

การศึกษาลูกปัดโบราณจากแหล่งโบราณคดีภาคใต้และ
ภาคตะวันออกของประเทศไทย
PRELIMINARY STUDY OF ANCIENT BEADS FROM
SOUTHERN AND EASTERN ARCHAEOLOGICAL SITES
OF THAILAND



สหกิจศึกษานี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2559

การศึกษาลูกปัดโบราณจากแหล่งโบราณคดีภาคใต้และ
ภาคตะวันออกของประเทศไทย

PRELIMINARY STUDY OF ANCIENT BEADS FROM
SOUTHERN AND EASTERN ARCHAEOLOGICAL SITES
OF THAILAND



เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 149493
ปี เดือน ปี. 8 อี.ค. 2561

b. 12884303

สหกิจศึกษานี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิลิกส์ประยุกต์)
ภาควิชาฟิลิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PRELIMINARY STUDY OF ANCIENT BEADS FROM
SOUTHERN AND EASTERN ARCHAEOLOGICAL SITES
OF THAILAND



COOPERATIVE EDUCATION SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (APPLIED PHYSICS)
DEPARTMENT OF PHYSICS, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการสหกิจศึกษา การศึกษาลูกปัดโบราณจากแหล่งโบราณคดีภาคใต้และภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทย

Preliminary Study of Ancient Beads from Southern and Eastern Archaeological Sites of Thailand

ชื่อนักศึกษา นางสาวบัณฑิตา ชัยวงษ์ รหัสนักศึกษา 56051162

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต







ภาควิชา ฟิสิกส์ประยุกต์

ปีการศึกษา 2559

อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.สาหร่าย เล็กชะอุ่ม

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.ศศิพันธุ์ คณะวีรรัตน์

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล) อนุมัติให้สหกิจศึกษานี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์) ประจำปีการศึกษา 2559

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร.วิฑูรย์ ยินดีสุข ประธานกรรมการ	
ดร.รพพน พิชา กรรมการ	
นายเจตรจันทร์ จันทร์นัย กรรมการ	
ผศ.ดร.กฤษกร ไส้เจริญรัตน์ กรรมการ	
รศ.สาหร่าย เล็กชะอุ่ม กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	
ดร.ศศิพันธุ์ คณะวีรรัตน์ กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อสหกิจศึกษา	การศึกษาลูกปัดโบราณจากแหล่งโบราณคดีภาคใต้และภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทย
ชื่อนักศึกษา	นางสาวบัณฑิตา ชัยวงษ์ รหัสนักศึกษา 56051162
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต
ภาควิชา	ฟิสิกส์ประยุกต์
คณะ	วิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
ปีการศึกษา	2559
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.สาหร่าย เล็กชะอุ่ม
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร.ศศิพันธุ์ คะวีรัตน์

บทคัดย่อ

ปัจจุบันการศึกษาวิเคราะห์โบราณวัตถุโดยใช้เทคนิคทางนิวเคลียร์ในประเทศไทยนั้น ยังไม่เป็นที่แพร่หลาย งานวิจัยนี้เน้นการศึกษาวิเคราะห์ลูกปัดโบราณ โดยใช้เทคนิคการวาวรังสีเอกซ์ (XRF) ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถตรวจสอบหาธาตุองค์ประกอบของตัวอย่างโดยไม่ทำลายที่ได้ผลวิเคราะห์ที่น่าเชื่อถือและรวดเร็ว ร่วมกับเลนส์กำลังขยายสูง และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาวิจัยนี้ประกอบด้วย ลูกปัดหิน ลูกปัดแก้ว จากแหล่งโบราณคดี 3 แหล่ง คือ คลองท่อม คูลำพัน และบ้านเชียง เปรียบเทียบร่วมกับ ลูกปัดจากสาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์

ผลจากการศึกษาในเบื้องต้น สามารถบ่งชี้ลักษณะเฉพาะของลูกปัดจากแหล่งโบราณคดีแต่ละพื้นที่ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการเปรียบเทียบกับลูกปัดโบราณที่ไม่ทราบแหล่งที่มา อีกทั้งยังเป็นแนวทางในการตรวจสอบลูกปัดแก้วและลูกปัดหิน รวมทั้งตรวจพิสูจน์ลูกปัดโบราณและลูกปัดเลียนแบบได้ งานวิจัยนี้สามารถต่อยอดเพื่อให้เกิดประโยชน์ต่อการศึกษาวิจัยทางโบราณคดีและประเทศชาติต่อไปในอนาคต

คำสำคัญ ลูกปัดแก้วโบราณ ลูกปัดหิน ลูกปัดเลียนแบบ การวาวรังสีเอกซ์

Title	Preliminary Study of Ancient Beads from Southern and Eastern Archaeological Sites of Thailand
Students	Miss Buntita Chaiwong Student ID 56051162
Degree	Beachelor of Science (Apply Physics)
Department	Physics
Faculty	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Academic Year	2016
Advisor	Assoc. Prof. Sarai Lekchaum
Co-advisor	Dr.Sasiphan Khaweerat

Abstract

Currently, the study of archaeological objects using nuclear analytical techniques in Thailand is rare. This research focused on the elemental analysis of ancient beads using X-ray fluorescence techniques(XRF) which is a non-destructive technique providing quick and reliable results. The magnifying lens and scanning electron microscope were used to support the data interpretation. The samples composed of stone and glass beads from three archaeological sites; Klongtom, Kulumpan and Ban-Chiang. A few beads from Republic of the Union of Myanmar were combined in the study.

The preliminary results reveal typical characteristics of beads from each archaeological sites which can be used as a database in comparison with unknown source of origin beads. The results allow us to clearly distinguish between stone and glass beads Besides, it will be further applied for bead authentication. Finally, the study will be continued to benefit the archaeological research and the nation in the future.

Keywords : ancient glass beads, stone beads, fake beads, X-ray fluorescence

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จขึ้นมาตามความหวังของผู้เขียนได้ เนื่องมาจากความเมตตากรุณาของอาจารย์ที่ปรึกษาที่มีพระคุณยิ่งของผู้เขียนทั้งสองท่าน ท่านแรก กราบขอบพระคุณ รศ.สาทร่าย เล็กชะอุม ที่กรุณารับเป็นที่ปรึกษาและให้โอกาสแก่ผู้เขียนได้ทำวิจัยฉบับนี้ รวมถึงให้คำปรึกษาเกี่ยวกับแนวคิดในการทำวิจัย อีกท่านกราบขอบพระคุณ ดร.ศศิพันธุ์ คะวีรัตน์ สำหรับความกรุณาตั้งแต่แรกเริ่มเกี่ยวกับแรงบันดาลใจและเจตนารมณ์ของท่าน ที่ผลักดันให้ผู้เขียนเห็นถึงความสำคัญองงานด้านโบราณคดีที่ประยุกต์เข้ากับความรู้ความสามารถทางวิทยาศาสตร์ และทำให้ผู้เขียนรู้สึกภูมิใจเป็นอย่างยิ่งที่ได้ทำวิจัยฉบับนี้ รวมถึงความเมตตาที่กรุณาเสียสละเวลาที่มีค่าให้แก่ผู้เขียน ให้คำปรึกษาและแนวทาง ข้อคิด ตลอดจนแนะนำรูปแบบการเขียน แนะนำเอกสารที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ขอกราบขอบพระคุณดร.วิฑูรย์ ยินดีสุข และ ดร.รพชน พิชา ที่กรุณารับเป็นประธานกรรมการสอบงานวิจัย ตลอดถึงความเมตตาและการดูแลจากอาจารย์เป็นอย่างดียิ่ง กราบขอบพระคุณนายเจตจันทร์ จันทร์นุ้ย และ ดร.กฤษกร โฉ่เจริญรัตน์ ที่กรุณารับเป็นกรรมการสอบวิจัย ให้ข้อคิดและคำแนะนำแก่ผู้เขียน

ขอบพระคุณ พี่ไป๋ พิมพชนก พงษ์เกษตรกรรม ที่ให้ความรู้คำแนะนำด้านโบราณคดีรวมถึงแนะนำเอกสารที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิจัย ขอบพระคุณพี่เอง ธวัลรัตน์ ชัยนราพิพัฒน์ ที่กรุณานำตัวอย่างชิ้นงานโบราณคดีมากมายมาให้ ทำให้งานวิจัยผ่านลุล่วงไปด้วยดี ตลอดจนพี่ ๆ จากสำนักโบราณคดี ที่ให้โอกาสแก่ผู้เขียนได้สัมผัสและเรียนรู้งานด้านโบราณคดีอย่างเป็นกันเอง แลกเปลี่ยนทัศนคติระหว่างศาสตร์ด้านศิลปะและวิทยาศาสตร์ ที่ถือว่าเป็นประสบการณ์ที่ดีครั้งหนึ่งในชีวิตของผู้เขียน และพี่ ๆ ที่สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ ที่อบอุ่นและน่ารักทำให้มีกำลังใจในการทำงานตลอดมา ขอขอบคุณเพื่อนพี่น้องพี่ ที่คอยอยู่ให้กำลังใจ คำแนะนำ ดีเตือน คอยช่วยเหลือ ทำให้การเรียนตลอดงานวิจัยฉบับนี้ลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และพี่สาวผู้เขียน ที่สนับสนุนในทุก ๆ ทางที่ผู้เขียนเลือกเดินตลอดมา ให้กำลังใจ อ้อมกอด และรอยยิ้ม ในทุกเวลาที่เหนื่อยล้ากับการเรียน การทำงาน การใช้ชีวิตให้ผ่านไปด้วยดีเสมอ ขอกราบพระคุณครูบาอาจารย์ทุกท่านและสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และประสบการณ์มากมายให้แก่ผู้เขียนมาตลอดเวลาการศึกษาจนกระทั่งมีวันนี้

บัณฑิตา ชัยวงษ์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	1
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ลูกปัดแก้วและความเป็นมา	3
2.2 คุณค่าและความสำคัญของลูกปัดโบราณ	4
2.3 ลูกปัดโบราณที่ค้นพบในประเทศไทย	5
2.4 ควนลูกปัด: แหล่งผลิตลูกปัดโบราณที่ใหญ่ที่สุดในประเทศไทย	7
2.5 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับแก้ว	8
2.6 เทคนิคทางด้านวิทยาศาสตร์ที่ใช้	11
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	21
3.1 การวิเคราะห์เอกลักษณ์ของธาตุองค์ประกอบในลูกปัดแก้วสีฟ้า และสีน้ำเงินจากแหล่ง โบราณคดีต่าง ๆ	21
3.2 การวิเคราะห์ความแตกต่างระหว่างลูกปัดแก้วและลูกปัดหิน	23
3.3 การศึกษาความแตกต่างระหว่างลูกปัดแก้วโบราณและลูกปัดแก้วที่ทำขึ้นใหม่	25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	28
4.1 การวิเคราะห์เอกลักษณ์ของธาตองค์ประกอบในลูกปัดแก้วสีฟ้า และสีน้ำเงินจากแหล่ง โบราณคดี	28
4.2 วิเคราะห์ความแตกต่างระหว่างลูกปัดแก้วและลูกปัดหิน	37
4.3 ศึกษาความแตกต่างระหว่างลูกปัดแก้วโบราณและลูกปัดแก้วหลอมใหม่	43
4.4 วิเคราะห์ผลเปรียบเทียบระหว่างเทคนิค PXRF และ SEM-EDS	47
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	51
เอกสารอ้างอิง	53
ภาคผนวก	55



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ขั้นตอนการดำเนินงาน	2
4.1 Color of chemicals	35
4.2 แสดงค่าสัดส่วนของของ Si ในแต่ละกลุ่มตัวอย่าง	44
4.3 แสดงสัดส่วนของ Ca ค่าสูงสุด, ค่าต่ำสุด และค่าเฉลี่ย ในแต่ละกลุ่มตัวอย่าง	45
4.4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ จากเทคนิค SEM-EDS และ PXRF	49



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ตัวอย่างลูกปิดหอยที่ทำเป็นแผ่นกลมบาง ๆ จากแหล่งโบราณคดีโคกพนมดี จังหวัดชลบุรี	5
2.2 ตัวอย่างลูกปิดแก้วสันนิษฐานว่าทำขึ้นเองจากแหล่งโบราณคดีบ้านเชียง จังหวัดอุดรธานี	6
2.3 ตัวอย่างแท่งแก้วมีรูอาจยังไม่ได้นำไปตัดทำลูกปิด ไม่ทราบแหล่งที่พบในประเทศไทย	6
2.4 หลักการของ Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF)	12
2.5 เครื่อง NITON XL3t GOLDD+	12
2.6 จำลองการทำงานของเครื่องมือ	13
2.7 ระบบ XRF สามารถวิเคราะห์ธาตุได้ตั้งแต่ Mg – U	14
2.8 เครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope)	15
2.9 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM	15
2.10 ตัวอย่างอนุภาคนาโนคอลลอยด์ของทองคำที่ได้จากการศึกษาโดยใช้เครื่อง SEM	16
2.11 เครื่อง SEM JEOL มี Filament แบบทั้งสแตน (W) K-Type ทำให้มีกำลังขยาย X15 - X200,000 เท่า	16
2.12 ตัวอย่างภาพแบบ SEI Image และ Latex SEI Image	17
2.13 ตัวอย่างภาพแบบ PbSn BEI COMPO Image 2	17
2.14 ตัวอย่างภาพแบบ PbSn BEI TOPO Image 2	18
2.15 ตัวอย่างภาพแบบ PbSn BEI COMPO +Shadows Image 2 และ PbSn BEI TOPO +Shadows Image 2	18
2.16 เลนส์ถ่ายภาพ CU-Smart Lens	19
2.17 ตัวอย่างภาพถ่ายหนามแผงคอของกิ้งก่าเครา ด้วยกล้องสมาร์ทโฟน กำลังขยายของสมาร์ทเลนส์ 20X [13]	19
2.18 ตัวอย่างภาพถ่าย เส้นผมสตรี ด้วยกล้องสมาร์ทโฟน กำลังขยายของสมาร์ทเลนส์ 40X	20
2.19 ตัวอย่างภาพถ่ายระดับเซลล์จากสไลด์ถาวร ด้วยกล้องสมาร์ทโฟน กำลังขยายของสมาร์ทเลนส์ 50X เทียบเท่ากับกล้องจุลทรรศน์ใช้แสงปกติที่กำลังขยาย 500x ในแบบส่องผ่าน (Transmission Mode) สำหรับกล้องจุลทรรศน์ในค่าแสงปกติ	20
3.1 ตัวอย่างลูกปิดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงิน จากแหล่งโบราณคดี คลองท่อม จังหวัดกระบี่ จำนวน 4 ตัวอย่าง โดยที่ “KT” หมายถึง “คลองท่อม”	21

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.2 ตัวอย่างลูกปัดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงิน จากแหล่งโบราณคดีคูลำพัน จังหวัดปราจีนบุรี จำนวน 10 ตัวอย่าง โดยที่ “KLP” หมายถึง “คูลำพัน”	21
3.3 ตัวอย่างลูกปัดแก้วสีน้ำเงินและสีฟ้า จากแหล่งโบราณคดีบ้านเชียง จังหวัดอุดรธานี จำนวน 2 ตัวอย่าง โดยที่ “BC” หมายถึง “บ้านเชียง”	22
3.4 ตัวอย่างลูกปัดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงิน จากแหล่งโบราณคดี สาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์ จำนวน 2 ตัวอย่าง	22
3.5 ที่ใส่ตัวอย่าง Sample Cup	22
3.6 วางชิ้นงานที่ต้องการวิเคราะห์ลงบน Measurement window ของเครื่องมือ PXRF ที่ติดตั้งได้ฐาน MOBILE TEST STAND	22
3.7 ตัวอย่างเศษแก้วโบราณจากแหล่งโบราณคดีระนอง และ หุ่นตึก	23
3.8 ตัวอย่างลูกปัดแก้วใสโบราณจากแหล่งโบราณคดีคลองท่อมและดงแม่ปางเมือง	24
3.9 ตัวอย่างลูกปัดแก้วใสไม่ทราบแหล่งที่มา 2 ตัวอย่าง (Z1 และ Z2)	24
3.10 ตัวอย่างลูกปัดหินอาเกตจำนวน 5 ตัวอย่าง	24
3.11 ตัวอย่างลูกปัดแก้วโบราณสีฟ้าและสีน้ำเงินบ้านเชียง	25
3.12 ลูกปัดแก้วสีน้ำเงินไม่ทราบแหล่งที่มา	26
3.13 ตัวอย่างลูกปัดแก้วโบราณจากแหล่งโบราณคดีคลองท่อม	26
3.14 ตัวอย่างลูกปัดแก้วที่ทำขึ้นใหม่จากก้อนแก้วโบราณจากคลองท่อม	27
4.1 สเปกตรัมรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากเครื่อง PXRF ค่าพลังงานแสดงถึงธาตุ ที่พบในตัวอย่างของลูกปัดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงินจากแหล่งคลองท่อม จำนวน 4 ตัวอย่าง	28
4.2 สเปกตรัมรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากเครื่อง PXRF ค่าพลังงานแสดงถึงธาตุที่พบในตัวอย่าง ของลูกปัดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงินจากแหล่งโบราณคดี คูลำพัน บ้านเชียง และแหล่ง สาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์ จำนวน 14 ตัวอย่าง	29
4.3 กราฟปริมาณธาตุทั้งหมดในลูกปัด 18 ตัวอย่าง	30
4.4 กราฟแสดงสัดส่วนปริมาณธาตุหลักและธาตุรองที่พบในลูกปัดแก้วโบราณ สีฟ้าและสีน้ำเงินจากแหล่งโบราณคดีต่าง ๆ	31
4.5 แผนที่เมืองโบราณบริเวณอ่าวไทยสมัยทวารวดี (ก่อนสมัยสุโขทัย)	32
4.6 แผนที่อ้างอิง[15] เพิ่มเติมเพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแหล่งโบราณคดี ทั้ง 4 แหล่ง	33
4.7 กราฟแสดงรูปแบบของธาตุองค์ประกอบรอง 10 อันดับ	34

