1 实验部分

1.1 实验仪器

实验分析在中国地质调查局成都地质调查中心完成。LA-ICP-MS采用GeoLas 193nm激光剥蚀系统(美国Coherent公司)与Element 2双聚焦扇形磁场质谱(美国ThermoScientific公司)联用,采用NIST612调谐仪器,在线扫描模式下,采用32μm、5Hz、1μm/s的激光参数,调节La和Th信号至最佳,Th/U信号比值≈1,氧化物产率(ThO⁺/Th⁺)小于0.3%。各元素的同位素选择如下:⁷Li、⁹Be、¹¹B、²³Na、²⁵Mg、²⁷Al、²⁹Si、³¹P、³⁹K、⁴²Ca、⁴⁵Sc、⁴⁹Ti、

⁵¹V、⁵³Cr、⁵⁵Mn、⁵⁷Fe、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶⁵Cu、⁶⁶Zn、⁷¹Ga、⁸⁵Rb、⁸⁸Sr、⁸⁹Y、⁹⁰Zr、⁹³Nb、⁹⁵Mo、¹¹⁵In、¹¹⁸Sn、¹³³Cs、¹³⁷Ba、¹³⁹La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr、¹⁴³Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵¹Eu、¹⁵⁵Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁶Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷³Yb、¹⁷⁵Lu、¹⁷⁹Hf、¹⁸¹Ta、¹⁸²W、²⁰⁸Pb、²⁰⁹Bi、²³²Th、²³⁸U。仪器其他工作参数列于表1。

表1 LA-ICP-MS仪器工作参数

Table 1 LA-ICP-MS operation conditions

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)		激光剥蚀系统	
ICP-MS	Element 2	激光类型	ArF 准分子
分辨率	低分辨(300)	波长	193nm
射频功率	1300W	能量	70mJ
扫描模式	E-scan	频率	5Hz,10Hz
冷却气(Ar)流速	16.05L/min	样品气(He)流速	0.65L/min
辅助气(Ar)流速	0.75L/min	束斑直径	线扫描:16μm
载气(Ar)流速	0.93L/min		点剥蚀:60μm

实验采用PARK NX10原子力显微镜(AFM)分析样品表面,并使用仪器自带软件分析表面形貌,计算高差及三维成像,实验参数如下:扫描模式(Head Mode):非接触模式(NCM),扫描区域(Scan Size):5~30μm,扫描像素(Date Width/Height):256~512pxl/256pxl,扫描频率(Scan Rate):0.2~0.5Hz。

1.2 实验样品

本次实验采用的标准样品包括:美国国家标准技术研究院合成的标准玻璃系列(NIST610、NIST612),康宁玻璃博物馆的古代玻璃系列(Corning A、B、C、D)。Corning系列推荐值引自文献[11]。

古代玻璃制品出土于成都平原某处战国墓地,器形为管珠,材料类型为费昂斯,本实验在测试前先对样品进行性状观察及分析,并采用能谱扫描-电子显微镜(EDX-SEM)分析其主要成分。能谱分析结果如下:样品1中钾(≈10%)、钠(≈4%)、钙(≈6%)、镁(≈1.5%)、铝(2.5%),含磷;样品2中钾(≈15%)、钙(≈5%~6%)、镁(≈1%)、铝(≈2%)、钠(≈2%),含磷。

1.3 实验方法及数据计算

测试前先采用大束斑(120μm)对标样及样品进行预剥蚀,测试时每3~5个样品点插一组标样。每个样品激光取样过程包括10s的样品池冲洗时间、20s的背景采集时间以及剥蚀取样时间。数据分析采用离线处理方式,采用ICPMSDataCal^[15]软件中无内标法计算。

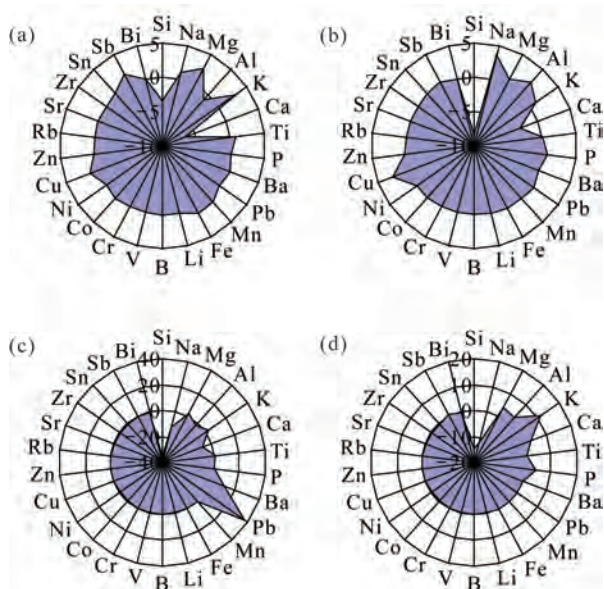
2 结果与讨论

2.1 标准物质的影响

目前古代玻璃材料 LA-ICP-MS 分析的标准物质常用的包括:康宁玻璃标准系列(Corning A~D), NIST(61X)玻璃系列以及地质标准系列^[3,18,22]。康宁玻璃标准系列(Corning A~D)是根据古代玻璃成分专门制作的标样,分别代表几种典型的古代玻璃成分。其中,A 基体主要成分为:硅、钠、钙;B 基体主要成分为:硅、钠、钙、铝;C 基体主要成分为:铅、钡、硅、钙;D 基体主要成分为:硅、钾、钙、铝^[11]。但康宁标准研制主要是为了分析古代玻璃中的主要元素,不适用于如稀土等微量元素分析,并且该系列部分元素可能存在分布不均的问题^[11,18,23-24]。