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.8	35
4.9	36
4.10	36
4.11	37
4.12	37
4.13	38
4.14	38
4.15	39
4.16	40
4.17	40
4.18	41
4.19	41
4.20	42
4.21	43
4.22	43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.23 กราฟแสดงการกระจายตัวของปริมาณธาตุที่พบในลูกปัดแก้วที่หลอมใหม่ จากก้อนแก้วโบราณ คลองท่อม	44
4.24 สเปกตรัมลูกปัดแก้วโบราณบ้านเชียง (สีส้ม) และ ลูกปัดแก้วเลียนแบบ (สีฟ้า)	46
4.25 แสดงปริมาณธาตุที่พบในลูกปัดแก้วโบราณสีฟ้าและสีน้ำเงินจากแหล่ง โบราณคดีบ้านเชียงเปรียบเทียบกับลูกปัดแก้วเลียนแบบ	46
4.26 กราฟแสดงสัดส่วนธาตุที่พบในลูกปัดแก้วโบราณสีฟ้าและสีน้ำเงินจากแหล่ง โบราณคดีบ้านเชียงเปรียบเทียบกับลูกปัดเลียนแบบ	47
4.27 ภาพถ่ายจากเทคนิค SEM กำลังขยาย X50 ของตัวอย่าง BG031	48
4.28 ภาพถ่ายจากเทคนิค SEM กำลังขยาย X100 ของตัวอย่าง BG031	48
4.29 กราฟแสดงสัดส่วนปริมาณ % ธาตุในหนึ่งตัวอย่างจากเทคนิค SEM,EDS	49
4.30 กราฟแสดงสัดส่วนปริมาณธาตุบางธาตุจากเทคนิค SEM-EDS	50
4.31 กราฟแสดงสัดส่วนปริมาณธาตุบางธาตุจากเทคนิค PXRF	50

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ลูกปัดแก้วเป็นหนึ่งในสิ่งประดิษฐ์ที่มนุษย์ผลิตขึ้นตั้งแต่ยุคโบราณ ซึ่งประเทศไทยพบลูกปัดแก้วโบราณหลากหลายรูปแบบในแหล่งโบราณคดีทั่วทุกภูมิภาค โดยพบหลักฐานการผลิตแก้วยุคแรกในสมัยก่อนประวัติศาสตร์ตอนปลายหรือยุคโลหะ เมื่อราว 2,500^[1] ปีมาแล้ว ปัจจุบันงานวิจัยทางโบราณคดีในประเทศ ได้มีการประยุกต์เทคนิคทางวิทยาศาสตร์ร่วมด้วย เพื่อช่วยในการตอบข้อสมมติฐานอย่างน่าเชื่อถือมากขึ้น ซึ่งในการศึกษาวิจัยนี้ได้นำเทคนิคต่างๆ ทางด้านวิทยาศาสตร์และวิทยาศาสตร์นิวเคลียร์ ซึ่งประกอบด้วย การวิเคราะห์ธาตุด้วยวิธีการวาวรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence; XRF) ร่วมกับการใช้กล้องกำลังขยายสูงเพื่อวิเคราะห์พื้นผิว และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (SEM-EDS) เพื่อวิเคราะห์เอกลักษณ์สำหรับการจำแนกความแตกต่างของลูกปัดโบราณในแต่ละพื้นที่ และตรวจสอบความแตกต่างของลูกปัดหินกับลูกปัดแก้ว รวมถึง การวิเคราะห์ความแตกต่างของลูกปัดแก้วโบราณกับลูกปัดแก้วใหม่ ที่ปัจจุบันได้มีการผลิตขึ้นมาเลียนแบบเป็นจำนวนมาก ดังนั้นการศึกษาดังกล่าวที่เป็นองค์ประกอบของลูกปัดโบราณ นอกจากเป็นการพิสูจน์ความเก่า-ใหม่ของลูกปัดแล้ว ข้อมูลของลูกปัดโบราณสามารถเชื่อมโยงถึงเรื่องราวในอดีต อาทิ เทคโนโลยีการผลิต วัตถุดิบที่ใช้ และสามารถใช้อธิบายถึงวัฒนธรรม ความเชื่อ และความสัมพันธ์ระหว่างชุมชนในสมัยโบราณได้อีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาธาตุองค์ประกอบลูกปัดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงินจากแหล่งโบราณคดีคูลำพัน จังหวัดปราจีนบุรี และ แหล่งโบราณคดีคลองท่อม จังหวัดกระบี่ เปรียบเทียบกับ ลูกปัดแก้วจากแหล่งโบราณคดีบ้านเชียง และ ลูกปัดแก้วโบราณจากจากสาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์ เพื่อเป็นแนวทางในการสร้างฐานข้อมูลลูกปัดโบราณ
2. ศึกษาความแตกต่างระหว่างลูกปัดแก้วกับลูกปัดหิน
3. ศึกษาความแตกต่างระหว่างลูกปัดแก้วโบราณกับลูกปัดแก้วใหม่ที่หลอมจากก้อนแก้วโบราณ

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาวิเคราะห์ลูกปัดแก้วโบราณจากแหล่งโบราณคดี คลองท่อม, คูลำพัน, บ้านเชียงและจากสาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน

โครงการมีระยะเวลาในการจัดทำรวมทั้งสิ้น 7 เดือน โดยเริ่มตั้งแต่วันที่ 1 กันยายน พ.ศ. 2559 ถึง วันที่ 31 มีนาคม พ.ศ. 2560 ซึ่งมีแผนดำเนินงานแบ่งเป็นขั้นตอนต่าง ๆ ดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ขั้นตอนการดำเนินงาน

ขั้นตอนการดำเนินงาน	ระยะเวลา						
	ก.ย. 2559 – มี.ค. 2560						
	ก.ย. 2559	ต.ค. 2559	พ.ย. 2559	ธ.ค. 2559	ม.ค. 2560	ก.พ. 2560	มี.ค. 2560
1. เก็บข้อมูลลูกปิดชุดที่ 1 (แหล่งคลองท่อม)							
2. เก็บข้อมูลลูกปิดชุดที่ 2 (แหล่งดงแม่นางเมือง)							
3. เก็บข้อมูลลูกปิดชุดที่ 3 (ลูกปิดหินและอื่นๆ)							
4. เก็บข้อมูลลูกปิดชุดที่ 4 (แหล่งคูลำพัน)							
5. วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้ จากเครื่อง PXRF							
6. วิเคราะห์ข้อมูลโดย เทคนิค SEM							
7. สรุปผลการวิจัยและ ข้อเสนอแนะ							

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ข้อมูลและเอกลักษณ์ของลูกปิดโบราณจากแหล่งโบราณคดีต่าง ๆ
2. สามารถจำแนกความแตกต่างระหว่างลูกปิดหินและลูกปิดแก้ว
3. สามารถจำแนกความแตกต่างระหว่างลูกปิดแก้วเก่าโบราณ ลูกปิดแก้วใหม่ และลูกปิดแก้วใหม่ที่หลอมจากก้อนแก้วโบราณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. ลูกบิดแก้วและความเป็นมา

ลูกบิดแก้วเป็นหนึ่งในสิ่งประดิษฐ์ที่มนุษย์ผลิตขึ้นตั้งแต่สมัยก่อนประวัติศาสตร์ตอนปลาย มีเทคโนโลยีในการผลิตที่หลากหลาย ในประเทศไทยพบหลักฐานการแพร่กระจายของลูกบิดแก้วในแหล่งโบราณคดีทั่วทุกภูมิภาค ลูกบิดแก้วเหล่านี้มีได้มีประโยชน์ในฐานะเครื่องประดับเพื่อความสวยงามเท่านั้น แต่แสดงให้เห็นถึงการพัฒนาความรู้ทางเทคโนโลยีของมนุษย์ วิถีชีวิตของคนในชุมชน ความเชื่อและการค้า ซึ่งการศึกษาทางโบราณคดีในประเทศไทย พบวัตถุที่ทำจากแก้วจากแหล่งโบราณคดีหลายแห่ง โดยพบว่ามักใช้ทำเครื่องประดับประเภทลูกบิด และกำไลข้อมือ เครื่องประดับที่ทำจากแก้วเริ่มมีการใช้มาตั้งแต่สมัยก่อนประวัติศาสตร์ตอนปลาย ในช่วงยุคเหล็ก เมื่อราว 2,500 ปีมาแล้ว^[1]ความเป็นมาของลูกบิดเป็นเครื่องประดับที่ได้รับความสนใจจากผู้คนทั่วโลกมาทุกยุคทุกสมัย ประวัติความเป็นมาของลูกบิดนั้นเชื่อกันว่ามีมายาวนานนับหมื่นปี ซึ่งลูกบิดในยุคแรกมีรูปแบบเรียบง่ายทำมาจากเมล็ดพืช กระจุกสัตว์ เปลือกหอย และหิน ที่มีรูอยู่แล้วตามธรรมชาติ เมื่อมนุษย์มีวิวัฒนาการมากขึ้น การทำลูกบิดก็ซับซ้อนขึ้น สวยงาม แปลกตาเพิ่มขึ้น เช่นการตกแต่งลวดลายลงไปในเนื้อหินมีค่า เช่น อาเกตและคาร์เนเลียน ที่ถูกเรียกว่า เอตซ์คาร์เนเลียนของอินเดีย และซีปีทของทิเบต เมื่อประมาณ 4,000 ปีมาแล้ว เชื่อว่ามีการผลิตลูกบิดแก้วเพื่อทดแทนลูกบิดจากหินมีค่า เช่น อาเกตและคาร์เนเลียน ที่ได้รับความนิยมอย่างยิ่ง ทำให้หินเหล่านี้เริ่มหายากและราคาแพง ทำให้ผู้คนในยุคโบราณเริ่มผลิตลูกบิดแก้วขึ้นมา สวมใส่แทนลูกบิดที่ทำจากหินมีค่า องค์กรใดก็ตามก่อนมาเป็นลูกบิดแก้วนั้น มีหลักฐานการใช้แก้วหรือการผลิตแก้ว ที่พัฒนาควบคู่กันไป เท่ากับประวัติศาสตร์ของมนุษย์ตั้งแต่เมื่อประมาณ 75,000 ปีมาแล้ว มนุษย์ได้รู้จักนำแก้วธรรมชาติที่เกิดจากภูเขาไฟ ที่เรียกว่า obsidian นำมาทำเป็นหัวธนู หรืออาวุธต่าง ๆ ต่อมาประมาณ 5,000 ปีมาแล้ว มนุษย์ได้ค้นพบวิธีการผลิตแก้วโดยบังเอิญ ได้มีบันทึกกล่าวไว้ว่าชาวฟินิเซียนได้ขุดดินประสิวมาจากอียิปต์ ขณะเตรียมอาหารอยู่บนชายหาดริมแม่น้ำปีลัส ได้นำก้อนดินประสิวมาริใช้แทนก้อนหินเพื่อทำเป็นฐานเตาไฟ เมื่อถูกความร้อน ก้อนดินประสิวมเกิดการลุกไหม้และหลอมละลายผสมกับทรายในบริเวณนั้น เกิดของเหลวใสไหลออกมาซึ่งก็คือ แก้ว ส่วนในอียิปต์พบลูกบิดที่มีลักษณะกึ่งเคลือบ-กึ่งแก้วอายุประมาณ 6,000 กว่าปีมาแล้ว ซึ่งสันนิษฐานว่าพัฒนามาจากการผลิตแก้วน้ำเคลือบหรือฟายองซ์ (Faience) ซึ่งมีลักษณะเหมือนแก้ว โดยนำมาเคลือบลูกบิดดินเผา แต่ฟายองซ์นั้นผลิตในอุณหภูมิต่ำกว่าแก้ว และการผลิตลูกบิดแก้วก็มีพัฒนาการอย่างต่อเนื่อง^[2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 คุณค่าและความสำคัญของลูกปัดโบราณ^[3]

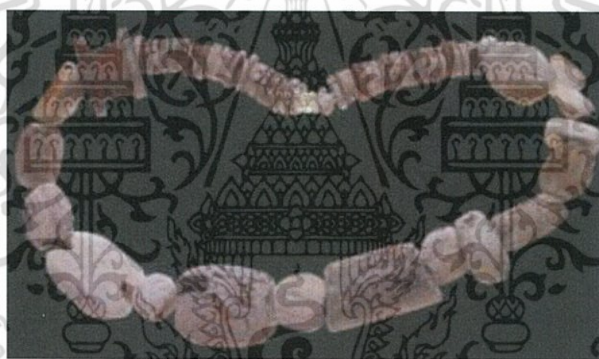
ลูกปัดเกิดพร้อมพัฒนาการของมนุษย์ในทุก ๆ มุมโลก ลูกปัดจำนวนมากมายบอกเล่าถึงรสนิยม ความเชื่อ ภูมิปัญญา ศิลปะ กระบวนการผลิต เส้นทางการค้า เศรษฐกิจ อายุหรือสมัยที่ผลิตและอาจสื่อถึงนัยยะทางการเมืองอีกด้วย ซึ่งสิ่งต่าง ๆ เหล่านี้ทำให้ลูกปัดเป็นมากกว่าเครื่องประดับหรือเครื่องรางของขลังตามความเชื่อของมนุษย์ รองอธิบดีกรมศิลปากร เขมชาติ เทพไชย เคยกล่าวถึงความสำคัญของลูกปัดโบราณ “การค้นพบลูกปัดโบราณนั้นคนทั่วไปอาจมองว่าเป็นเรื่องธรรมดา แต่นี่คือหลักฐานสำคัญที่บอกเล่าเรื่องราวในอดีตได้หลายเรื่อง อาทิ เส้นทางการค้าโบราณ ที่ทำให้รู้ว่าในอดีตมีการเชื่อมโยงกัน เพราะลูกปัดมีทุกทวีป ลูกปัด เป็นเครื่องบ่งบอกถึงอารยธรรมโบราณ ลูกปัดเป็นหนึ่งในสินค้าสำคัญที่เชื่อมโยงยุคสมัย และช่วยเปิดมุมมองด้าน การสร้างสรรค์ศิลปะที่ส่งผลถึงโลกในยุคปัจจุบันให้นักโบราณคดีได้รับทราบ ลูกปัดโบราณเม็ดหนึ่งมีเรื่องราวมากมายให้ค้นหา ทั้งในด้านประวัติศาสตร์ วัฒนธรรม การผลิต การค้า และวิถีชีวิตของผู้คนยุคโบราณ ดังนั้นเมื่อค้นพบแล้วก็ไม่ควรจะสูญหายไป ลูกปัดโบราณ วัตถุโบราณทุกชิ้น สำหรับนักโบราณคดี ในทางโบราณคดีถือว่ามีคุณค่าทุกชิ้น เพราะเปรียบเสมือนเอกสารทางประวัติศาสตร์ที่สำคัญ เสมือนหนังสือเล่มหนึ่งที่บอกเรื่องราว เสมือนตำราการเรียนรู้เล่มโตที่ให้เราได้ศึกษาแง่มุมต่าง ๆ”^[3]

ลูกปัดโบราณเป็นที่เป็นที่รู้จักแพร่หลายในประเทศไทยตั้งแต่ พ.ศ.2520 จากการขุดพบลูกปัดจำนวนมากรวมอยู่ในหลุมฝังศพในแหล่งโบราณคดีที่ทั่วทุกภูมิภาคของประเทศ นอกจากความสวยงามและลักษณะเฉพาะตัวของลูกปัดแต่ละประเภทที่ทำให้วัตถุโบราณนี้ได้รับความนิยมอย่างสูงแล้ว ลูกปัดมีคุณค่าในแง่ของข้อมูลในอดีตที่เดินทางผ่านกาลเวลามาจนถึงปัจจุบัน สิ่งที่ย่อนอยู่ในลูกปัดสะท้อนเรื่องราวที่ผ่านมาในอดีต รวมถึงความเชื่อมโยงสัมพันธ์ระหว่างชุมชนในสมัยโบราณ นอกจากนั้น การสวมใส่ลูกปัดโบราณยังเชื่อกันมาจนปัจจุบันว่า สามารถช่วยป้องกันหรือปัดรังควานสิ่งชั่วร้าย ไม่ให้เข้าใกล้ผู้สวมใส่ และยังช่วยรักษาโรคร้ายไข้เจ็บได้อีกด้วย^[4]

2.3 ลูกปัดโบราณที่ค้นพบในประเทศไทย^[๕]

ในประเทศไทยมีการค้นพบลูกปัดโบราณกระจายอยู่ทั่วทุกภูมิภาคโดยแบ่งออกเป็นช่วงต่าง ๆ ได้ดังนี้

2.3.1 ยุคการตั้งถิ่นฐานและทำการเพาะปลูก เมื่อประมาณ 5,500-6,500 กว่าปีมาแล้ว เริ่มมีหลักฐานของการใช้ลูกปัดที่ทำจากกระดูก หอยและหิน ในรูปแบบธรรมดาและไม่หลากหลาย เช่น ที่ถ้ำทะลุ จังหวัดกาญจนบุรี และ ถ้ำเป็องแบบ ถ้ำปากอม จังหวัดสุราษฎร์ธานี เมื่อมนุษย์มีพัฒนาการทางด้านวัฒนธรรมที่ซับซ้อนมากขึ้นเมื่อประมาณ 3,000-4,000 ปีมาแล้ว มีหลักฐานของการทำและใช้ลูกปัดควบคู่ไปกับความเชื่อ เห็นได้จากการฝังศพของหญิงและชายรวมทั้งเด็กในสมัยนั้นพร้อมกับลูกปัดและเครื่องตกแต่งอื่น ๆ มีหลักฐานปรากฏหลายแห่งเช่นที่ บ้านเก่า จังหวัดกาญจนบุรี ที่โคกพนมดี อำเภอพนสนิมคม จังหวัดชลบุรี ที่โคกพนมดีนี้ พบลูกปัดที่ทำเป็นแผ่นกลมบางๆ จากเปลือกหอย หรือกระดูกที่ทำเป็นรูปตัว “H” และ “I” นอกจากนี้มีการขุดพบลูกปัดหอยแบบเดียวกับที่ห้วยใหญ่ในบริเวณเขาวงพระจันทร์ จังหวัดลพบุรี ซึ่งแสดงว่ามีการติดต่อกันระหว่างสองชุมชนที่อยู่ติดชายฝั่งทะเลกับบริเวณที่อยู่ลึกเข้าไป



รูปที่ 2.1. ตัวอย่างลูกปัดหอยที่ทำเป็นแผ่นกลมบาง ๆ จากแหล่งโบราณคดีโคกพนมดี จังหวัดชลบุรี

2.3.2. ยุคโลหะ เมื่อประมาณ 2,000-3,500 ปีมาแล้ว ปรากฏในทุกภาคของประเทศไทย โดยเฉพาะในภาคกลางและภาคตะวันออกเฉียงเหนือ ซึ่งได้มีการพัฒนาลูกปัดอย่างมากเห็นได้จากลูกปัดที่ทำจากหินหลายประเภท และลูกปัดแก้วที่ถูกส่งเข้ามาจากดินแดนทางด้านตะวันตกและตะวันออก อาจกล่าวได้ว่าลูกปัดในยุคโลหะ ของประเทศไทยมีความหลากหลายเป็นอย่างมาก และเป็นสินค้านำเข้า นอกจากนี้ยังพบลูกปัดที่ยังทำไม่เสร็จสมบูรณ์ ไม่ว่าจะเป็นการเจาะรูหรือขัดผิวให้เรียบและเป็นวาว สันนิษฐานว่าอาจจะเริ่มมีการผลิตลูกปัดขึ้นในประเทศไทย ส่วนแหล่งที่มาของวัตถุดิบสำหรับลูกปัดหิน เช่น คาร์เนเลียน นั้นอาจมาจากภาคกลาง เช่น ในจังหวัดลพบุรี เป็นต้น