NIST(61X)玻璃系列和地质标准系列都能用于主量、微量元素的分析,其与古代玻璃制品的主要成分都存在差异,但地质标准系列是根据地质需要研制的地质标样,具有与地质样品匹配的主量元素,因而基体差异相对更大。NIST(61X)系列玻璃元素种类多,且大部分元素分布均匀,同时定值不确定度也最小,是目前 LA-ICP-MS 分析最常用的标准之一,也是古代玻璃分析主要的标准,但使用中也发现问题,这主要与三个方面因素有关:①基体差异可能导致剥蚀行为的不同(如激光能量的吸收和剥蚀量);②部分元素(如 K、Mg、Pb、Cl、P、Fe、Ba)含量与古代玻璃有较大差异;③NIST(61X)中某些元素(如 NIST610 中 Mg、P)推荐值不确定度较大。玻璃标准 NIST(61X)中 NIST610 最为常用,其微量元素含量(约 400~500 μg/g)较高,能够减少测量时信号计数不确定度和剥蚀过程中分馏效应的影响。

本文对比了 NIST610 与康宁标准主要元素氧化物浓度差异,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,两者主要成分存在一定的不同,特别是 K、Mg、Pb、P、Ba 等主量元素,因而存在基体和元素含量差异。本次实验参照相关研究^[14,25]将元素信号强度和含量标准化至内标元素 Ca(即 I_i/I_{Ca} 与 C_i/C_{Ca}),并以二者绘图,采用线性拟合的相关系数表现 NIST610 与康宁标准之间的基体效应。计算结果表明,主要元素(Na、Mg、Al、Si、P、K、Fe、Mn、Ba、Pb、V、Cu、Sr、Sn)都具有非常好的线性拟合系数,其值在 0.9980~0.9999 之间,其他一些元素如 Co、Ni、Rb、Zn 等拟合系数 < 0.998,可能与分布不均匀有关,但也在 0.995~0.998 之间,这表明 NIST610 和康宁标准之间虽然存在基体差异,但在本实验条件下其影响程度较小。另外,NIST610 和康宁标准由于元素含量



a—NIST610 与 Corning A; b—NIST610 与 Corning B; c—NIST610 与 Corning C; d—NIST610 与 Corning D。

图 1 NIST610 和康宁标准 A、B、C、D 中主要元素氧化物浓度差异

Fig. 1 Relationship between the oxides concentration in NIST610 and Corning A, B, C, D

不同而基体颜色和透明度有差异,前人已对 NIST 系列玻璃剥蚀速率研究表明 193nm 激光的吸收率基本不受基体透明度影响^[13,26];同时 Bertini 等^[18]研究认为 193nm 激光能够减少不同标准定量分析的影响,因而 NIST610 适用于古代玻璃材料中元素的定量分析。

2.2 不同剥蚀模式

点剥蚀和线扫描是 LA-ICP-MS 分析的两种主要模式,点剥蚀可以直接且快速地获知测定区域内元素的含量,也是目前古代玻璃制品成分研究最主要的分析模式;而线扫描剥蚀主要应用于研究元素在样品中的分布特征。剥蚀时选择较大的束斑直径可以提高分析的准确度、精密度以及降低元素分馏效应,但同时也会降低空间分辨率并增加损耗;而较小束斑则与之相反,这对于点剥蚀的影响尤为明显^[8]。本次研究选用 60 μm 的剥蚀束斑,并采用分馏因子研究此条件下元素分馏效应的影响^[9]。本次采用 Ca 为内标元素^[19-20],根据文献^[27]中的公式计算出康宁标准及 NIST610 中主要元素的分馏指数,结果如图 2 所示。从图 2 中看出,此次标准物质中主要元素分馏指数在 0.95~1.1 之间(除了康宁标准中 Cr 元素),结果表明本次实验的激光剥蚀条件可有效地缓解元素分馏效应的影响,其中

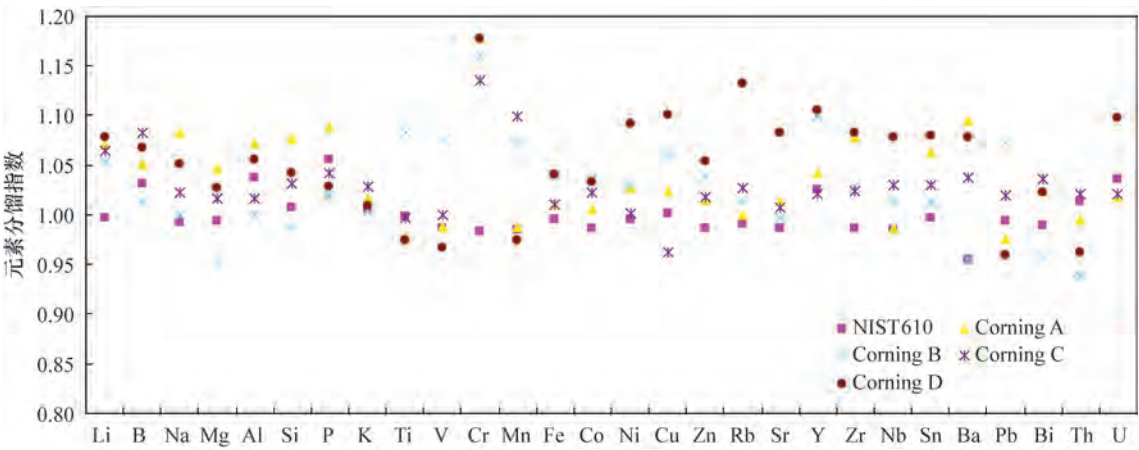


图2 标准物质的元素分馏指数(以Ca为内标)