รูปที่ 2.2. ตัวอย่างลูกปัดแก้วสันนิษฐานว่าทำขึ้นเองจากแหล่งโบราณคดีบ้านเชียง จังหวัดอุดรธานี



รูปที่ 2.3. ตัวอย่างแท่งแก้วมีรูอาจยังไม่ได้นำไปตัดทำลูกปัดไม่ทราบแหล่งที่พบในประเทศไทย

แหล่งโบราณคดียุคโลหะที่สำคัญและเป็นที่รู้จักกันดีทางภาคตะวันออกเฉียงเหนือ คือแหล่งโบราณคดีบ้านเชียง จังหวัดอุดรธานี ลูกปัดที่พบในบริเวณนี้มีทั้งหินคาร์เนเลียนและอาเกต แก้วเป็นแท่งรูปยาวที่เจาะรู ลูกปัดแก้วแผ่นกลม ๆ เล็ก ๆ สีส้ม และลูกปัดแก้วโดยเฉพาะที่เป็นสีน้ำเงินอมฟ้าและเขียว ซึ่งไม่พบที่อื่นจึงทำให้สันนิษฐานว่าอาจทำขึ้นเองที่บ้านเชียงเมื่อประมาณกว่า 2,000 ปีมาแล้ว นอกจากนี้ยังพบลูกปัดที่ทำด้วยทองคำที่มีอายุประมาณ 1,700 ปีมาแล้ว เช่นที่โนนอุโลกซึ่งมีอายุระหว่าง 1,700-2,300 ปีมาแล้ว แหล่งชุมชนยุคเหล็กสมัยก่อนประวัติศาสตร์นี้ตั้งอยู่ในแอ่งโคราช บริเวณลุ่มแม่น้ำมูลตอนล่าง นอกจากลูกปัดทองคำแล้วที่โนนอุโลกนี้ยังพบลูกปัดหินคาร์เนเลียนและอาเกต ทั้งแบบที่เป็นแผ่นที่ใช้เป็นจี้ห้อยคอ และลูกปัดประเภทอื่น ๆ ที่ทำด้วยแก้ว ฟันเสือ และหอยในหลุมฝังศพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.3. ยุคหัวเลี้ยวหัวต่อที่จะเข้าสู่ยุคประวัติศาสตร์ เมื่อประมาณ 1,500 – 2,000 ปีมาแล้ว มีหลักฐานทางโบราณคดีที่บ้านดอนตาเพชร จังหวัดกาญจนบุรี พบลูกปัดหินคาร์เนเลียน และอาเกตหลายรูปแบบ รวมทั้งที่เป็นรูปสิ่งโตซึ่งสันนิษฐานว่ามาจากอินเดีย ส่วนที่อำเภออุ้มทอง จังหวัดสุพรรณบุรี พบลูกปัดหลายรูปแบบ เช่น รูปมะกอก รูปคล้ายสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน รูปกลม รูปกรวยฐานซ้อน รูปพระจันทร์เสี้ยว รูปทรงกลมมีตาเป็นดวง ๆ และรูปทรงกระบอกที่มีลวดลายสีต่าง ๆ

2.3.4. ยุคประวัติศาสตร์ เมื่อประมาณ 1,500 ปีมาแล้ว ดินแดนในประเทศไทยตั้งแต่ จังหวัดสุโขทัย หรือภาคเหนือตอนล่างลงมาถึงภาคกลาง ภาคตะวันออกเฉียงเหนือ และภาคใต้ เข้าสู่ยุคของศิลปวัฒนธรรมที่เรียกว่า “ทวารวดี” ซึ่งมีอายุในระหว่างพุทธศตวรรษที่ 11-16 เช่น ประติมากรรม พระพุทธรูป เครื่องปั้นดินเผาเป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้ยังพบลูกปัดหินคาร์เนเลียน อาเกต ควอตซ์ ทองคำ และลูกปัดแก้ว โดยเฉพาะที่มีขนาดเล็กๆ หลายๆ สีแบบที่เรียกกันว่า “ลูกปัดทวารวดี” หรือลูกปัดลมสินค้า หลังสมัยทวารวดีลูกปัดทั้งหินและแก้วแบบที่พบในสมัยทวารวดีและสมัยก่อนๆ ได้ค่อยๆ หายไป การค้าลูกปัดระหว่างชุมชนในดินแดนประเทศไทยโบราณกับทางตะวันตกและอินเดียได้ค่อย ๆ ลดลง ซึ่งสาเหตุอาจมาจากหลายปัจจัย แต่การติดต่อค้าขายกับจีน ยังดำเนินต่อไป มีสินค้าจีนเข้ามายังดินแดนประเทศไทยมากมาย เช่น เครื่องปั้นดินเผา ที่อำเภออมก๋อย จ.เชียงใหม่ พบเครื่องถ้วยชามของจีนและของไทย รวมทั้งลูกปัดแก้วซึ่งต่างกับของที่พบในสมัยศิลปวัฒนธรรมทวารวดีที่ฝังลงไปพร้อมกับศพ ลูกปัดเหล่านี้ยังไม่ทราบที่มาอย่างชัดเจน แต่สันนิษฐานว่าอาจมาจากประเทศจีน^[5]

2.4 ความลูกปัด: แหล่งผลิตลูกปัดโบราณที่ใหญ่ที่สุดในประเทศไทย^[5]

แหล่งโบราณคดีที่สำคัญ สันนิษฐานว่าน่าจะเป็นแหล่งอุตสาหกรรมในการผลิตลูกปัดโบราณที่ใหญ่ที่สุด เนื่องจากพบลูกปัดโบราณเป็นจำนวนมากที่สุด เท่าที่เคยพบมาในประเทศไทย ลูกปัดที่พบ ณ แหล่งโบราณคดีแห่งนี้ มักพบอยู่ทั่วไปบนผิวดิน โดยเฉพาะเวลาฝนตกจะหน้าดินออกจะพบลูกปัดชนิดต่าง ๆ ปรากฏอยู่ทั่วไปเป็นจำนวนมาก ด้วยปัจจุบันลูกปัดโบราณได้รับความนิยมอย่างสูงในการนำมาทำเครื่องประดับ จึงมีการลักลอบขุดและซื้อขายลูกปัดโบราณ จำนวนลูกปัดจึงเหลือเพียงเล็กน้อย ลูกปัดที่พบที่ควนลูกปัด อำเภอคลองท่อม มีหลายรูปแบบและทำจากวัสดุต่าง ๆ กัน เช่น ทองคำ ดีบุก ดินเผา แก้วรูปทรงต่าง ๆ รวมทั้งลูกปัดที่ทำเป็นรูปหน้าคนซึ่งไม่เคยพบที่แห่งใด

2.4.1. ลูกบิดพื้นเมืองหรือผลิตขึ้นเอง

จากการพบหลักฐานหลายอย่างที่ทำให้เชื่อได้ว่าลูกบิดบางชนิดผลิตขึ้นที่ควนลูกบิด แต่วัตถุดิบที่ใช้ทำนั้นอาจได้มาจากต่างประเทศหรือภายในประเทศ เนื่องจากได้พบเศษหินแร่ที่สวดยามชนิดเดียวกับที่ใช้ทำลูกบิดที่ยังคงทิ้งรอยชัดเจนว่าถูกสกัดออกไปทำลูกบิด รวมทั้งเศษก้อนแก้วซึ่งเป็นแก้วชนิดเดียวกับที่ใช้ทำลูกบิดแก้ว เป็นจำนวนมากปะปนอยู่กับลูกบิดที่ทำสำเร็จแล้ว นอกจากนี้ยังได้พบลูกบิดที่ทำสำเร็จแล้ว ลูกบิดที่ยังทำไม่เสร็จเรียบร้อยเป็นจำนวนมาก คือทำเป็นรูปร่างมีการเจาะรูเพียงครึ่งเม็ด และยังได้พบลูกบิดแก้วที่ทำติดต่อกันเป็นแถวยาวๆ ยังไม่มีการเจาะรู รวมทั้งลูกบิดที่ทำแล้วใช้งานไม่ได้ถูกนำกลับไปหลอมรวมกันใหม่ ถ้าหากเป็นของที่ทำมาจากแหล่งอื่นนั้นก็น่าจะมีรูปแบบที่สมบูรณ์

2.4.2. ลูกบิดที่มาจากต่างประเทศ

โดยการค้าขายแลกเปลี่ยนกับพ่อค้าต่างชาติเริ่มตั้งแต่พ่อค้าแถบเอเชียกลาง พ่อค้าชาวอินเดียและพ่อค้าชาวจีน ทำให้ลูกบิดจากต่างประเทศเหล่านี้เข้ามาในดินแดนภาคใต้ของไทย ลูกบิดจากต่างประเทศเหล่านี้ สามารถนำไปเปรียบเทียบับลูกบิดที่พบที่แหล่งโบราณคดีอื่น ๆ เช่น ที่ เกาะคอเขา จ.พังงา เมืองอู่ทอง จ.สุพรรณบุรี และเมืองออกแก้ว ประเทศเวียดนาม ซึ่งสันนิษฐานว่าอาจจะเป็นลูกบิดที่นำมาจากประเทศกลุ่มอาหรับและประเทศอินเดีย จำนวนของลูกบิดมากมาย และรูปแบบต่าง ๆ ของลูกบิดที่พบที่แหล่งโบราณคดีควนลูกบิด อ.คลองถ่อม จ.กระบี่ เป็นหลักฐานสำคัญยิ่งทำให้ทราบว่าควนลูกบิดแห่งนี้ เมื่อประมาณราว ๆ พุทธศตวรรษที่ 10-12 (กำหนดอายุโดยการศึกษาร่วมกับแหล่งโบราณคดีอื่น ๆ ที่พบหลักฐานทางโบราณคดีเหมือนกัน เช่น ที่ เมืองอู่ทอง และที่เมืองออกแก้ว) เป็นแหล่งอุตสาหกรรมในการทำลูกบิดโบราณที่ใหญ่ที่สุดเท่าที่เคยพบในประเทศไทย และลูกบิดเหล่านี้ได้ถูกส่งไปเป็นสินค้าให้แก่ชุมชนอื่น ๆ ในภาคกลางและภาคตะวันออกเฉียงเหนือของไทย แสดงถึงความสัมพันธ์ของภูมิภาคนี้กับประเทศอินเดียและกลุ่มประเทศอาหรับ ในฐานะที่เป็นเมืองท่าชายฝั่งหรือที่พักสินค้าที่สำคัญแห่งหนึ่งบนฝั่งตะวันตกของคาบสมุทรมลายู ซึ่งตั้งอยู่บนเส้นทางคมนาคมระหว่างอินเดียภาคใต้ ภาคเหนือกับดินแดนแถบเอเชียอาคเนย์^[5]

2.5 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับแก้ว^[3]

2.5.1 แก้วและชนิดของแก้ว

แก้ว คือ ผลิตภัณฑ์จากอนินทรีย์วัตถุที่ได้จากการหลอม ซึ่งเมื่อเย็นจะอยู่ในสภาพแข็งและไม่เป็นผลึกในปัจจุบันวัตถุดิบที่ใช้ผลิต ได้แก่ ททรายแก้ว โซดา หินปูน โซเดียมซิลเฟต หินฟีนมา โดโลไมต์ สามารถเติมออกไซด์ของโลหะลงไปเพื่อให้เกิดสี และถ้าผสมตะกั่วลงไปด้วยก็จะทำให้แก้วที่ได้รับมีความใสและแวววาวมากขึ้นในการผลิตเริ่มจากนำวัตถุดิบข้างต้นผสมเข้าด้วยกันและนำไปหลอมที่อุณหภูมิ 1500 – 1600 องศาเซลเซียสเพื่อให้ได้น้ำแก้ว โซดาจะช่วยให้การหลอมละลายและหินปูนจะช่วยให้แก้วที่ได้มีความแกร่งมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นปรับอุณหภูมิให้เหลือ 800 – 1000 องศาเซลเซียส เพื่อให้แก้วมีความหนืดเหมาะสมที่จะขึ้นรูปได้ เมื่อขึ้นรูปเสร็จตามที่ต้องการจึงปล่อยให้เย็นตามอุณหภูมิห้อง^[17,18] โดยช่างผลิตแก้วสมัยโบราณจะใช้ไม้หรือถ่านมาทำเชื้อเพลิงและยังไม่รู้จักวิธีการที่จะเพิ่มอุณหภูมิโดยการนำก๊าซที่เหลือจากการเผาไหม้มาใช้ใหม่ ซึ่งก้อนแก้วสำเร็จรูปนี้จะส่งไปยังแหล่งต่าง ๆ ทั้งในและนอกประเทศเพื่อตกแต่ง ดัดแปลงเป็นรูปทรงต่าง ๆ ตามต้องการหรืออาจส่งทั้งสิ่งของสำเร็จและก้อนแก้วพร้อมกัน

ชนิดของแก้วแบ่งแก้วตามธาตุองค์ประกอบไว้ 4 ประเภทดังนี้^{[19] [20]}

1. แก้วโปแตสเซียม (Potassium glass) มีปริมาณโปแตสเซียมสูงตั้งแต่ 10 % ขึ้นไป
2. แก้ว โซดา (Soda lime glass) มีปริมาณโซเดียมสูงตั้งแต่ 10% ขึ้นไป
3. แก้วอะลูมินา (Alumina glass) มีปริมาณอะลูมินาสูงตั้งแต่ 10% ขึ้นไป
4. แก้ว Mixed alkali (Mixed Alkali glass) มีปริมาณของโซเดียมและโปแตสเซียม ใกล้เคียงกัน คือ ตั้งแต่ 5% ขึ้นไป

2.5.2. องค์ประกอบทางเคมีที่ส่งผลต่อคุณสมบัติของแก้ว^[6]

1. SiO_2 แก้วที่มีปริมาณของ SiO_2 สูงทำให้แก้วนั้นมีโครงสร้างที่แข็งแรง ทนต่อความร้อนและสารเคมี แต่ทำการผลิตยากเนื่องจากการหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงชัน และขึ้นรูปยากเนื่องจากมีความหนืดสูง
2. Na_2O แก้วที่มีปริมาณ Na_2O สูงจะหลอมเหลวที่อุณหภูมิต่ำ เพราะแตกง่าย และไม่ทนต่อสารเคมี ถ้ามีปริมาณ Na_2O สูงมากๆ จะสามารถละลายน้ำได้
3. K_2O ช่วยให้การตกผลึกเป็นไปอย่างช้าๆ ทำให้การเรียงตัวของผลึกออกมาสวยงาม
4. CaO , MgO หรือ BaO จะช่วยในการขึ้นรูป ทำให้แก้วคงตัว (set) เร็วขึ้น และเพิ่มความทนต่อสารเคมี แก้วที่มีปริมาณ MgO มากกว่า CaO จะทำให้ให้การตกผลึกเป็นไปอย่างช้าๆ ทำให้การเรียงตัวของผลึกออกมาสวยงาม
5. Al_2O_3 แก้วที่มีปริมาณ Al_2O_3 สูง จะทำให้แก้วนั้นมีความทนทานต่อการสึกกร่อนและสารเคมีได้ดีขึ้น
6. B_2O_3 แก้วที่มีสารประกอบพวก Boron เป็นองค์ประกอบ (Borosilicate) จะมีความคงทนต่อกรด-ด่าง และทนต่อความร้อน เนื่องจากจะทำให้สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนลดลง แก้วประเภทนี้เป็นแก้วที่ใช้ในอุปกรณ์วิทยาศาสตร์และเป็นแก้วประเภทที่สามารถใช้ในเตาไมโครเวฟได้
7. PbO แก้วที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (Lead glass) เนื้อแก้วใสวาวเนื่องจากมีค่าดัชนีหักเหสูงมีความอ่อน (soft) ไม่แข็งกระด้าง ง่ายต่อการเจียรระโน เวลาเคาะมีเสียงกังวาน
8. Fe_2O_3 ช่วยประหยัดเชื้อเพลิงในขณะหลอม แต่จะทำให้เนื้อกระจกใส มีสีค่อนข้างเขียว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

9. ออกไซด์ อื่นๆ หากต้องการให้แก้ว หรือกระจกมีสีต่างกัน สามารถเติมสารนอกเหนือจากส่วนผสมข้างต้นที่กล่าวมาแล้ว อาทิ

Chromium oxide (Cr_2O_3)	สีเขียว
Cobalt oxide (CoO)	สีน้ำเงิน
Uranium (U)	สีเหลือง
Nickle (Ni)	สีน้ำตาล
Carbon-Sulfur-Iron (C-S-Fe)	สีอำพัน
Manganese (Mn)	สีชมพู

โดยสรุปแล้วสามารถแยกเป็นกลุ่มธาตุตามคุณสมบัติ ดังนี้^[3]

1. กลุ่มของธาตุที่มีคุณสมบัติช่วยให้ก่อตัวเป็นรูปร่างและช่วยในการคงสภาพ มีดังนี้
 - ซิลิกา (silica (Si))
 - แคลเซียม (calcium (Ca) หรือ lime)
 - อะลูมินา (alumina (Al))
 - แมกนีเซียม (magnesium (Mg))
2. กลุ่มของธาตุที่ช่วยลดอุณหภูมิในการหลอมละลาย มีดังนี้
 - โซเดียม (sodium (Na) หรือ alkali soda)
 - โพแทส (potash (K))
3. กลุ่มของธาตุอื่น ๆ ที่มีปริมาณไม่มาก และส่วนหนึ่งช่วยทำให้เกิดสีต่างๆ มีดังนี้
 - เหล็ก (iron (Fe))
 - ตะกั่ว (lead (Pb))
 - ฟอสฟอรัส (phosphorus (P))
 - ไทเทเนียม (titanium (Ti))
 - ทองแดง (copper (Cu))
 - ดีบุก (tin (Sn))
 - คลอรีน (chlorine (Cl))

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6 เทคนิคทางด้านวิทยาศาสตร์ที่ใช้ในงานวิจัย

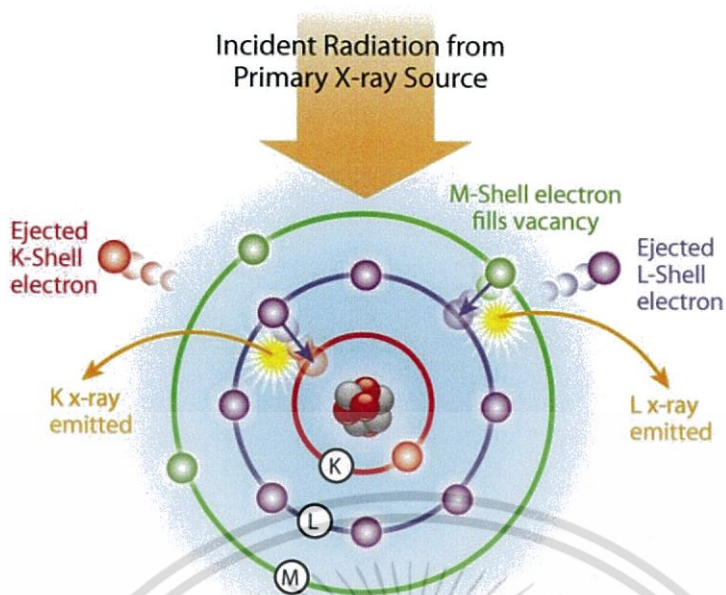
งานวิจัยนี้ ใช้การตรวจสอบแบบไม่ทำลายตัวอย่าง เพื่อการจำแนกลูกปิดจากแต่ละแหล่ง โดยตรวจสอบหาเอกลักษณ์ของลูกปิดจากแหล่งต่าง ๆ ซึ่งเทคนิคที่ผู้วิจัยสนใจนั้นได้แก่ เทคนิคการวาวรังสีเอกซ์แบบพกพา (PXRF) ที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของตัวอย่างลูกปิด, เทคนิค Scanning electron microscope (SEM) ใช้ประกอบเพื่อขยายส่องพื้นผิวของตัวอย่าง

ในกรณีแยกความแตกต่างระหว่าง ลูกปิดโบราณ และ ลูกปิดที่สร้างขึ้นใหม่เพื่อเลียนแบบ ปัจจุบันการวิเคราะห์ความเก่าจากลักษณะภายนอกหรือเพียงลักษณะความเก่า รอยขีดต่าง ๆ อาจไม่สามารถแบ่งแยกความต่างได้ เนื่องจากปัจจุบันมีการใช้เทคนิคต่าง ๆ ในการผลิตลูกปิด เพื่อให้ดูคล้ายว่ามีความเก่าราวกับว่าเป็นของโบราณ เทคนิค SEM ที่นำมาใช้ประกอบนี้ จะช่วยขยายภาพลักษณะร่องรอยต่าง ๆ ในระดับพื้นผิวของตัวอย่าง ทำให้สามารถวิเคราะห์เปรียบเทียบร่องรอยที่คงค้างอยู่บนผิวลูกปิดได้

2.6.1. เทคนิคการวาวรังสีเอกซ์แบบพกพา PXRF

สามารถวิเคราะห์ธาตุได้หลายธาตุ ในเวลาเดียวกัน ใช้เวลาวิเคราะห์ที่ไม่นาน เหมาะกับการวิเคราะห์บริเวณพื้นผิว อาศัยหลักการเมื่ออิเล็กตรอนในอะตอม (orbital electron) ถูกทำให้หลุดออกไปโดยวิธีใดก็ตาม จะเกิดการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนจากชั้นพลังงาน (shell) อื่นเข้ามาแทนที่ พร้อมกับปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เรียกว่ารังสีเอกซ์ ขบวนการนี้เรียกว่า “การวาวรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence)” รังสีเอกซ์วาว (fluorescent X-ray) ที่ได้ ออกมาจากแต่ละธาตุจะมีพลังงานหรือความยาว คลื่นลักษณะเฉพาะแตกต่างกัน เนื่องจากการจัดชั้นพลังงานของอะตอมของแต่ละธาตุไม่เหมือนกัน จึงเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ (characteristic X-ray) ปริมาณความเข้มของรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะของธาตุจะเป็นปฏิภาคกับจำนวนอะตอมหรือปริมาณของธาตุนั้น ๆ

โดยหลักการของ Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) คือ เมื่อรังสีเอกซ์ปฐมภูมิ (Primary X-ray photon) จากแหล่งกำเนิดรังสีพุ่งเข้าชนวัตถุต่าง ๆ จะส่งผลให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมภายใน วัตถุนั้นหลุดออกจากอะตอมในรูปของโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) ทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในวงอิเล็กตรอนนั้นดังแสดงในรูปที่ 2.4 ซึ่งที่สภาวะนี้อะตอม จะไม่เสถียร และอะตอมจะกลับสู่สภาวะที่เสถียรขึ้น โดยการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกเข้ามาแทนที่ช่องว่างดังกล่าวซึ่งในการเปลี่ยน ระดับพลังงานของอิเล็กตรอน โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของสนามแม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่า รังสีเอกซ์เฉพาะตัว (Characteristic - X) ซึ่งพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ปลดปล่อยออกมานั้นจะมีค่าแตกต่างกันขึ้นกับความแตกต่างของระดับพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอน^[7]



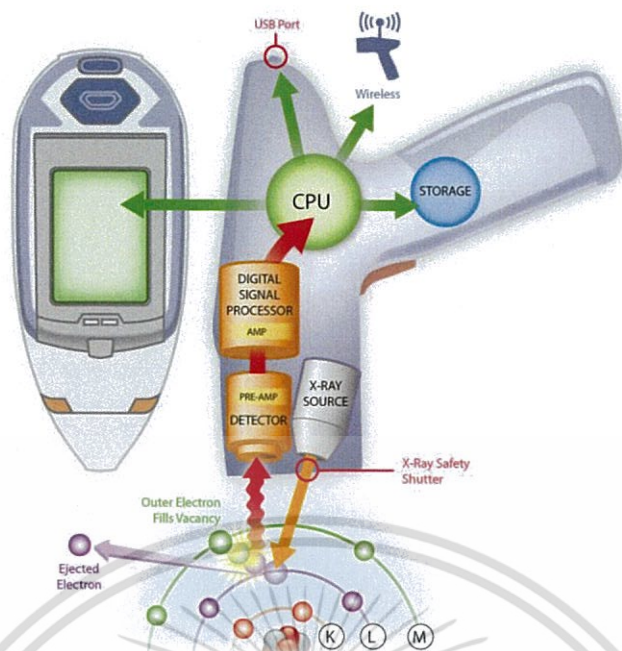
รูปที่ 2.4 หลักการของ Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) [7]

2.6.1.1 : NITON XL3t GOLDD+ Analyzer [7] (PXRF)



รูปที่ 2.5. เครื่อง NITON XL3t GOLDD+

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6. จำลองการทำงานของเครื่องมือ^[7]

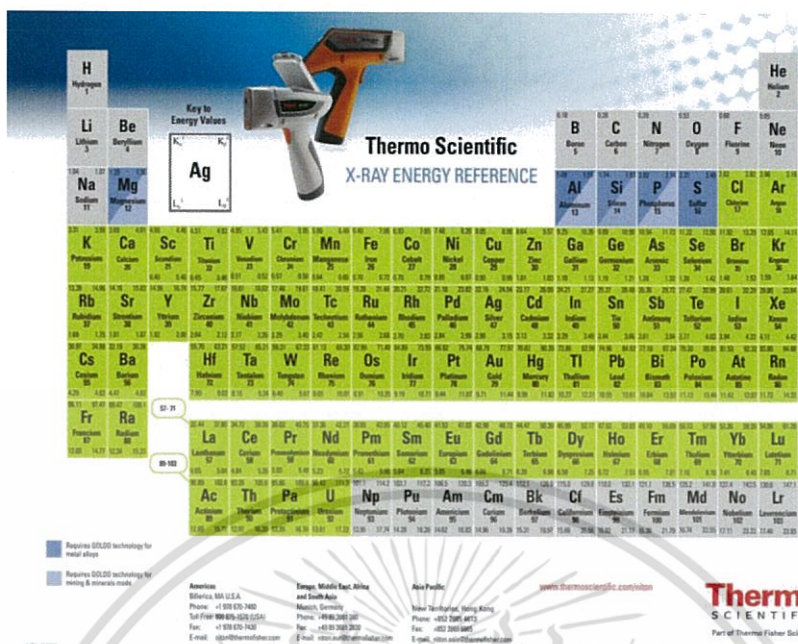
Sample Type Menu สำหรับการเลือกรูปแบบของการวิเคราะห์ที่ต้องการใช้ ซึ่งประกอบด้วย

1. Soils สำหรับการวิเคราะห์ส่วนประกอบในตัวอย่าง หิน ดิน ซึ่งมีค่าไม่เกิน 2%
2. Mining สำหรับการวิเคราะห์ส่วนประกอบของธาตุในตัวอย่าง หิน ดิน ซึ่งมีค่าตั้งแต่ 0-100%
3. Test All Geo สำหรับการวิเคราะห์ส่วนประกอบของธาตุในตัวอย่าง หิน ดิน ซึ่งโปรแกรมจะเลือกโหมดที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ตัวอย่างเอง

ซึ่งการวิเคราะห์ธาตุโดย PXRF สำหรับงานวิจัยนี้มีข้อดีดังนี้

- ขนาดเล็กและน้ำหนักเบา
- ใช้งานง่าย หน้าจอแสดงผลแบบสีระบบสัมผัส
- ใช้ระยะเวลาในการวิเคราะห์ 1 นาที
- ทราบผลการวิเคราะห์ได้ทันที
- ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องและความแม่นยำสูง
- ทศนิยม 3 ตำแหน่ง (กรณีต่ำกว่า 1%)
- เก็บข้อมูลได้ 10,000 ข้อมูล
- เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ผ่านทาง USB Port, RS-232 Port และ Bluetooth™
- ข้อมูลอยู่ในรูปแบบของ NDT file และ Excel file
- แสดงผลการวิเคราะห์ได้ทั้งหน่วย % และ ppm
- มีเกรดโลหะมากกว่า 380 เกรด (Alloy Library)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

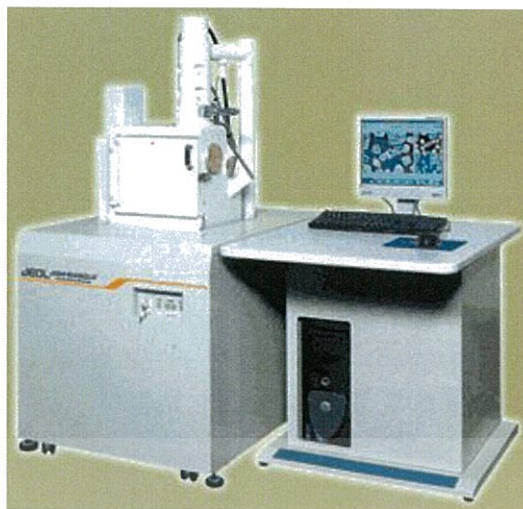


รูปที่ 2.7. ระบบ XRF สามารถวิเคราะห์ธาตุได้ตั้งแต่ Mg – U

2.6.2. เทคนิค Scanning electron microscope (SEM)

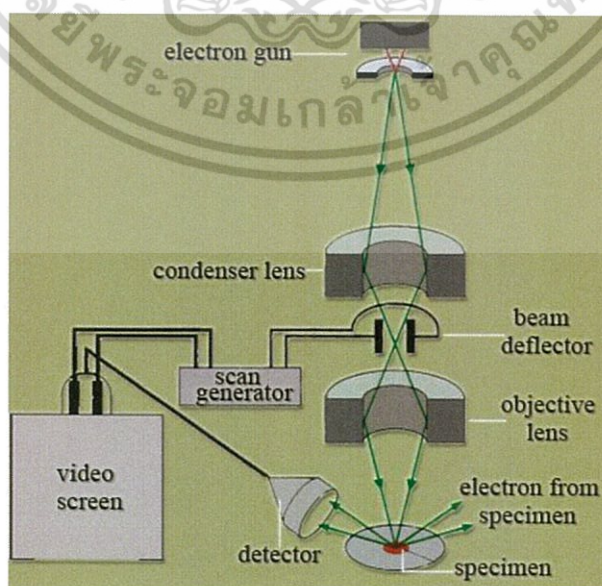
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน เป็นเครื่องมือวิทยาศาสตร์ช่วยขยายตาประเภท กล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำแสงอิเล็กตรอน ฉายหรือส่องกราดไปบนผิวของตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบให้ได้ ข้อมูลของลักษณะพื้นผิวปรากฏเป็นภาพขยายที่สามารถมองเห็น ได้ด้วยตาเปล่าหรืออาจบันทึกภาพบนแผ่นฟิล์มได้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนมีชื่อว่า Scanning Electron Microscope (SEM) [8] กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนพลังงานสูงในการตรวจสอบวัตถุแทนแสงธรรมดา เนื่องจากความยาวคลื่นของลำอนุภาคอิเล็กตรอนนั้นสั้นกว่าความยาวคลื่นแสงถึง 100,000 เท่า ทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนสามารถให้ประสิทธิภาพของกำลังขยาย และการแจกแจงรายละเอียดได้เหนือกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง โดยสามารถแยก รายละเอียดของวัตถุที่เล็กขนาด 10 อังสตรอม หรือ 0.1 นาโนเมตร (กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงจะแจกแจงรายละเอียดได้ประมาณ 0.2 ไมโครเมตร) จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยายสูงมากถึง 500,000 เท่า

โดยทั่วไปกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมี 2 ชนิด ได้แก่ transmission electron microscope (TEM) และ scanning electron microscope (SEM)[9] โดยงานวิจัยนี้ ใช้เทคนิค SEM ในการวิเคราะห์



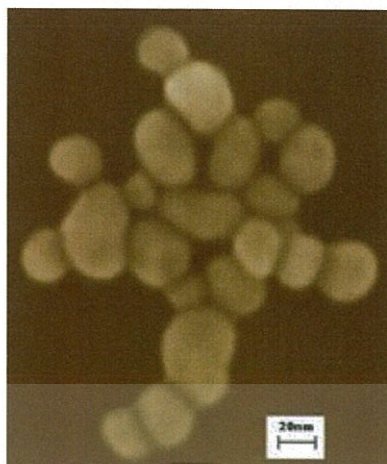
รูปที่ 2.8. เครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope)

เครื่อง SEM^[9] จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนส่องกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ซึ่งสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอตทัศน์ได้



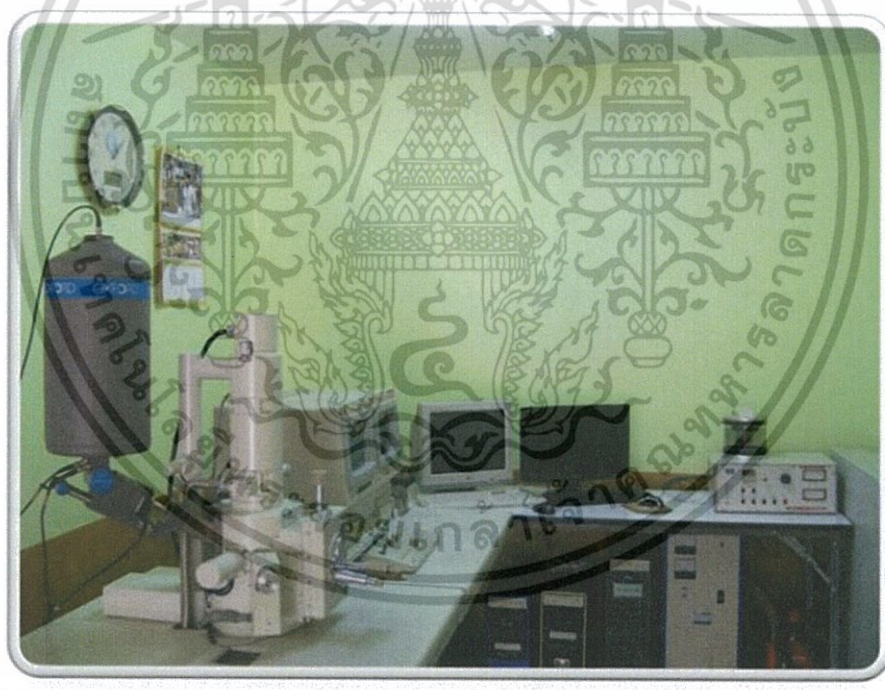
รูปที่ 2.9. ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM^[9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น มิใช่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.10. ตัวอย่างอนุภาคนาโนคอลลอยด์ของทองคำที่ได้จากการศึกษาโดยใช้เครื่อง SEM^[9]

2.6.2.1 เครื่อง SEM JEOL^[10]

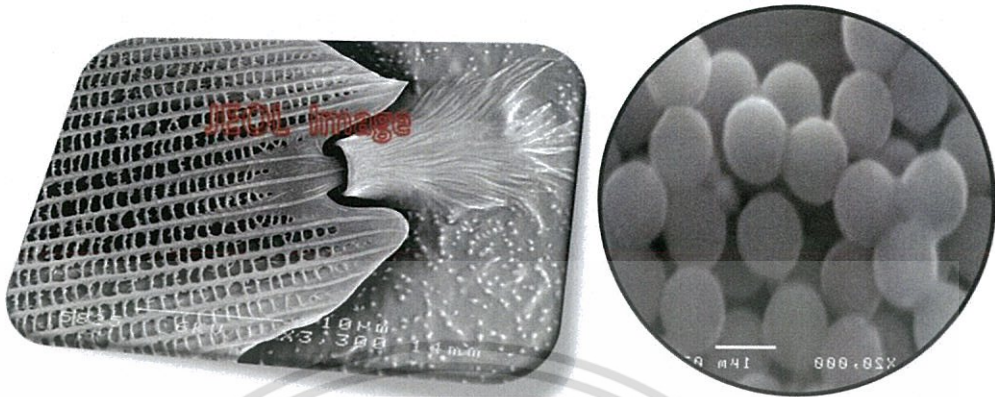


รูปที่ 2.11. เครื่อง SEM JEOL มี Filament แบบทั้งสแตน (W) K-Type ทำให้มีกำลังขยาย X15 X200,000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาพที่ได้จากเครื่อง SEM จะมีลักษณะแตกต่างกันดังนี้ [10]

1. ภาพแบบ SEI (Secondary electron image) มี resolution 3.5 nm.