Fig. 2 Fractionation index of the reference standards using Ca as internal standard

NIST610 中的元素分馏效应最小,都在 0.97 ~ 1.05 之间,而康宁标准中 Cr 元素及部分元素偏离较大,可能与其含量较低和分布不均有关,而选用 60 μm 剥蚀束斑在此实验条件下能够满足分析准确,同时适用于样品的测试要求。

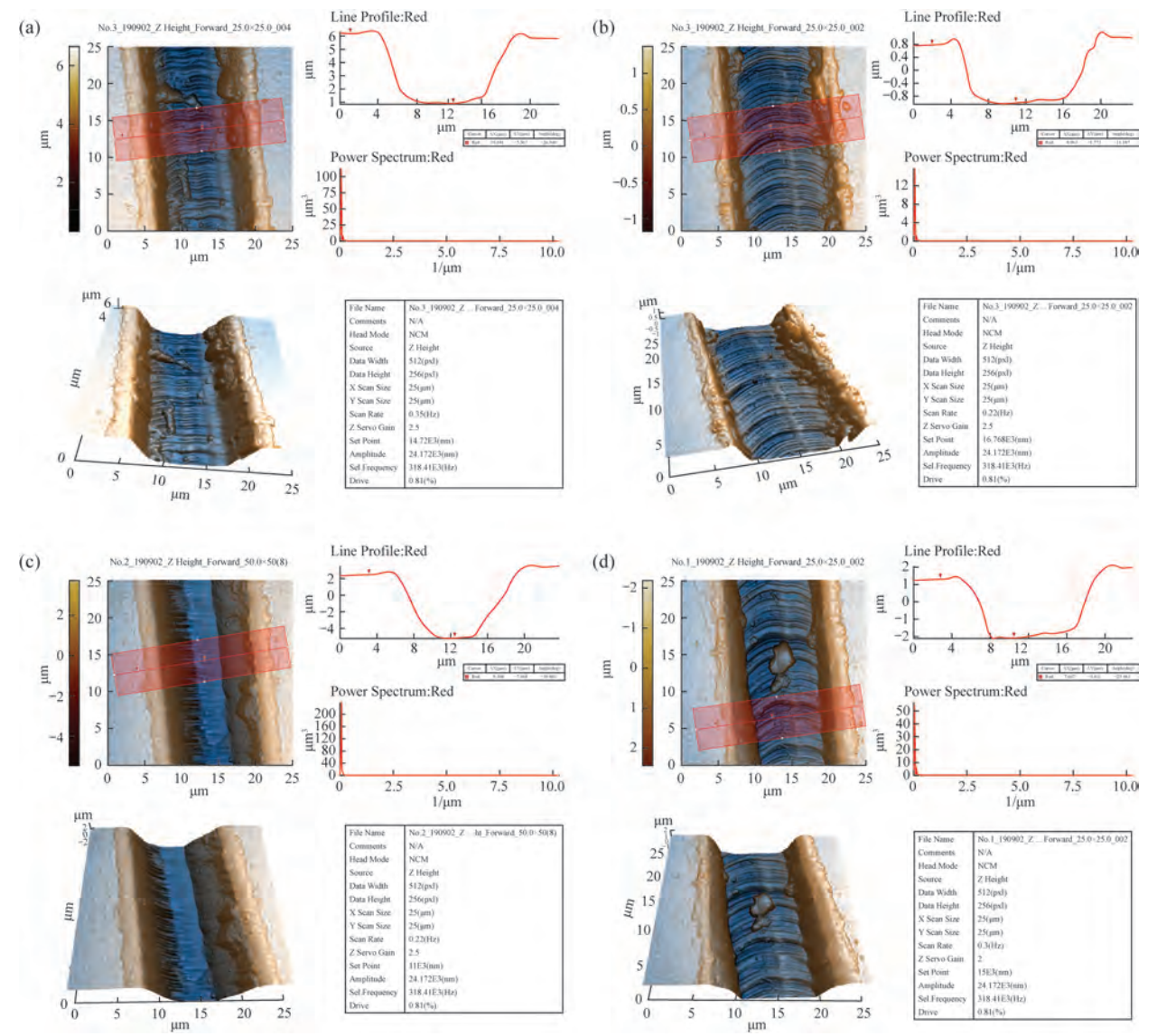
相对于点剥蚀分析,线扫描剥蚀过程中信号衰减和元素分馏程度及影响都较小,同时线扫描分析可以有效降低激光束斑直径^[28]。线扫描分析时样品的损耗不仅与束斑尺寸有关,还与激光能量、频率以及移动速率等参数有关,玻璃材料点剥蚀研究已发现剥蚀量会随着束斑或能量的增大而增加。而对于激光频率和移动速度的影响,本次实验通过对 NIST610 分别采用相同束斑和能量,不同的激光频率(5Hz、10Hz)和移动速度(1 $\mu\text{m}/\text{s}$ 、3 $\mu\text{m}/\text{s}$)进行线扫描,并采用原子力显微镜(AFM)分析剥蚀坑的形貌,实验结果见图3。从实验数据可知,不同频率和移动速度条件下 NIST610 剥蚀深度明显不同:5Hz、1 $\mu\text{m}/\text{s}$ 条件下深度约为 5.4 μm (图3a);5Hz、3 $\mu\text{m}/\text{s}$ 条件下深度约为 1.8 μm (图3b);10Hz、1 $\mu\text{m}/\text{s}$ 条件下深度 > 7.6 μm (图3c);10Hz、3 $\mu\text{m}/\text{s}$ 条件下深度约为 3.4 μm (图3d)。实验结果表明线扫描的剥蚀损耗会随着剥蚀频率的增大或移动速度的降低而增加,而采用较低的剥蚀频率和较快的移动速度能够减少对样品的损耗,但由于剥蚀量的减少也可能会影响分析的准确性(特别当采用较小束斑分析)。不同频率和移动速度下剥蚀坑底的形貌存在一定的差别,本次剥蚀坑底部的总体平整变化都在 0.2 μm 左右,而当剥蚀频率较低或移动速度较快时,坑局部的平整变化会明显增大。分析时综合实验条件和研究需要,选择合适的束斑大小、移动速度和频率,有