รูปที่ 2.12. ตัวอย่างภาพแบบ SEI Image และ Latex SEI Image

2. ภาพแบบ BEI (Backscattered electron image)

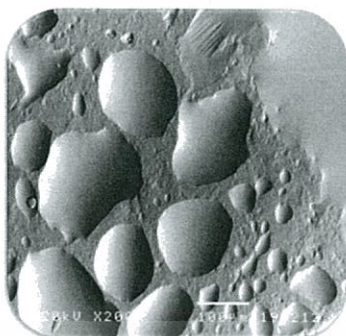
2.1 BEI ภาพแบบ COMPO (compositional mode) แยกความแตกต่างตาม atomic number, Z ภาพ BEI มี resolution 4.5 nm [10]



รูปที่ 2.13. ตัวอย่างภาพแบบ PbSn BEI COMPO Image 2

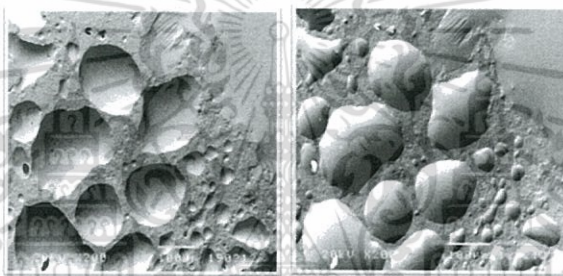
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 BEI ภาพแบบ TOPO (topographic) ภาพแบบมีมิติ, 3มิติ^[10]



รูปที่ 2.14. ตัวอย่างภาพแบบ PbSn BEI TOPO Image 2

2.3 BEI ภาพแบบ SHADOW (COMPO/TOPO+SHADOW)^[10]



รูปที่ 2.15. ตัวอย่างภาพแบบ PbSn BEI COMPO +Shadows Image 2 และ PbSn BEI TOPO +Shadows Image 2

2.6.2.2 EDS (Energy Dispersive X-Ray) OXFORD (วิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ เชิงคุณภาพด้วย EDS,EDX)^[10] เครื่องวิเคราะห์ EDS หรือ EDX ซื้อมาจาก Energy Dispersive X-ray Spectrometer มักจะนิยมใช้และติดตั้งบนเครื่อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคป แบบส่องกราด (SEM) มากที่สุด เป็นเครื่องมือประเภท Micro Analysis EDS จะให้ผลวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพ (Qualitative analysis) และเชิงปริมาณ (Quantitative Analysis) ซึ่งสามารถแสดงผลวิเคราะห์ได้ทั้งธาตุและสารประกอบ

สามารถกำหนดจุดในการวิเคราะห์ได้ 2 แบบ

1. Area Analysis วิเคราะห์เป็นพื้นที่ ตารางไมครอน
2. Point Analysis วิเคราะห์เป็นจุด จุดวิเคราะห์เล็กเป็นระดับไมครอน เล็กถึงระดับนาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.3. เทคนิค Chula Smart Lens



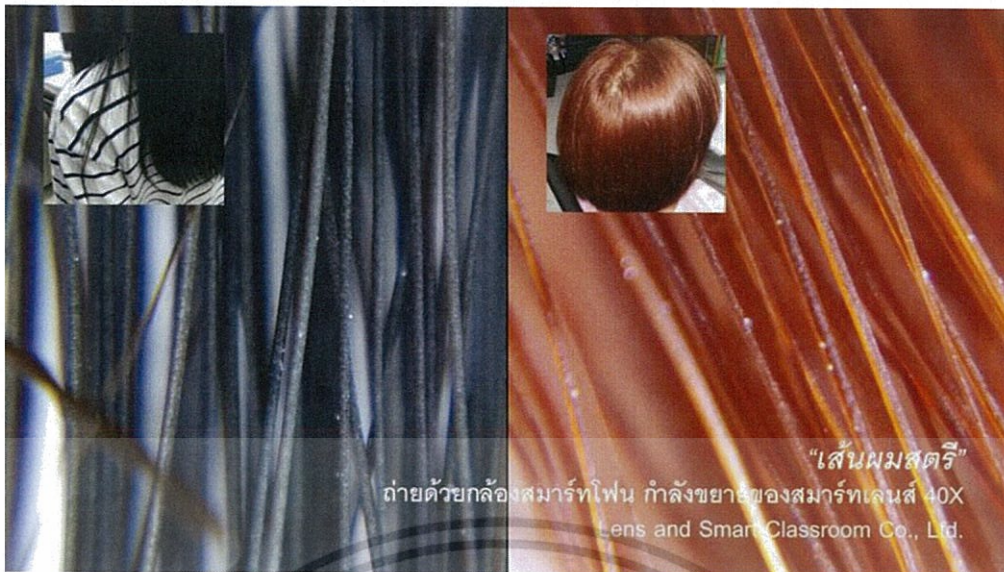
รูปที่ 2.16. เลนส์ถ่ายภาพ CU-Smart Lens

สมาร์ทเลนส์ Smart lens -Wide & Macro Lens เป็นเลนส์ถ่ายภาพแบบแม่เหล็ก สำหรับติดกับ Smart Phone iPad Tablet ตัวกล้องประกอบด้วยเลนส์ 2 แบบ คือ เลนส์ถ่ายภาพแบบขยาย (Macro) และเลนส์ถ่ายภาพแบบมุมกว้าง (Wide) เพื่อถ่ายภาพในมุมมองใหม่ ๆ เช่น การถ่ายภาพวัตถุขนาดเล็กมาก หรือภาพมุมกว้าง ภาพวิว [11] เป็นสิ่งประดิษฐ์ที่เปลี่ยนการใช้งานของกล้องจุลทรรศน์ โดย Smart Lens มีลักษณะเป็นตัวหนีบ มาหนีบติดกับกล้องของโทรศัพท์ Smartphone ก็จะทำให้ Smartphone กลายเป็นกล้องจุลทรรศน์ขนาดย่อมได้ และพร้อมที่จะพกพาไปใช้ได้ทุกที่ ซึ่ง Chula Smart Lens มีความสะดวกในการใช้งานเมื่อเทียบกับการใช้กล้องจุลทรรศน์ Smart Lens กำลังขยายภาพ 20x กับ Smartphone ก็สามารถใช้แทนกล้องจุลทรรศน์ได้ ทั้งนี้ จะมีกำลังขยายเพิ่มเป็น 400x เมื่อใช้ร่วมกับ Digital zoom ของ Smartphone^[12]

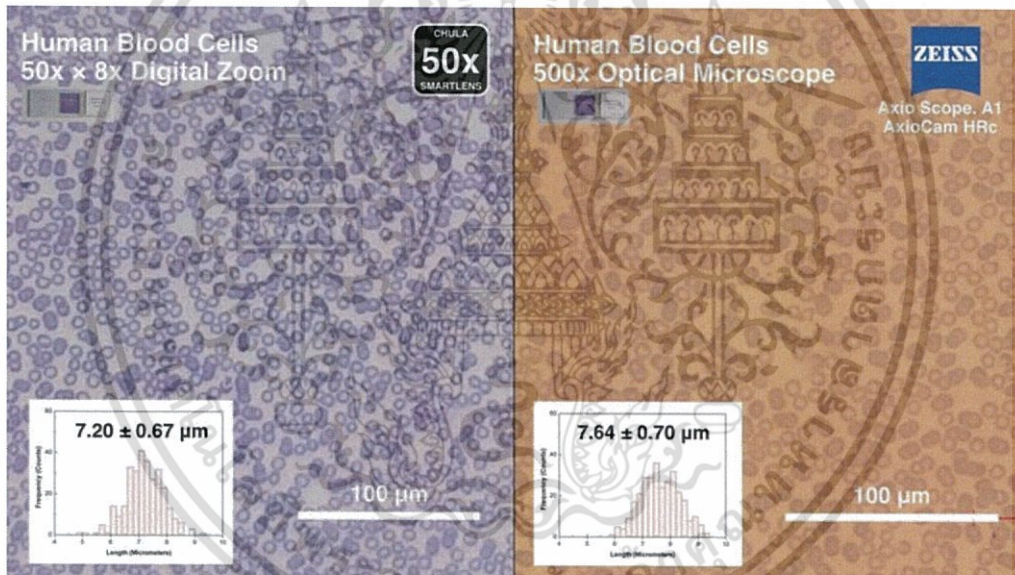


รูปที่ 2.17. ตัวอย่างภาพถ่ายหนามแฉกของกิ้งก่าครา ด้วยกล้องสมาร์ทโฟน กำลังขยายของสมาร์ทเลนส์ 20X^[13]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.18. ตัวอย่างภาพถ่าย เส้นผมสตรี ด้วยกล้องสมาร์ทโฟน กำลังขยายของSmartLens 40X [13]



รูปที่ 2.19. ตัวอย่างภาพถ่ายระดับเซลล์จากสไลด์ถาวร ด้วยกล้องสมาร์ทโฟน กำลังขยายของSmartLens 50X เทียบเท่ากับกล้องจุลทรรศน์ใช้แสงปกติที่กำลังขยาย 500x ในแบบส่องผ่าน (Transmission Mode) สำหรับกล้องจุลทรรศน์ในค่าแสงปกติ [13]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

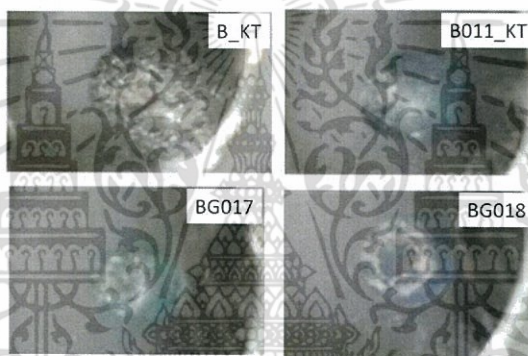
บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

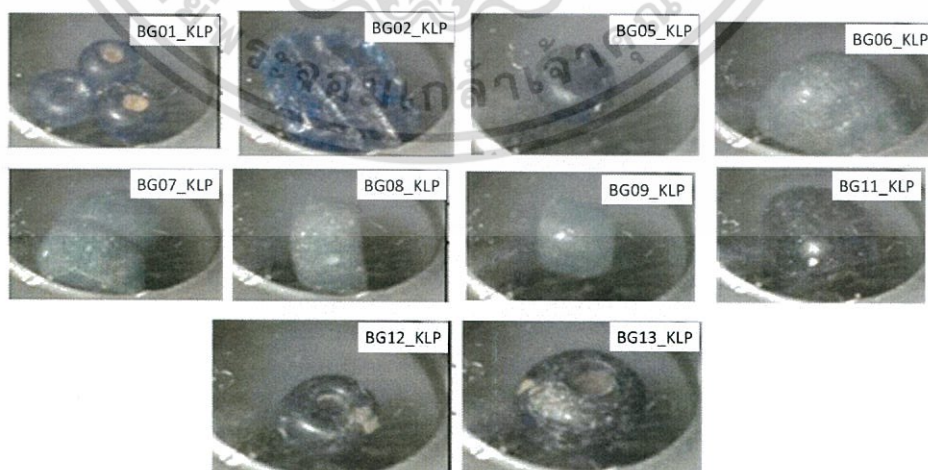
เพื่อให้สอดคล้องกับวัตถุประสงค์ จึงมีวิธีการดำเนินงานวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่

3.1 การวิเคราะห์เอกลักษณ์ของธาตุองค์ประกอบในลูกปิดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงินจากแหล่งโบราณคดีต่าง ๆ

3.1.1 คัดเลือกตัวอย่างลูกปิดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงิน จากแหล่งโบราณคดี คลองท่อม จังหวัดกระบี่, คูลำพัน จังหวัดปราจีนบุรี, บ้านเชียง จังหวัดอุดรธานี และ จากแหล่งสาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์ รวมจำนวน 18 ตัวอย่าง บันทึกภาพ และกำหนดรหัส ดังรูปที่ 3.1, 3.2, 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ

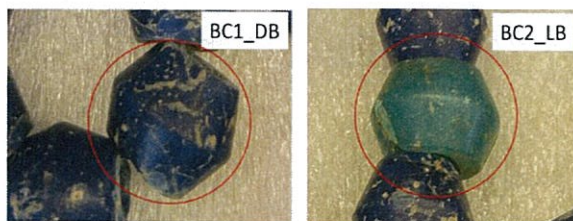


รูปที่ 3.1. ตัวอย่างลูกปิดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงิน จากแหล่งโบราณคดี คลองท่อม จังหวัดกระบี่ จำนวน 4 ตัวอย่าง โดยที่ “KT” หมายถึง “คลองท่อม”

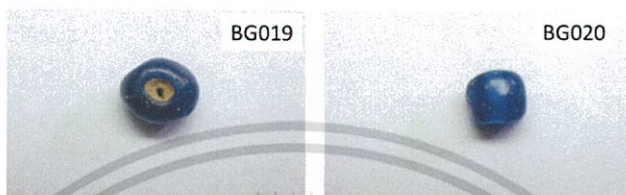


รูปที่ 3.2. ตัวอย่างลูกปิดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงิน จากแหล่งโบราณคดีคูลำพัน จังหวัดปราจีนบุรี จำนวน 10 ตัวอย่าง โดยที่ “KLP” หมายถึง “คูลำพัน”

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3. ตัวอย่างลูกปัดแก้วสีน้ำเงินและสีฟ้า จากแหล่งโบราณคดีบ้านเชียง จังหวัดอุดรธานี จำนวน 2 ตัวอย่าง โดยที่ “BC” หมายถึง “บ้านเชียง”



รูปที่ 3.4. ตัวอย่างลูกปัดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงิน จากแหล่งโบราณคดี จากแหล่งสาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์จำนวน 2 ตัวอย่าง

3.1.2 นำลูกปัดแต่ละเม็ด ใส่ในที่ใส่ตัวอย่าง Sample Cup ทำจากเทฟลอน และ ¼ mil Polypropylene film แล้วนำมาวางบน Measurement window ของเครื่องมือ PXRF (Portable X-ray) ดังรูปที่ 3.5 และ 3.6 ตามลำดับ



รูปที่ 3.5. ที่ใส่ตัวอย่าง Sample Cup



รูปที่ 3.6. วางชิ้นงานที่ต้องการวิเคราะห์ลงบน Measurement window ของเครื่องมือ PXRF ที่ติดตั้งได้ฐาน MOBILE TEST STAND

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.3 เปิดเครื่อง PXRF ซึ่งสามารถควบคุมผ่านคอมพิวเตอร์โดยโปรแกรม NDT_r เพื่อให้เกิดความสะดวกในการวิเคราะห์ เลือกโหมด วิเคราะห์ Test All Geo ตั้งค่าพลังงานกระตุ้น 4 ช่วงพลังงาน ตั้งแต่ 8-50 kV โดยกำหนดเวลานับวัดของแต่ละช่วงพลังงานเท่ากับ 15 วินาที

3.1.4 เมื่อครบเวลาวัด เปิดฝาท่อ แล้วเปลี่ยนเป็นตัวอย่างต่อไป จากนั้นจึงทำการวัดต่อเนื่องโดยใช้เงื่อนไขของพลังงานกระตุ้นและเวลานับวัดเท่ากัน

3.1.5 เมื่อวัดตัวอย่างครบแล้ว ทำการถ่ายโอนข้อมูลผลวิเคราะห์เชิงปริมาณและสเปกตรัมของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่ปล่อยออกมาจากตัวอย่างโดยใช้โปรแกรม NDT

3.1.6 เปิดแฟ้มข้อมูลโดยใช้โปรแกรม excel เพื่อการจัดการวิเคราะห์และประมวลผลข้อมูลทั้งหมด

3.2 การวิเคราะห์ความแตกต่างระหว่างลูกปิดแก้วและลูกปิดหิน

3.2.1 คัดเลือกตัวอย่างเศษแก้วโบราณ ลูกปิดแก้วโบราณ และลูกปิดหิน จำนวนรวม 14 ตัวอย่าง บันทึกภาพ และกำหนดรหัส ได้แก่ ตัวอย่างเศษแก้วจากแหล่งโบราณคดีระนอง 1 ตัวอย่าง (Glass_RN01), แหล่งโบราณคดีทุ่งตึก 3 ตัวอย่าง (Glass_TT01, Glass_TT02 และ Glass_TT03) ตัวอย่างลูกปิดแก้วใสโบราณจากแหล่งโบราณคดีคลองท่อม (BG009_KT) และดงแม่นางเมือง รวมจำนวน 3 ตัวอย่าง (BG002 และ BG005) ตัวอย่างลูกปิดแก้วใสไม่ทราบแหล่งที่มา 2 ตัวอย่าง (Z1 และ Z2) และตัวอย่างลูกปิดหินอาเกตจำนวน 5 ตัวอย่าง (AG1, AG2, AG3, AG4 และ AG5)

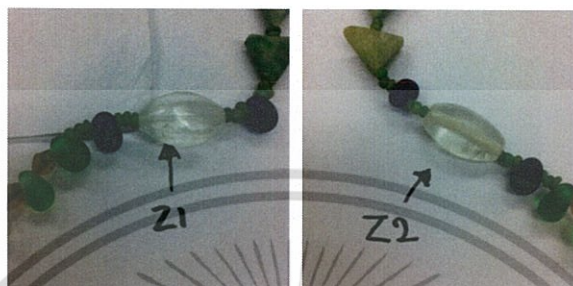


รูปที่ 3.7. ตัวอย่างเศษแก้วโบราณจากแหล่งโบราณคดีระนอง และ ทุ่งตึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.8. ตัวอย่างลูกปัดแก้วใสโบราณจากแหล่งโบราณคดีคลองท่อมและดงแม่นางเมือง



รูปที่ 3.9. ตัวอย่างลูกปัดแก้วใสไม่ทราบแหล่งที่มา 2 ตัวอย่าง (Z1 และ Z2)



รูปที่ 3.10. ตัวอย่างลูกปัดหินอาเกตจำนวน 5 ตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

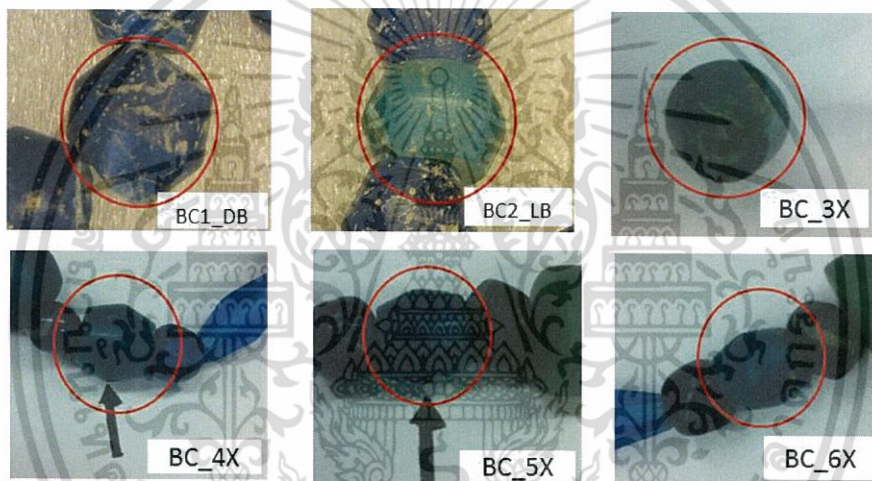
3.2.2 นำตัวอย่างเศษแก้วจากแหล่งโบราณคดีระนองและทุ่งตึก บันทึกถ่ายรูปด้วยกล้องกำลังขยาย x50 โดยใช้อุปกรณ์ Chula smart lens ต่อพ่วงเข้ากับเลนส์ถ่ายภาพปกติของโทรศัพท์มือถือ

3.2.3 นำตัวอย่างลูกปัดแก้วใสโบราณ เศษแก้วโบราณ และลูกปัดหินไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค PXRF ตามขั้นตอนในข้อ 3.1.2 – 3.1.6

3.3 การศึกษาความแตกต่างระหว่างลูกปัดแก้วโบราณและลูกปัดแก้วที่สร้างขึ้นใหม่

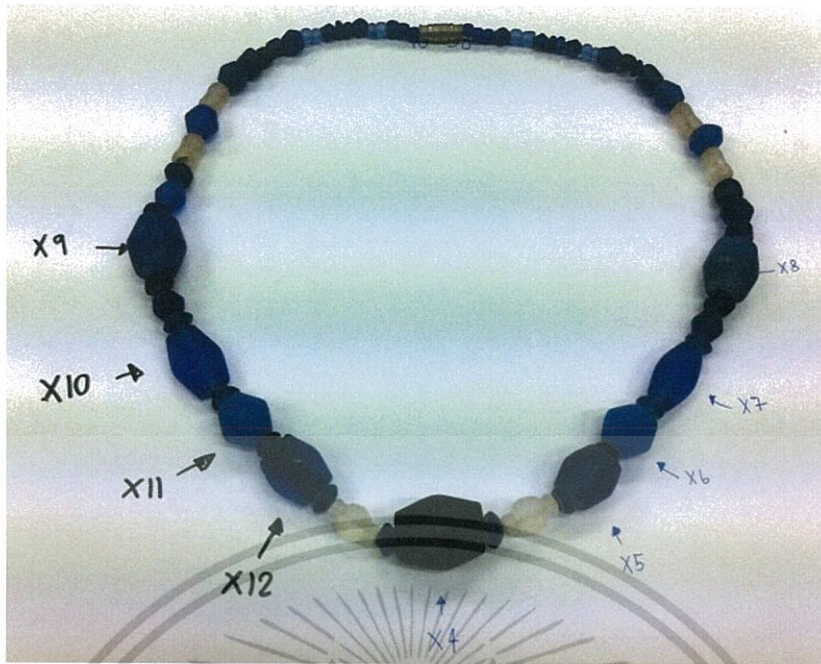
3.3.1 คัดเลือกตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์ บันทึกภาพและกำหนดรหัสดังต่อไปนี้

3.3.1.1. ลูกปัดแก้วโบราณสีฟ้าและสีน้ำเงินบ้านเชียงจำนวน 6 ตัวอย่าง ได้แก่ BC1_DB, BC2_LB, BC_3X, BC_4X, BC_5X และ BC_6X



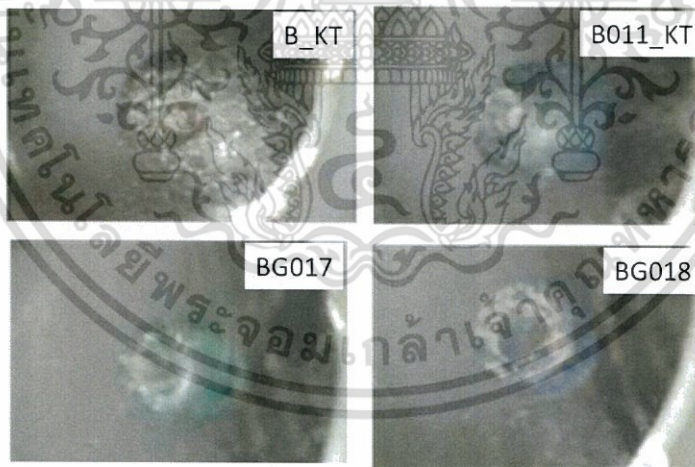
รูปที่ 3.11. ตัวอย่างลูกปัดแก้วโบราณสีฟ้าและสีน้ำเงินบ้านเชียง

3.3.1.2. ลูกปัดแก้วสีน้ำเงินไม่ทราบแหล่งที่มาแต่มีลักษณะคล้ายลูกปัดบ้านเชียงจำนวน 9 ตัวอย่าง ซึ่งได้แก่ X4 ถึง X12



รูปที่ 3.12.ลูกปัดแก้วสีน้ำเงินไม่ทราบแหล่งที่มา

3.3.1.3 ลูกปัดแก้วโบราณสีฟ้าและสีน้ำเงินจากแหล่งโบราณคดีคลองท่อมจำนวน 4 ตัวอย่าง ได้แก่ B_KT, B011_KT, BG017 และ BG018



รูปที่ 3.13. ตัวอย่างลูกปัดแก้วโบราณจากแหล่งโบราณคดีคลองท่อม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.1.4 ลูกปิดแก้วที่ทำขึ้นใหม่จากก้อนแก้วโบราณจากคลองท่อม ได้แก่ BG010, BG031 และ BG032



รูปที่ 3.14. ตัวอย่างลูกปิดแก้วที่ทำขึ้นใหม่จากก้อนแก้วโบราณจากคลองท่อม

3.3.2 นำตัวอย่างลูกปิดโบราณ ลูกปิดแก้วโบราณและลูกปิดใหม่ ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค PXRF ตามขั้นตอนในข้อ 3.1.2 – 3.1.6

3.3.3 นำตัวอย่างลูกปิด BG031 ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

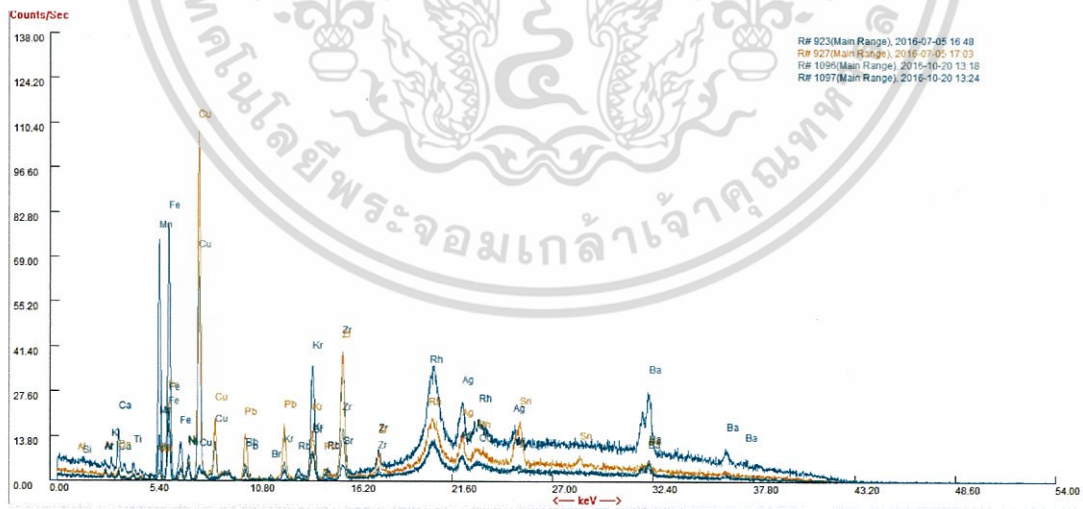
บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

หลังจากที่นำตัวอย่างลูกปัดเข้าสู่กระบวนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค PXRF ผลที่ได้จะปรากฏในรูปแบบของกราฟสเปกตรัมของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่ปล่อยออกมาจากตัวอย่าง และสามารถถ่ายโอนข้อมูลและจัดเก็บผลวิเคราะห์ทั้งในรูปแบบสเปกตรัมและผลวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุที่พบในรูปแบบไฟล์ csv และ excel จากนั้นประมวลผลวิเคราะห์ข้อมูล ในเชิงสถิติต่าง ๆ โดยใช้โปรแกรม excel เพื่อจัดกลุ่มลูกปัดที่มีธาตุองค์ประกอบคล้ายกัน และจำแนกความแตกต่างของลูกปัดในแต่ละกลุ่ม

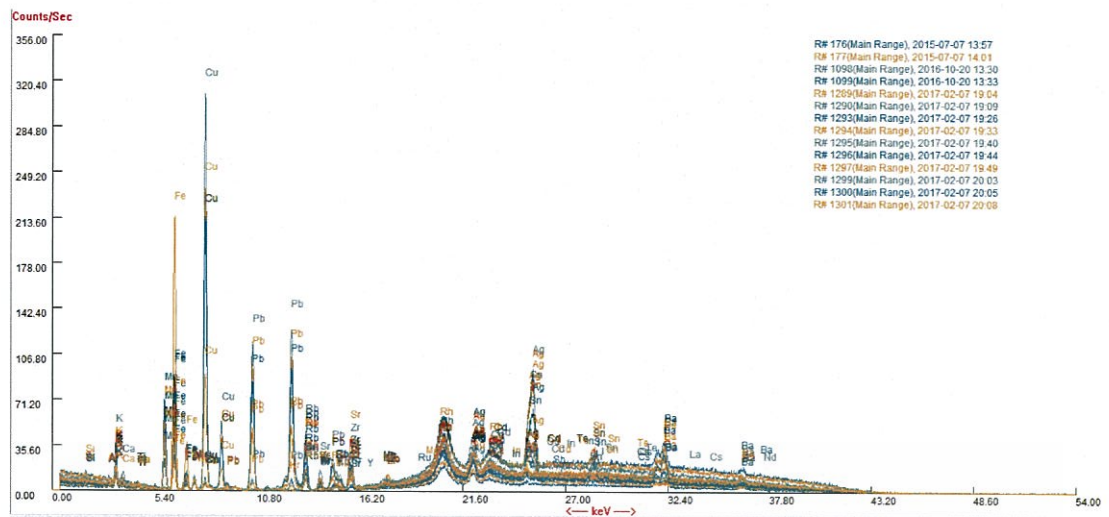
4.1 การวิเคราะห์เอกลักษณ์ของธาตุองค์ประกอบในลูกปัดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงินจากแหล่งโบราณคดี

จากการนำตัวอย่างลูกปัดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงิน จากแหล่งโบราณคดี คลองท่อม, คู้ลำพัน, บ้านเชียง และ แหล่งโบราณคดีจากจากสาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์ รวมจำนวน 18 ตัวอย่าง มาวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยวิธี PXRF ได้ผลดังปรากฏในรูปแบบของสเปกตรัมของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (Characteristic X-ray) ที่ปล่อยออกมาจากตัวอย่าง ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานของรังสีเอกซ์ (keV) และอัตรานับ (counts/sec) ดังรูปที่ 4.1 และ 4.2.



รูปที่ 4.1 สเปกตรัมรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากเครื่อง PXRF ค่าพลังงานแสดงถึงธาตุที่พบในตัวอย่างของลูกปัดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงินจากแหล่งคลองท่อม จำนวน 4 ตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



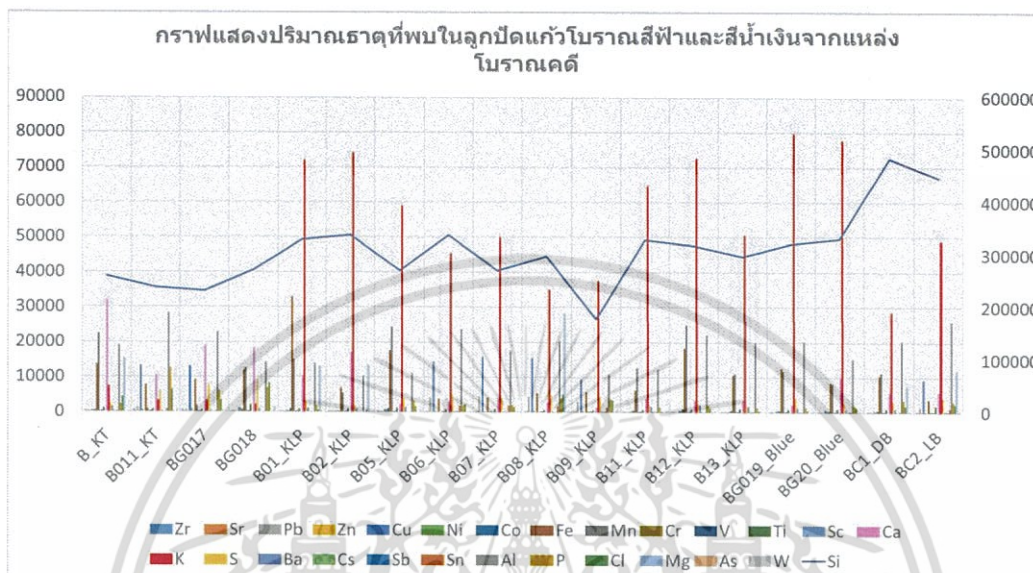
รูปที่ 4.2 สเปกตรัมรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากเครื่อง PXRF ค่าพลังงานแสดงถึงธาตุที่พบในตัวอย่าง ของลูกปัดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงินจากแหล่งโบราณคดี คุ้งลำพัน บ้านเชียง และจากสาธารณรัฐ แห่งสหภาพเมียนมาร์ จำนวน 14 ตัวอย่าง

จากกราฟที่ 4.1 และ 4.2. พบว่าผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงคุณภาพ (Qualitative analysis) ปรากฏชนิดของธาตุคล้ายกัน แต่อัตราส่วนวัตต์แตกต่างกันทั้งนี้เพราะผลจากปริมาณองค์ประกอบ โดยรวม (matrix effect) ต่างกัน ถึงแม้อัตราส่วนวัตต์จะสัมพันธ์กับปริมาณธาตุนั้น ๆ แต่การเปลี่ยน อัตราส่วนวัตต์ให้เป็นร้อยละปริมาณธาตุ (%) หรือ ppm จะขึ้นกับตัวแปรอื่นอีกได้แก่ ความเข้มของต้น กำเนิดรังสีกระตุ้น ความสามารถในการดูดกลืนพลังงานของแต่ละธาตุ (absorption edge) และ ประสิทธิภาพของระบบวัดรังสีที่พลังงานต่าง ๆ ซึ่งในการศึกษาวิจัยนี้ ได้ใช้การประมวลค่าตัวแปร ดังกล่าวในโหมดของการวิเคราะห์แบบ Test all geo ที่ออกแบบเพื่อการวิเคราะห์ธาตุในตัวอย่าง กลุ่มดิน หิน และแร่ โดยระบบจะทำงานอัตโนมัติ และแสดงผลปริมาณของแต่ละธาตุในลักษณะ real time ผ่านโปรแกรม NDT ซึ่งสามารถถ่ายโอนข้อมูลโดยโปรแกรม NDT เพื่อวิเคราะห์ในเชิงสถิติ ต่อไป

โดยทั่วไป ในวัตถุดิบในการผลิตลูกปัดแก้วที่มีซิลิกา เป็นองค์ประกอบหลักได้แก่ ททราย (silica) ปูนขาว (lime) และโซดา (soda) ซึ่งจะเรียกว่า “ธาตุหลัก” ส่วนธาตุอื่น ๆ ที่ใช้เพื่อเพิ่ม คุณสมบัติต่าง ๆ จะพบในปริมาณไม่มาก เรียกว่า “ธาตุรอง” ส่วนธาตุที่ปนอยู่ตามธรรมชาติของ วัตถุดิบซึ่งมีปริมาณน้อยหรือธาตุที่ทำให้แก้วหรือกระจกมีสี เรียก “ธาตุปริมาณน้อย”

4.1.1 วิเคราะห์ข้อมูลธาตุหลัก

วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ จากตัวอย่างลูกปิดแหล่งโบราณคดี คลองท่อม คู้ลำพัน บ้านเชียง และเปรียบเทียบกับตัวอย่างจากสาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์ ที่มีบริเวณที่ตั้งใกล้กับประเทศไทยในปัจจุบัน เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ของความสัมพันธ์ระหว่างชุมชนในสมัยโบราณ



รูปที่ 4.3. กราฟปริมาณธาตุทั้งหมดในลูกปิด 18 ตัวอย่าง

แกน X คือ ชื่อตัวอย่างลูกปิด

1. B_KT , B011_KT , BG017 , BG018 คือ ตัวอย่างจากแหล่งโบราณคดีคลองท่อม
2. B01_KLP,B02_KLP,B05_KLP,B06_KLP,B07_KLP,B08_KLP,B09_KLP,B11_KLP, B12_KLP,B13_KLP คือ ตัวอย่างจากแหล่งโบราณคดีคู้ลำพัน
3. BG019 , BG020 คือ ตัวอย่างจากแหล่งขุดพบจากสาธารณรัฐสหภาพเมียนมาร์
4. BC1_DB , BC2_LB คือ ตัวอย่างจากแหล่งโบราณคดีบ้านเชียง

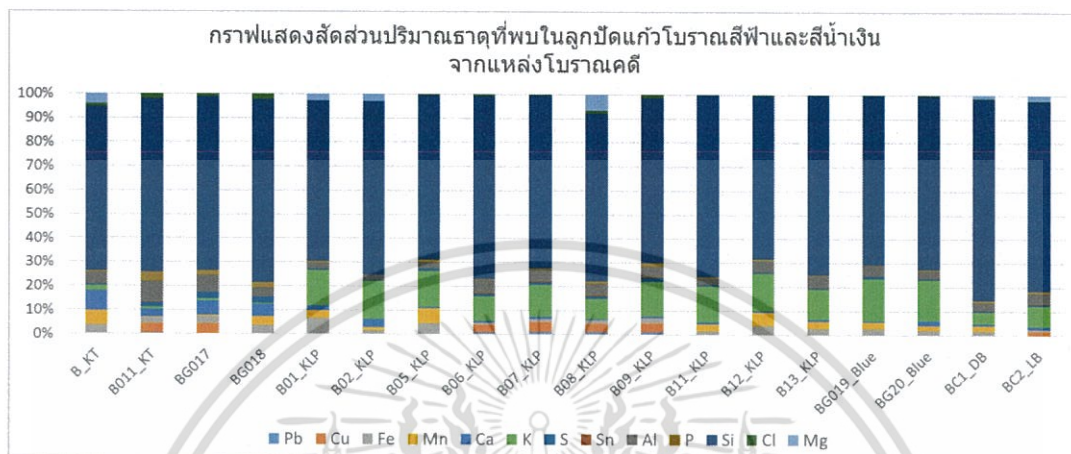
แกน Y ปฐมภูมิฝั่งซ้าย คือ ค่าที่วัดได้ในหน่วย ppm

แกน Y ทุติยภูมิฝั่งขวา คือ ค่าที่วัดได้ในหน่วย ppm เฉพาะ ของธาตุ Si (เส้นสีน้ำเงิน)