助于减少对样品的损耗。

2.3 定量校正策略

古代玻璃材料中 Fe 的价态对判定古代玻璃制品中铁的来源和作用影响相对较小,如原料中 Fe 的存在形式是杂质(约 1%)还是着色剂(约 3% ~ 5%),而古代玻璃材料的制作工艺通常为氧化条件,因而 Fe 以 Fe^{3+} 形式为主,但研究时会根据样品的颜色判断工艺条件及 Fe 价态,如 Fe_2O_3 通常作为原料杂质引入玻璃中使其呈淡绿色,而还原条件下的 Fe 会产生特殊的颜色^[29]。

由于当前古代玻璃 LA-ICP-MS 常用标准物质各有不足,因此有些研究采用多外标法分析古代玻璃元素含量,即以康宁标准系列(Corning A ~ D)和 NIST(61X)玻璃系列相结合的方式校正计算,从而弥补标准的不足并提高分析的准确性,但不同标准的基体差异、标准中元素的分布不均,以及校正计算的方法都会对准确性产生影响,之前有研究就发现由此会明显影响分析结果^[3,11,18,30]。选择合适的校正计算方法,并且计算时选用恰当的标准有助于提高分析的准确性。Dussubieux 等^[3]根据标准类型和元素含量及均匀性,计算时选取对应的标准和元素,能够准确测定古代玻璃中的元素含量,但也会增加测试和数据处理的工作量,同时目前康宁标准的获取也会影响其使用。采用更为普及的标准和准确的校正计算策略,不仅能够提高该技术的分析效率,而且有助于数据的比对以及该方法更为广泛地开展和应用。结合上述讨论,本次研究采用玻璃标准 NIST610 为标准结合基体归一化法的校正策略,采用点剥蚀测定康宁标准 A ~ D 中的元素含量,以探讨该策略的准确性。



a—5Hz,1 $\mu\text{m/s}$; b—5Hz,3 $\mu\text{m/s}$; c—10Hz,1 $\mu\text{m/s}$; d—10Hz,3 $\mu\text{m/s}$ 。
图3 不同剥蚀条件下NIST610线扫描形貌图
Fig.3 Morphologies of NIST610 pits with different ablation conditions

本次实验结果见表2、表3。表2所列 为康宁标准 A~D 中主要元素的测定值及推荐值。本次实验结果康宁标准(A~D)中 Si、Al、Mg、Na、Ca、Cu、Ba、Ti 以及康宁标准 C 中 Pb、Ba 的相对误差[相对误差=(测试值-推荐值)/推荐值 $\times$ 100%]基本都在 5%,而 A 和 C 中 Mn,B 中 Ti,D 中的 Na 相对误差较大,这与 Wagner 等^[11]的测定结果相似,Fe 在 C 和 D 中差异比 A 和 B 大,其原因还有待进一步研究;K 在本次分析中的相对误差为 5%~8%,而 P 在 B 和 D 中的相对误差较小,其在 A 和 C 中的相对误差较大,这可能与其分布以及含量有关,总体上这些元素测定结果的相对误差较小,也可能与仪器和实验条件以及标准推荐值有关。本次实验其他元素

的相对误差基本都在 15% 以内,除了个别元素如康宁标准 A~D 中 Cr,B 中 Pb,C 中 Zn、Bi,D 中 Zr;而之前有研究也表明这些元素值存在不确定度较大,可能与该元素样品中的分布不均以及标准有关^[3,11,18,23-24,30]。康宁标准中微量元素没有推荐值,实验的康宁标准 A~D 中部分微量元素的参考值和测定值见表 3,与一些研究的测定值相近^[18,23]。本次实验没有测定 Cl 和 Sb 含量,而这两个元素是古代玻璃中常见成分,这也可能影响了本次实验结果的准确性。

综上所述,采用玻璃标准 NIST610 为外标结合归一法,能够准确反映不同类型古代玻璃材料中成分组成,适用于古代玻璃材料的成分分析。

表2 康宁标准 A、B、C、D 中主次量元素分析结果

Table 2 Analytical results of major and minor element compositions in Corning reference glass A, B, C and D

元素	A			B			C			D		
	推荐值	5 次测定	RSD	推荐值	5 次测定	RSD	推荐值	5 次测定	RSD	推荐值	5 次测定	RSD
	(%)	平均值(%)	(%)	(%)	平均值(%)	(%)	(%)	平均值(%)	(%)	(%)	平均值(%)	(%)
SiO ₂	66.56	68.28	0.6	61.55	62.48	0.1	34.87	34.39	1.0	55.24	55.90	0.7
Na ₂ O	14.30	14.27	1.7	17.00	16.99	0.6	1.07	1.08	1.3	1.20	1.32	2.4
MgO	2.66	2.56	0.9	1.03	0.99	0.6	2.76	2.62	1.1	3.94	3.92	2.1
Al ₂ O ₃	1.00	0.99	1.3	4.36	4.41	0.7	0.87	0.86	1.4	5.30	5.07	1.0
P ₂ O ₅	0.130	0.113	2.0	0.82	0.79	1.1	0.14	0.10	1.5	3.93	3.83	1.7
K ₂ O	2.87	3.09	1.0	1.00	1.07	0.4	2.84	2.97	1.9	11.30	12.0	1.4
CaO	5.03	5.13	1.5	8.56	8.75	1.1	5.07	5.26	1.2	14.80	15.12	1.5
MnO	1.00	1.11	2.5	0.25	0.26	1.4	0.0011	0.0016	2.1	0.55	0.58	0.6
Fe ₂ O ₃	1.09	1.08	1.9	0.34	0.33	2.2	0.34	0.30	1.4	0.52	0.49	0.6
BaO	0.460	0.489	3.3	0.077	0.078	2.0	11.40	11.19	1.2	0.29	0.30	2.7
PbO	0.073	0.075	2.5	0.61	0.476	2.5	36.70	35.66	1.1	0.24	0.23	1.0
TiO ₂	0.79	0.79	1.1	0.089	0.102	1.5	0.79	0.76	1.4	0.38	0.36	1.6
CuO	1.17	1.23	2.0	2.66	2.74	2.2	1.13	1.19	2.7	0.38	0.37	2.4
CoO	0.170	0.173	1.6	0.046	0.044	0.1	0.180	0.173	3.0	0.023	0.018	2.6
B ₂ O ₃	0.20	0.21	2.4	0.035	0.032	1.7	0.20	0.19	3.8	0.10	0.11	2.6
Li ₂ O	0.01	0.011	5.7	0.003	0.0025	4.2	0.01	0.009	4.6	0.005	0.006	4.2
V ₂ O ₅	0.006	0.007	1.5	0.034	0.034	1.4	0.006	0.007	1.2	0.015	0.017	1.5
Cr ₂ O ₃	0.003	0.004	3.8	0.0096	0.01	3.0	0.0023	0.0035	3.5	0.003	0.004	4.9
NiO	0.02	0.025	2.4	0.100	0.097	1.6	0.020	0.020	0.6	0.050	0.050	2.3
ZnO	0.044	0.050	2.9	0.190	0.204	2.7	0.052	0.069	0.9	0.10	0.10	2.1
Rb ₂ O	0.010	0.010	3.9	0.001	0.0011	1.5	0.010	0.009	0.4	0.005	0.0046	1.8
SrO	0.10	0.110	3.9	0.019	0.018	1.0	0.29	0.30	0.7	0.057	0.059	2.1
ZrO ₂	0.005	0.005	4.6	0.025	0.022	1.5	0.005	0.005	1.6	0.013	0.010	2.4
SnO ₂	0.19	0.180	3.7	0.024	0.024	1.8	0.190	0.181	0.4	0.10	0.09	3.1
Bi ₂ O ₃	0.001	0.001	1.6	0.004	0.004	2.8	0.004	0.005	1.2	0.001	0.001	2.1

注：推荐值来自文献[11]。

表3 康宁标准 A、B、C、D 中微量元素分析结果

Table 3 Analytical results of trace element compositions in Corning reference glass A, B, C and D

元素	A			B			C			D		
	参考值	5 次测定	相对	参考值	5 次测定	相对	参考值	5 次测定	相对	参考值	5 次测定	相对
	(μg/g)	平均值(μg/g)	偏差	(μg/g)	平均值(μg/g)	偏差	(μg/g)	平均值(μg/g)	偏差	(μg/g)	平均值(μg/g)	偏差
Y	0.365	0.705	0.037	0.474	0.443	0.020	4.284	8.766	0.095	0.370	0.504	0.012
Cs	0.255	0.240	0.011	0.061	0.057	0.008	0.368	0.256	0.002	0.14	0.13	0.017
Ce	0.236	0.246	0.015	0.164	0.169	0.005	0.046	0.273	0.005	0.256	0.261	0.011
Hf	0.949	0.986	0.061	4.152	3.989	0.185	1.677	0.916	0.026	2.115	1.854	0.101
Ta	0.124	0.116	0.010	0.089	0.084	0.011	0.120	0.095	0.002	0.231	0.192	0.014
Th	0.288	0.273	0.009	0.805	0.776	0.020	0.204	0.183	0.001	0.648	0.555	0.017
U	0.182	0.159	0.010	0.226	0.223	0.010	0.079	0.070	0.004	0.160	0.155	0.014

注：参考值来自文献[23]。

3 实际样品分析和产源研究

本次研究对出土样品进行了分析和产源研究，根据前文所述的实验方法测定了这些样品中主次及微量元素含量，实验结果见表4。稀土元素通过与球粒陨石值标准化后，绘制成稀土元素配分模式图

(图4)。LA – ICP – MS 分析结果中的主量元素含量与能谱分析以及之前同批样品的探针分析结果相近，而其他元素含量从几百 μg/g 到几百 ng/g，表明该方法能够反映样品中不同元素含量。