ผลการวิจัยพบว่าธาตุในลูกปิดโบราณสีฟ้าและสีน้ำเงินรวม 18 ตัวอย่าง ประกอบด้วยธาตุต่าง ๆ ดังนี้ Zr , Sr , Pb , Zn , Cu , Ni , Co , Fe, Mn, Cr, V, Ti, Sc, Ca, K, S, Ba, Cs, Sb, Sn, Al, P, Cl, Mg, As, W และ Si เมื่อเปรียบเทียบปริมาณธาตุที่พบในแต่ละตัวอย่างจากรูปที่ 4.3 พบว่ารูปแบบของกราฟ ในกลุ่มของลูกปิดจากแหล่งคลองท่อม มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน ซึ่งแตกต่างจากแหล่งคู้ลำพัน บ้านเชียง และแหล่งประเทศเมียนมาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลูกปัดโบราณจากแหล่งคูลำพัน บ้านเชียง และจากสาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์ พบโปแตสเซียม (K) (กราฟแท่งสีแดง) ในปริมาณสูงทั้งสามแหล่ง และยังพบว่ามีแนวโน้มของธาตุอื่น ๆ ไปในทิศทางเดียวกันอีกด้วย ในขณะที่ปริมาณของ K จากแหล่งคลองท่อม มีปริมาณน้อยกว่า จากแหล่งอื่นอย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 4.4. กราฟแสดงสัดส่วนปริมาณธาตุหลักและธาตุรองที่พบในลูกปัดแก้วโบราณสีฟ้าและสีน้ำเงิน จากแหล่งโบราณคดีต่าง ๆ

เมื่อนำข้อมูลปริมาณธาตุในรูปที่ 4.3 มาแสดงผลในรูปแบบร้อยละโดยคำนวณให้ผลรวมของทุกธาตุเท่ากับร้อยละ 100 พบว่า ถึงแม้ลูกปัดโบราณทุกแหล่งจะพบสัดส่วนของ Si อยู่ในปริมาณใกล้เคียงกัน คือ 66 - 76 % ลูกปัดจากแหล่งโบราณคดีคลองท่อม (สีตัวอย่างแรกในกราฟรูปที่ 4.4) พบธาตุที่เป็นธาตุหลักเป็นอันดับที่หนึ่งได้แก่ Si และ รองลงมาคือ Al และ Ca แต่พบปริมาณของ K น้อย ในขณะที่ลูกปัดจากแหล่งโบราณคดีคูลำพัน บ้านเชียง และจากสาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์ พบ Si เป็นธาตุที่มีปริมาณสูงเป็นอันดับหนึ่งเช่นกัน แต่ธาตุรองที่พบคือ K และ Al โดยพบ Ca ในปริมาณน้อย ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะที่แตกต่างจากแหล่งโบราณคดีที่คลองท่อมอย่างชัดเจน

ด้วยธาตุ Ca และ K ต่างมีคุณสมบัติเดียวกันคือ เป็นธาตุที่ช่วยในการขึ้นรูปเกิดการตกผลึกเป็นไปอย่างช้า ๆ ทำให้การเรียงตัวของผลึกออกมาสวยงาม[3] จึงสันนิษฐานว่าลูกปัดโบราณจากแหล่งคลองท่อม มีกรรมวิธีผลิตหรือใช้วัตถุดิบที่แตกต่างจากแหล่งอื่น

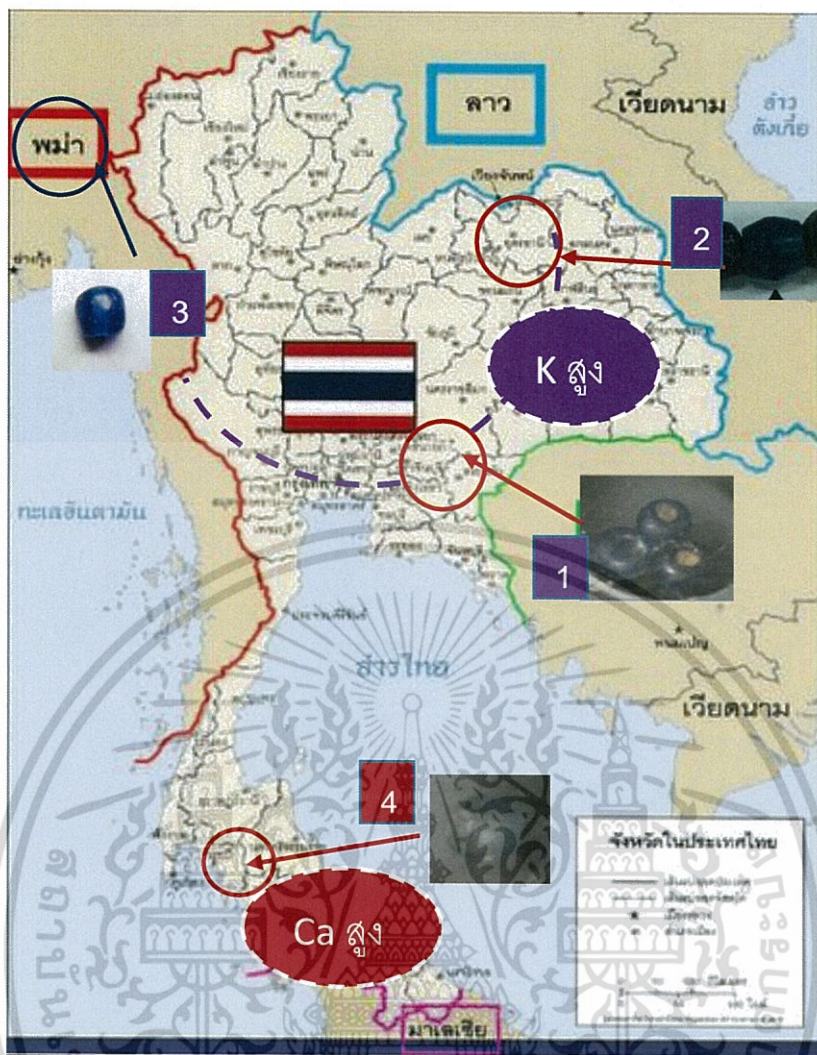
จากการเปรียบเทียบผลวิเคราะห์ลูกปัดโบราณจากแหล่งคูลำพัน บ้านเชียง และแหล่ง
 สาธารณรัฐแห่งประเทศเมียนมาร์ พบรูปแบบที่คล้ายกันของชนิดและปริมาณของธาตุองค์ประกอบ
 และเนื่องจากแหล่งในสาธารณรัฐแห่งประเทศเมียนมาร์ อยู่ใกล้กับประเทศไทย ความคล้ายคลึง
 ดังกล่าว จึงสะท้อนรูปแบบการผลิตที่คล้ายกัน หรือใช้วัตถุดิบจากแหล่งเดียวกัน ซึ่งเป็นแนวทางใน
 การศึกษาความเป็นไปได้ของความสัมพันธ์ระหว่างชุมชนในด้านต่าง ๆ ได้แก่ การคมนาคม เศรษฐกิจ
 และวัฒนธรรม เป็นต้น ตามเส้นทางการเดินทางของลูกปัด

เมื่อนำแผนที่โบราณ ซึ่งแสดงบริเวณอำเภอศรีมโหสถ (มีที่ตั้งติดกับแหล่งโบราณคดีคูลำพัน) เคย
 เป็นเมืองท่าในสมัยทวารวดี และแผนที่ปัจจุบันมาพิจารณาประกอบกับลักษณะทางกายภาพของ
 ประเทศ สนับสนุนความสัมพันธ์ ระหว่างชุมชนคูลำพัน บ้านเชียง และจากสาธารณรัฐแห่งสหภาพ
 เมียนมาร์ ที่แสดงออกมาในรูปแบบของ เทคโนโลยีการผลิตลูกปัดแก้วที่คล้ายกัน หรืออาจจะมีการ
 ติดต่อกันระหว่างชุมชนอีกด้วย



รูปที่ 4.5. แผนที่เมืองโบราณบริเวณอ่าวไทยสมัยทวารวดี (ก่อนสมัยสุโขทัย)^[14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



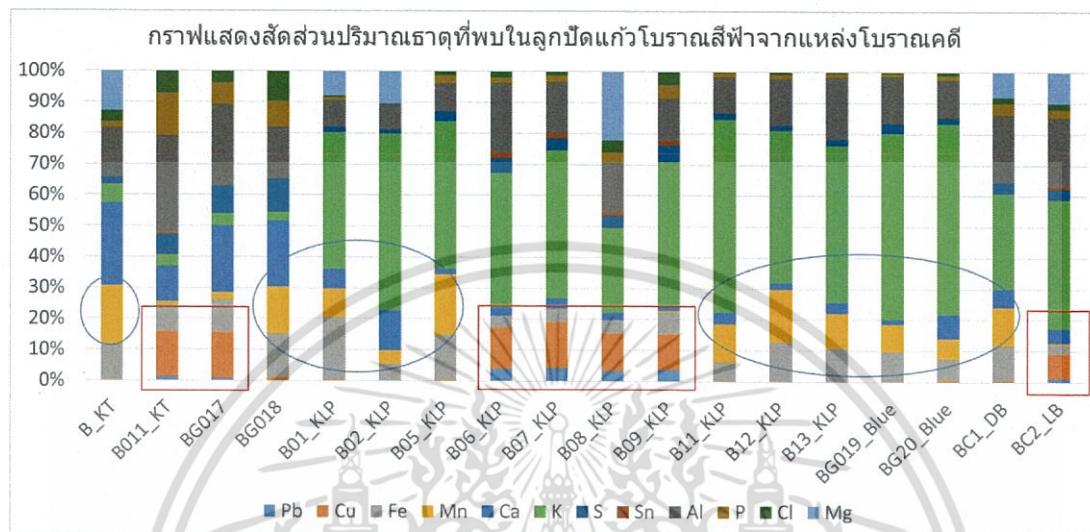
รูปที่ 4.6. แผนที่อ้างอิง^[15] เพิ่มเติมเพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแหล่งโบราณคดี ทั้ง 4 แหล่ง

ที่เชื่อมโยงโดยข้อมูลเอกลักษณ์ของลูกปัดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงินจากงานวิจัย ด้วยเส้นประสีม่วง แสดงถึง เส้นทางที่สันนิษฐานว่าอาจมีการติดต่อ หรือใช้เทคนิคการผลิตเดียวกัน จากผลการวิเคราะห์ ที่คล้ายกันมาก ซึ่งได้แก่ หมายเลข 1. ลูกปัดแก้วจากแหล่งโบราณคดีคู่อำพัน หมายเลข 2. ลูกปัดแก้ว จากแหล่งโบราณคดีบ้านเชียง หมายเลข 3. ลูกปัดแก้วจากสาธารณรัฐสหภาพเมียนมาร์ พบปริมาณ ของ K สูงทั้งในลูกปัดแก้วโทนสีฟ้าจนถึงสีน้ำเงินเข้ม ส่วน หมายเลข 4 คือ ลูกปัดแก้วจากแหล่ง โบราณคดีคลองท่อม ที่มีองค์ประกอบแตกต่างจากกลุ่มอื่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.2. วิเคราะห์ธาตุรองที่มีปริมาณสูง 10 อันดับจากธาตุทั้งหมดที่ตรวจพบ ยกเว้น Si















เพื่อวิเคราะห์รูปแบบของธาตุรองในลูกปัดจากแหล่งโบราณคดีต่าง ๆ โดยกำหนดอัตราส่วนร้อยละของธาตุรอง 10 ธาตุ รวมเท่ากับ 100 เพื่อพิจารณาความแตกต่างของธาตุองค์ประกอบรองที่ชัดเจนขึ้น

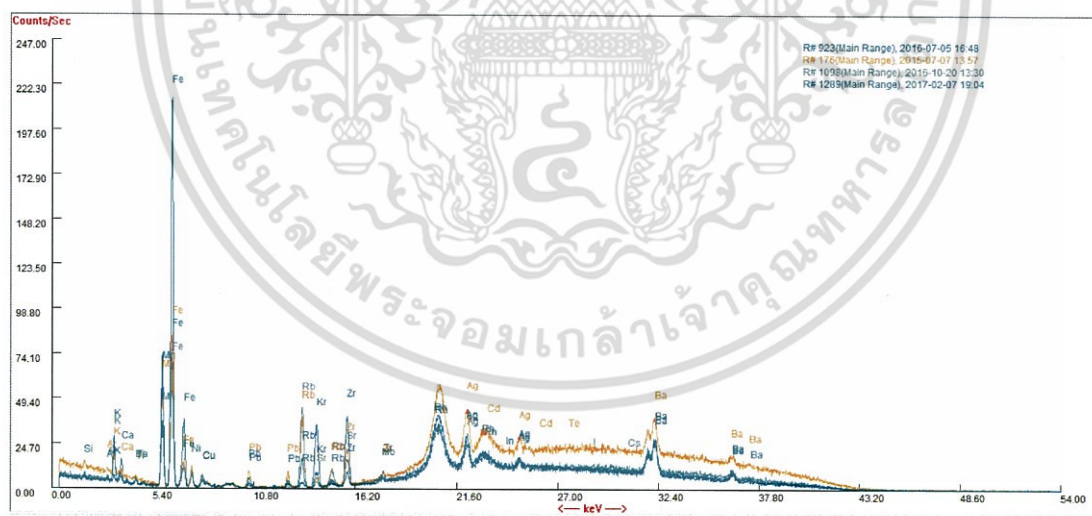


รูปที่ 4.7. กราฟแสดงรูปแบบของธาตุองค์ประกอบรอง 10 อันดับ

จากรูปที่ 4.7. พบว่านอกจาก Ca และ K ที่ทำให้จำแนกลูกปัดแก้วโบราณออกเป็นสองกลุ่มหลักแล้ว ยังสามารถแยก ๆ ได้อีกสองกลุ่มย่อย ได้แก่ กลุ่มที่พบ Cu สูง (สีส้มในรูปที่ 4.7) และ กลุ่มที่พบ Mn สูง (สีเหลืองในรูปที่ 4.7) เมื่อนำข้อมูลที่ได้ เปรียบเทียบกับสีที่เห็นได้จากตาเปล่า พบว่า กลุ่มที่มีปริมาณของ Mn สูง ได้แก่ กลุ่มลูกปัดจากทุกแหล่งที่ให้สีน้ำเงินถึงน้ำเงินเข้ม (Dark Blue) และ กลุ่มที่มีปริมาณของ Cu สูง ได้แก่ กลุ่มลูกปัดจากทุกแหล่งที่ให้สีฟ้าทึบ (Light Blue) ซึ่งเมื่อพิจารณาเลขออกซิเดชันของธาตุในการเกิดสี (ตารางที่ 4.1) จึงสันนิษฐานว่า สีน้ำเงินและสีฟ้าในลูกปัดโบราณเกิดจากธาตุองค์ประกอบที่ต่างกัน โดยสีน้ำเงินสันนิษฐานว่ามาจากส่วนผสมของ Manganate (V) และ สีฟ้ามีส่วนผสมของ Copper (II) และเมื่อกลับไปพิจารณาเปรียบเทียบสเปกตรัมรังสีเอกซ์ที่ได้จากลูกปัดโบราณสีฟ้าและสีน้ำเงิน (รูปที่ 4.8-4.9) และกราฟในรูปที่ 4.10 และ 4.11 จะเห็นความแตกต่างของค่านับวัดของ Cu ปรากฏขึ้นอย่างชัดเจนในลูกปัดสีฟ้า

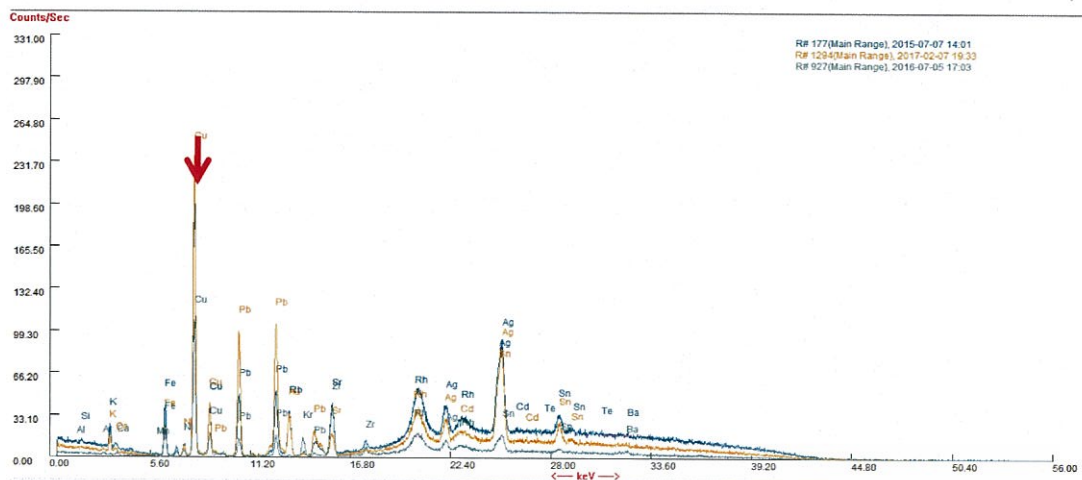
ตารางที่ 4.1. Color of chemicals^[16]

Manganese(III)	Mn^{3+}		Deep pink/red
Manganate(V)	MnO_4^{3-}		Deep blue
Manganate(VI)	MnO_4^{2-}		Dark green
Manganate(VII) (permanganate)	MnO_4^-		Deep purple
Iron(II)	Fe^{2+}		Very pale green
Iron(III)	Fe^{3+}		Very pale violet/brown
Iron(III) tetrachloro complex	$FeCl_4^-$		Yellow/brown
Cobalt(II)	Co^{2+}		Pink
Cobalt(III) ammine complex	$Co(NH_3)_6^{3+}$		Yellow/orange
Nickel(II)	Ni^{2+}		Light green
Nickel(II) ammine complex	$Ni(NH_3)_6^{2+}$		Lavender/blue
Copper(I) ammine complex	$Cu(NH_3)_2^+$		Colorless
Copper(II)	Cu^{2+}		Blue
Copper(II) ammine complex	$Cu(NH_3)_4^{2+}$		Indigo-blue

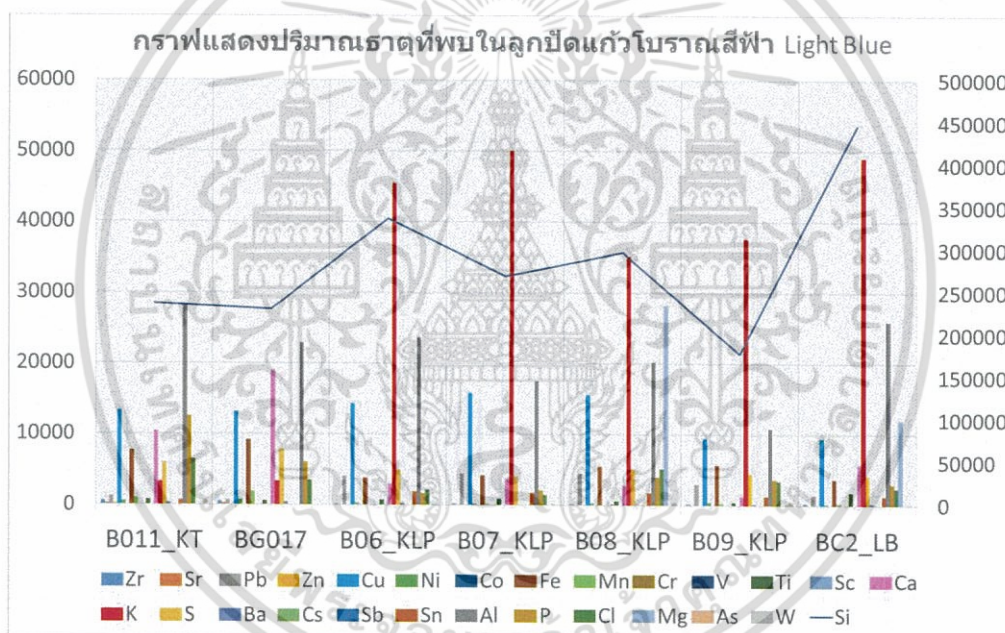


รูปที่ 4.8. สเปกตรัมรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากเครื่อง PXRF แสดงพลังงานของธาตุที่พบในตัวอย่าง ของ ลูกบิดแก้วโบราณสีน้ำเงิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