在以往资料中，成都平原所见的费昂斯并不多

表 4 古代玻璃材质样品 LA - ICP - MS 分析结果

Table 4 Analytical results of elements in archaeological glass by LA - ICP - MS

元素	含量 单位	样品 1 测定值	样品 2 测定值	元素	含量 单位	样品 1 测定值	样品 2 测定值
Na ₂ O	%	0.91	1.84	Sr	μg/g	310	251
MgO	%	0.94	0.87	Mo	μg/g	8.51	4.91
Al ₂ O ₃	%	3.01	3.08	Sn	μg/g	265	97
SiO ₂	%	73	71	Ba	μg/g	1920	1073
P ₂ O ₅	%	0.45	0.50	La	μg/g	15.9	14.4
K ₂ O	%	12.15	12.95	Ce	μg/g	28	25
CaO	%	4.90	5.54	Pr	μg/g	3.09	2.79
TiO ₂	%	0.22	0.23	Nd	μg/g	12.7	11.2
MnO	%	0.11	0.15	Sm	μg/g	2.40	2.00
Fe ₂ O ₃	%	1.43	1.27	Eu	μg/g	0.55	0.43
Pb	μg/g	163	71	Gd	μg/g	2.25	1.93
Li	μg/g	39	61	Tb	μg/g	0.33	0.29
B	μg/g	17	28	Dy	μg/g	2.15	1.71
V	μg/g	508	284	Ho	μg/g	0.49	0.40
Cr	μg/g	49	32	Er	μg/g	1.42	1.12
Co	μg/g	6.56	6.27	Tm	μg/g	0.20	0.17
Ni	μg/g	49	47	Yb	μg/g	1.43	1.10
Cu	μg/g	14981	18650	Lu	μg/g	0.22	0.19
Zn	μg/g	482	321	Hf	μg/g	1.96	1.82
Rb	μg/g	128	147	Th	μg/g	3.61	3.25
Y	μg/g	17.6	13.1	U	μg/g	8.43	3.95
Zr	μg/g	80	69				

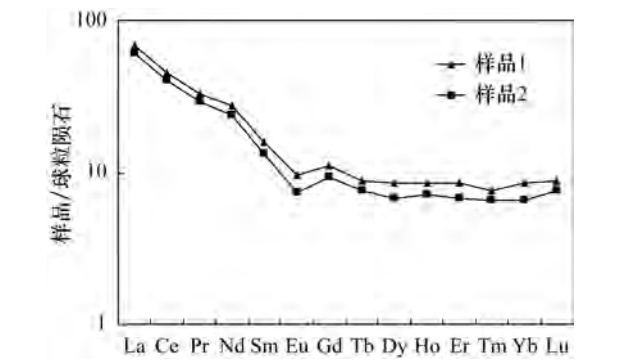


图 4 样品中稀土元素配分模式图

Fig. 4 Rare earth elements results of vitreous material samples

见,而本次战国墓地出土的样品,表明成都平原不止一处出土费昂斯珠饰,且多集中于战国中、晚期,具有高钾(>10%)、高钙(5%)、低镁(~1%)和含磷(~0.5%)的特征,与春秋战国时期甘宁地区盛行的同类珠饰非常接近^[31]。玻璃与费昂斯材料制作中所使用的助熔剂可分矿物性、植物性及混合碱三类,根据钠钾比值,以上费昂斯均可判定为植物性高钾费昂斯^[32-33]。样品的痕量和稀土元素含量以及配分模式亦接近,这些元素或极耐高温或极耐腐蚀,

性能稳定,经高温烧制后仍能保留原料带入的初始信息,因此有很大把握认为它们使用了相同的原料,再因费昂斯不可重熔再造,故可进一步确定它们具有相同的产地来源。根据递减原则,贸易品的数量随距离的增加而减少,本研究认为此类成分独特的费昂斯在战国时期的主要制作地点很可能就在陕甘宁一带^[34]。古蜀文明作为中华文明的重要组成部分,与黄河流域、长江中下游地区文明紧密联系,在中华文明乃至世界文明发展史上占有重要地位,本研究为古蜀文明与我国其他区域古文明的关系提供了新的材料。

考古学理论发展至今,对贸易和交换的研究早已摆脱了单纯建立贸易网络的简单模式,而是希望通过将消费行为嵌入具体的社会情境中从而探讨不同人群如何借助外来物品构建自我身份认同^[35]。对物质文化的研究仍需借助科技手段厘清不同时期、不同器物的来源与比例关系,以此分辨不同文化特征的组合规律及其背后的意图。如前所述,LA - ICP - MS 在判别和区分人工制品的产源问题上具有特点和优势,必将推动这方面研究的不断深入。然而,应用 LA - ICP - MS 对玻璃材料及其他人工制品的研究虽已取得较大进展,但在一些问题上仍处于探索阶段,其主要的研究瓶颈之一在于现已确定的指纹特征尚属有限且多为主量元素,而其他元素是否能反映特定的原料地域特征并可作为指纹特征,是一个非常值得继续深入探讨的方向,将来的工作中如能积累更多样本信息,相信可对精确溯源提供帮助。

4 结论

本次实验对 LA - ICP - MS 古代玻璃元素定量分析中的影响因素研究认为:玻璃标准 NIST610 和康宁古代玻璃标准之间基体差异影响在 193nm 激光下较小,采用玻璃标准 NIST610 为标准结合基体归一化法的校正策略能够准确反映不同类型古代玻璃材料中的成分组成;而不同剥蚀模式下合适的实验参数,将有助于不同研究的需要。本次研究同时对出土样品进行了分析,为该制品的产源研究提供了数据支持。

结合目前的研究现状,今后将对以下两个方面开展更深入的工作:一方面,康宁古代玻璃标准系列作为古代玻璃研究中常用的标准之一,其元素推荐值仍有待研究和完善,特别是该系列中推荐元素均匀性以及微量元素含量的研究,而这些将有助于提

高实验方法和测试数据的准确性。另一方面开展不同基体中元素干扰和校正的研究,从而能更准确地反映原料特征,并对溯源提供帮助。

致谢: 成都文物考古研究院颜劲松院长和肖麟主任、北京联合大学应用文理学院林怡娴博士、法国国家科学院奥尔良中心 Bernard Gratuze 博士为本研究提供了指导和帮助,在此一并表示感谢。

5 参考文献

- [1] (英)科林·伦福儒,保罗·巴恩著.陈淳,译.考古学理论、方法与实践[M].上海:上海古籍出版社,2015. Renfrew C, Bahn P G (Editor). Chen C (Translator). Archaeology: Theories, methods and practice [M]. Shanghai:Shanghai Classics Publishing House,2015.
- [2] Rehren T, Freestone I C. Ancient glass: From kaleidoscope to crystal ball [J]. Journal of Archaeological Science, 2015, 56: 233 – 241.
- [3] Dussubieux L, Golitko M, Gratuze B. Recent advances in laser ablation ICP – MS for archaeology [M]. Heidelberg: Springer, 2016: 137 – 211.
- [4] Humphry D. Some experiments and observations on the colours used in painting by the ancients [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society, 1815, 105(1): 97 – 124.
- [5] Seligman C G, Beck H C. Far eastern glass; Some western origins [J]. The Bulletin of the Museum of Far Eastern Antiquities, 1938(10): 1 – 64.
- [6] Gratuze B, Giovagnoli A, Barrandon J N, et al. Apport de la méthode ICP – MS couplée à l’ablation laser pour la caractérisation des archéomatériaux [J]. Revue d’Archéométrie, 1993 (17): 89 – 104.
- [7] Lin J, Liu Y, Yang Y, et al. Calibration and correction of LA – ICP – MS and LA – MC – ICP – MS analyses for element contents and isotopic ratios [J]. Solid Earth Sciences, 2016, 1(1): 5 – 27.
- [8] 刘勇胜, 胡兆初, 李明, 等. LA – ICP – MS 在地质样品元素分析中的应用 [J]. 科学通报, 2013, 58(36): 3753 – 3769.
Liu Y S, Hu Z C, Li M, et al. Applications of LA – ICP – MS in the elemental analyses of geological samples [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(32): 3863 – 3878.
- [9] Li Z, Hu Z C, Liu Y S, et al. Accurate determination of elements in silicate glass by nanosecond and femtosecond laser ablation ICP – MS at high spatial resolution [J]. Chemical Geology, 2015, 400: 11 – 23.
- [10] Guillon M, Horn I, Günther D. A comparison of 266nm, 213nm and 193nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP – MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18: 1224 – 1230.
- [11] Wagner B, Nowak A, Bulska E, et al. Critical assessment of the elemental composition of Corning archeological reference glasses by LA – ICP – MS [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 402: 1667 – 1677.
- [12] 王辉, 汪方跃, 关炳庭, 等. 激光能量密度对 LA – ICP – MS 分析数据质量的影响研究 [J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 609 – 619.
Wang H, Wang F Y, Guan B T, et al. Effect of laser energy density on data quality during LA – ICP – MS measurement [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 609 – 619.
- [13] 吴石头, 许春雪, Klaus S, 等. 193nm ArF 准分子激光系统对 LA – ICP – MS 分析中不同基体的剥蚀行为和剥蚀速率探究 [J]. 岩矿测试, 2017, 36(5): 451 – 459.
Wu S T, Xu C X, Klaus S, et al. Study on ablation behaviors and ablation rates of a 193nm ArF excimer laser system for selected substrates in LA – ICP – MS analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(5): 451 – 459.
- [14] 吴石头, 王亚平, 许春雪. 激光剥蚀 – 电感耦合等离子体质谱: 双外标结合基体归一定量校准策略 [J]. 岩矿测试, 2017, 45(7): 965 – 972.
Wu S T, Wang Y P, Xu C X. Laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometer: A quantification strategy based on two reference materials and bulk normalization as 100% (wt) [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 45(7): 965 – 972.
- [15] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA – ICPMS without applying an internal standard [J]. Chemical Geology, 2008, 257(1 – 2): 34 – 43.
- [16] Luo Y, Gao S, Longerich H P, et al. The uncertainty budget of the multi – element analysis of glasses using LA – ICP – MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2007, 22: 122 – 130.
- [17] Rehren T, Connolly P, Schibille N, et al. Changes in glass consumption in Pergamon (Turkey) from Hellenistic to Late Byzantine and Islamic times [J]. Journal of Archaeological Science, 2015, 55: 266 – 279.
- [18] Bertini M, Izmer A, Vanhaecke F, et al. Critical evaluation of quantitative methods for the multi – elemental analysis of ancient glasses using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J].

- Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28: 77-91.
- [19] Miliszkiewicz N, Walas S, Tobiasz A. Current approaches to calibration of LA-ICP-MS analysis[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(2): 327-338.
- [20] 袁继海,詹秀春,孙冬阳,等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析硅酸盐矿物基体效应的研究[J]. 分析化学, 2011, 39(10): 1582-1588.
- Yuan J H, Zhan X C, Sun D Y, et al. Investigation on matrix effects in silicate minerals by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(10): 1582-1588.
- [21] Jochum K P, Nohl U, Herwig K, et al. GeoReM: A new geochemical database for reference materials and isotopic standards [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2005, 29(3): 333-338.
- [22] 斯琴毕力格,李青会,干福熹. 激光剥蚀-电感耦合等离子体原子发射光谱/质谱法分析中国古代钾玻璃组分[J]. 分析化学, 2013, 41(9): 1328-1333.
- Siqin B L G, Li Q H, Gan F X. Analysis of ancient Chinese potash glass by laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry/mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(9): 1328-1333.
- [23] Vicenzi E P, Eggins S, Logan A, et al. Microbeam characterization of Corning archeological reference glasses; New additions to the Smithsonian microbeam standard collection [J]. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2002, 107: 719-727.
- [24] Shortland A, Rogers N, Eremin K. Trace element discrimination between Egyptian and Mesopotamian Late Bronze Age glasses [J]. Journal of Archaeological Science, 2007, 34: 781-789.
- [25] Longerich H P, Jackson S E, Günther D. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1996, 11: 899-904.
- [26] Horn I, Guillon M, Günther D. Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles—Implications for LA-ICP-MS [J]. Applied Surface Science, 2001, 182(1-2): 91-102.
- [27] Fryer B J, Jackson S E, Longerich H P. The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma-mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the Earth sciences [J]. Canadian Mineralogist, 1995, 33: 303-312.
- [28] 赵令浩,孙冬阳,胡明月,等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱小激光斑束线扫描定量分析技术[J]. 分析化学, 2018, 46(6): 931-937.
- Zhao L H, Sun D Y, Hu M Y, et al. Line scanning quantitative analysis by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry with small laser beam [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(6): 931-937.
- [29] Pollard A M, Heron C. Archaeological chemistry [M]. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996: 172.
- [30] Evans D, Müller W. Automated extraction of a five-year LA-ICP-MS trace element data set of ten common glass and carbonate reference materials; Long-term data quality, optimisation and laser cell homogeneity [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2018, 42(2): 159-188.
- [31] 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 Y X, Rehren T. A string of faience beads in the museum of Liangshan Yi autonomous prefecture [J]. Sichuan Cultural Relics, 2017(6): 60-71.
- [32] Tite M, Shortland A J. Production technology of faience and related early vitreous materials [M]. Oxford School of Archaeology, 2008: 38-42.
- [33] Turner W S. Studies in ancient glass and glassmaking processes. Part V. Raw materials and melting processes [J]. Journal of Society of Glass Technology, 1956(40): 277-300.
- [34] 宁夏考古所,彭阳县文物管理所. 王大户与九龙山——北方青铜文化墓地[M]. 北京: 文物出版社, 2016: 703-736.
- Ningxia Institute of Archaeology, Pengyang County Heritage Management Institute. Excavation report on Wangdahu and Jiulongshan [M]. Beijing: Cultural Relics Press, 2016: 703-736.
- [35] Mullins P R. The archaeology of consumption [J]. Annual Review of Anthropology, 2011(40): 133-144.

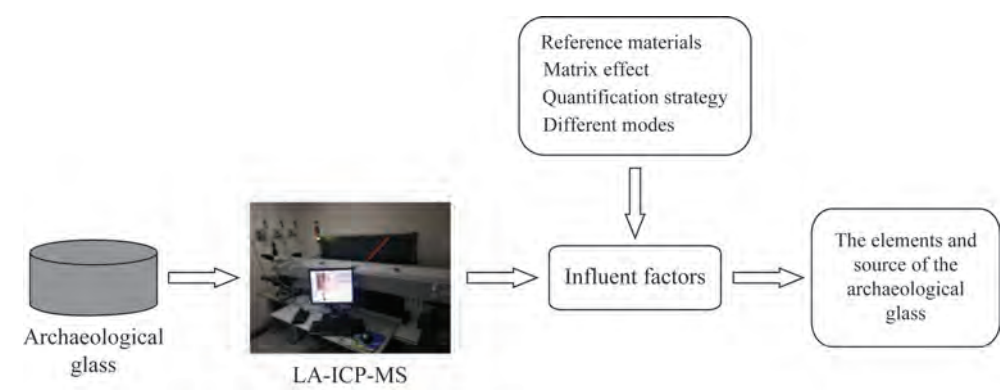
Application of LA – ICP – MS in the Analysis of Archaeological Glass and Source Discrimination

HU Zhi – zhong¹, LI Pei², JIANG Lu – man², WANG Tong – yang², DU Gu¹, YANG Bo^{1*}

(1. Chengdu Center of China Geological Survey, Chengdu 610081, China;
2. Chengdu Institute of Cultural Relics and Archaeology, Chengdu 610072, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Influencing factors in the analysis of archaeological glass by LA – ICP – MS were studied.
- (2) Different ablation modes by LA – ICP – MS were investigated.
- (3) The element composition of the archaeological glass and their sources were studied.



ABSTRACT

BACKGROUND: Quantitative analysis of ancient glass and vitreous materials has important significance for studying its production time, origin, source of raw materials and production process. Compared with traditional analysis methods (eg. EMPA, EDX – SEM), LA – ICP – MS can be used to analyze the primary, minor and trace elements in samples quickly and accurately.

OBJECTIVES: To investigate the composition of archaeological glass and discriminate its sources.

METHODS: The element concentration in ancient glass and vitreous materials were determined by LA – ICP – MS. The surface morphologies of pits in glasses were displayed by AFM.

RESULTS: The matrix effect among NIST610 and Corning A – D was insignificant under 193nm laser system and this experimental condition. A quantification strategy based on NIST610 and normalization to 100% (*w/w*) was suitable for analyzing Corning A – D and ancient glass samples. Study on different ablation modes in the experiment is helpful for the establishment of different experimental conditions to meet the requirement of different studies.

CONCLUSIONS: Unearthed samples were analyzed, which provided data support for the source of the product.

KEY WORDS: ancient glass and vitreous materials; LA – ICP – MS; reference materials; matrix effect; quantification strategy