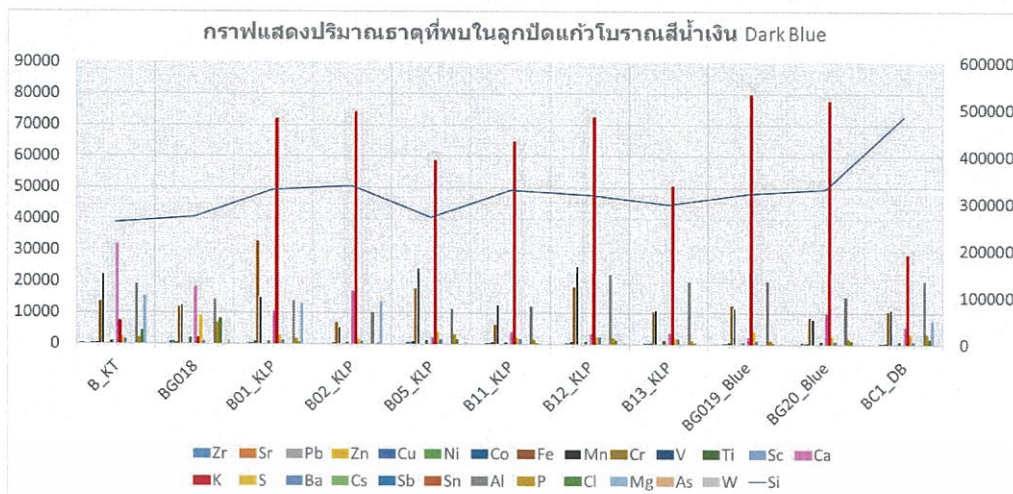


รูปที่ 4.9. สเปกตรัมรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากเครื่อง PXRF แสดงพลังงานของธาตุที่พบในตัวอย่าง ของ ลูกปิดแก้วโบราณสีฟ้า



รูปที่ 4.10. กราฟแสดงปริมาณธาตุที่พบในลูกปิดแก้วโบราณสีฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

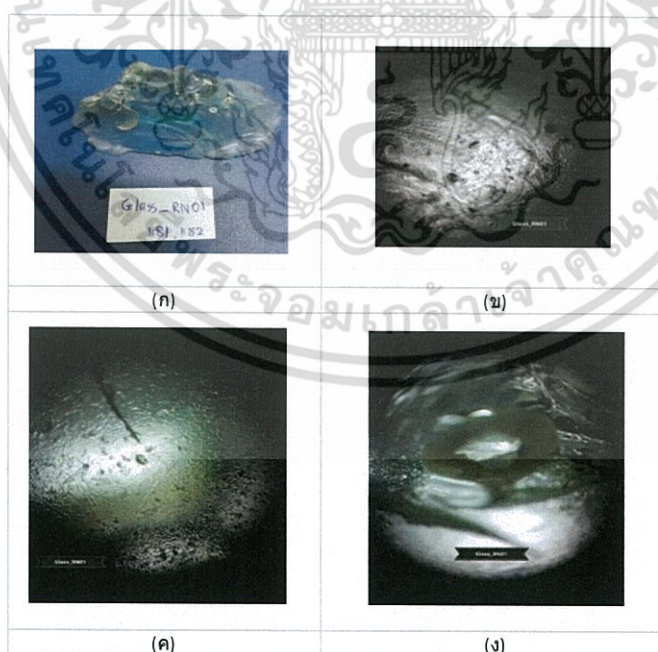


รูปที่ 4.11. กราฟแสดงปริมาณธาตุที่พบในลูกปิดแก้วโบราณสีน้ำเงิน

4.2. วิเคราะห์ความแตกต่างระหว่างลูกปิดแก้วและลูกปิดหิน

1. ศึกษาตัวอย่างก้อนแก้วจากแหล่งโบราณคดีระนองและทุ่งตึก

ใช้เลนส์ขยาย CU smart lens 50X ต่อเข้ากับเลนส์กล้องสมาร์ทโฟนพ่วงกับเลนส์ขยาย CU smart lens 50X บันทึกภาพถ่ายขยายพื้นผิวของตัวอย่างก้อนแก้วจากแหล่งโบราณคดีจังหวัดระนอง ได้แก่ Glass_RN_01 และ ก้อนแก้วจากแหล่งโบราณคดีทุ่งตึก 2 ตัวอย่าง ได้แก่ Glass_TT01 และ Glass_TT02



รูปที่ 4.12. ภาพถ่ายจากเลนส์ขยายพื้นผิวตัวอย่าง Glass_RN_01 ก้อนแก้วในเรือจมแหล่งโบราณคดี ที่จังหวัดระนอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูป 4.12 (ข) จะเห็นร่องรอยของการขีด และ ภาพ 4.12 (ค) ที่มีลักษณะของฟองอากาศกระจายโดยทั่ว ซึ่งอาจเกิดจากขั้นตอนการหลอมแก้วในสมัยโบราณ



รูปที่ 4.13. ภาพถ่ายจากเลนส์ขยายพื้นผิวของตัวอย่าง Glass_TT01 ก่อนแก้ว จากแหล่งโบราณคดีทุ่งตึก



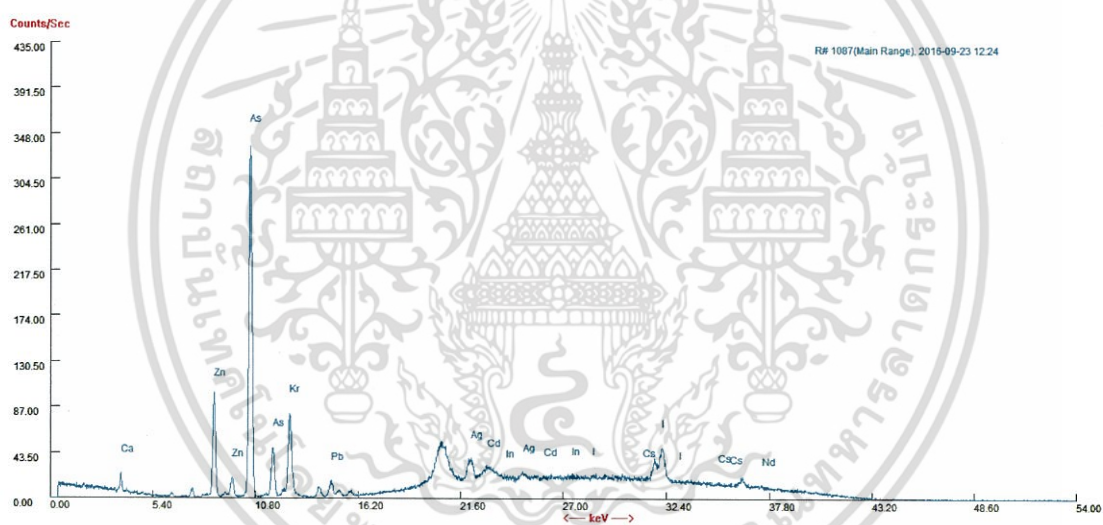
รูปที่ 4.14. ภาพถ่ายจากเลนส์ขยายพื้นผิวของตัวอย่าง Glass_TT03 เศษภาชนะแก้ว จากแหล่งทุ่งตึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

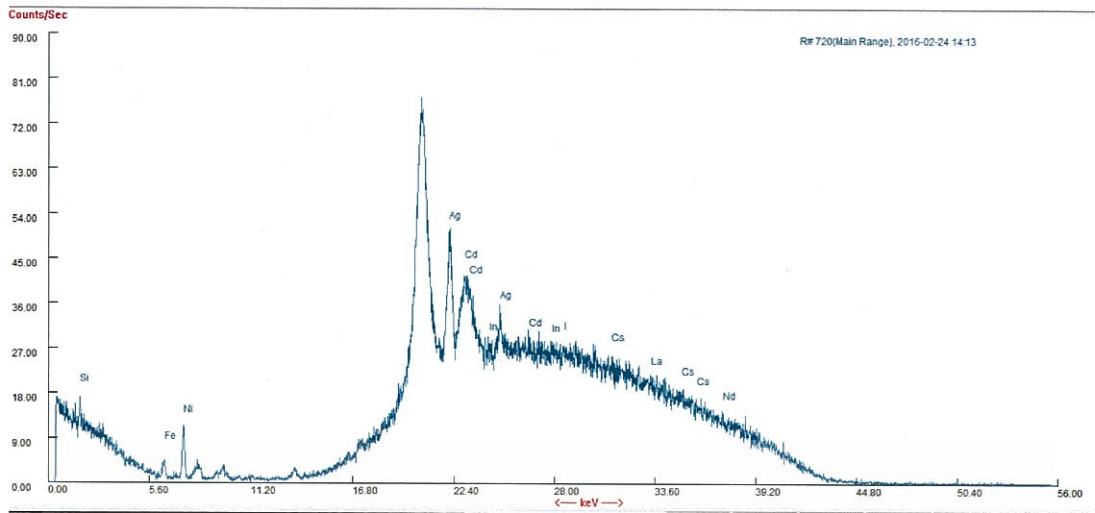
ลักษณะบางประการที่ปรากฏเมื่อใช้เลนส์กำลังขยายสูงดูบริเวณพื้นผิวลูกปิดแก้วโบราณสามารถสันนิษฐานเชื่อมโยงถึงเทคโนโลยีการผลิตได้ ตัวอย่างเช่น รูปร่างของฟองอากาศในลูกปิดแก้วและรอยไหลของเนื้อแก้ว ซึ่งโดยทั่วไป เกิดจากวิธีการผลิตหลัก ๆ 2 วิธี ได้แก่ การผลิตลูกปิดแก้วด้วยวิธีดึง (Drawn Bead) และการผลิตลูกปิดแก้วด้วยวิธีพัน (Wound Bead)^[1] นอกจากนี้การกระจายตัวของฟองอากาศยังเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมวัตถุดิบเข้าด้วยกัน และอุณหภูมิของสภาพแวดล้อมที่ลูกปิดแก้วเย็นตัวลง ส่วนรอยขีดเป็นแนวยาวไม่สม่ำเสมออาจจะใช้สันนิษฐานเครื่องมือหรือวัสดุที่นำมาใช้ประกอบการผลิตได้

4.2.1. วิเคราะห์ข้อมูลจากเครื่อง PXRF ในกรณีจำแนกลูกปิดแก้วและลูกปิดหิน

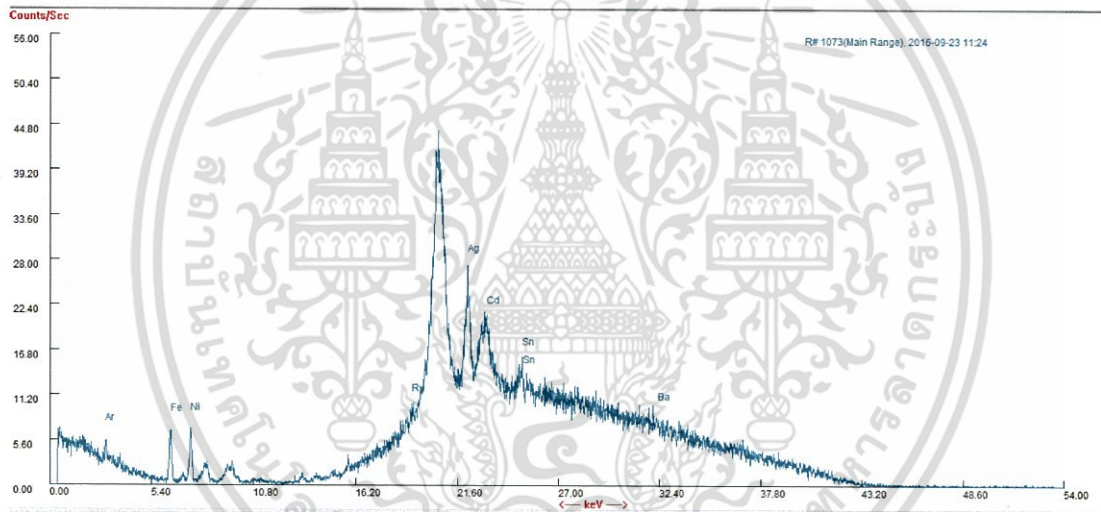
จากการที่นำตัวอย่างลูกปิดแก้ว และ ลูกปิดหินอาเกต เข้าสู่กระบวนการตรวจสอบด้วยเครื่อง PXRF นำผลขององค์ประกอบธาตุต่างๆที่พบ เพื่อตรวจสอบหาความแตกต่างระหว่างลูกปิดแก้วและหินได้ผลการวิจัยแสดงในรูปที่ 4.15-4.17



รูปที่ 4.15. สเปกตรัมรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากเครื่อง PXRF แสดงพลังงานของธาตุที่พบในตัวอย่างของลูกปิดแก้วใส (ingot) จากอำเภอลองท่อม (BG009_KT)



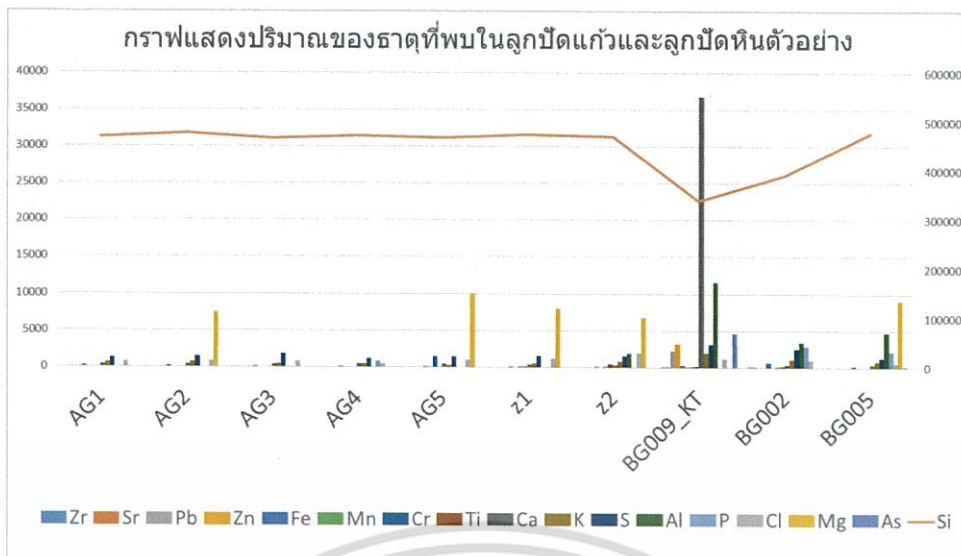
รูปที่ 4.16. สเปกตรัมรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากเครื่อง PXRf แสดงพลังงานของธาตุที่พบในตัวอย่างของลูกปิดหินอาเกต (AG1)



รูปที่ 4.17 สเปกตรัมรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากเครื่อง PXRf แสดงพลังงานของธาตุที่พบในตัวอย่างของเศษแก้วใสโบราณ จากแหล่งโบราณคดีดงแม่นางเมือง จังหวัดนครสวรรค์ (BG002)

จากสมมติฐานว่า ลูกปิดใสที่ทำจากแก้วและหินมีความแตกต่างกันหรือไม่ อย่างไร ผลการวิจัยพบว่า สเปกตรัมของลูกปิดแก้วใส (ingot) รูปที่ 4.15 มีความแตกต่างจาก สเปกตรัมของตัวอย่างหินอาเกต และ เศษแก้วโบราณ รูปที่ 4.16, 4.17 .เป็นอย่างมาก แสดงถึง เศษแก้วโบราณ ซึ่งมีลักษณะคล้ายชิ้นส่วนของภาชนะแก้วโบราณ มีความบริสุทธิ์สูง ใกล้เคียงหินธรรมชาติ เพื่อให้ได้ข้อมูลที่มีนัยสำคัญในเชิงสถิติ จึงได้ทำการวิเคราะห์ต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



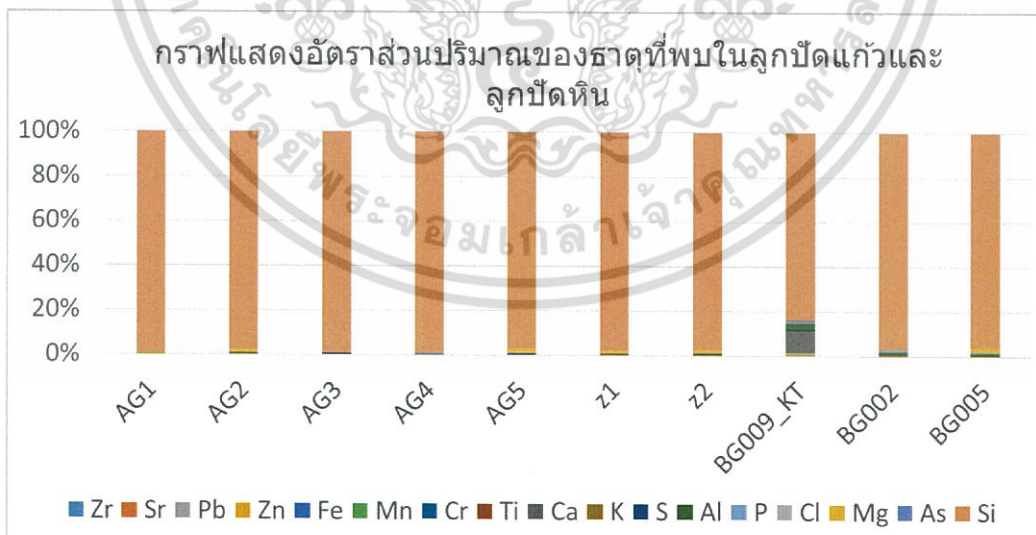
รูปที่ 4.18. กราฟแสดงปริมาณของธาตุที่พบในลูกบิดแก้วโบราณ (BG005) ภาชนะแก้วโบราณ (BG002) ลูกบิดแก้ว ingot (BG009_KT) ลูกบิดหิน (AG1-AG5) และลูกบิด unknown (Z1, Z2)

จากรูป 4.18.

แกน X คือ ชื่อตัวอย่างลูกบิด

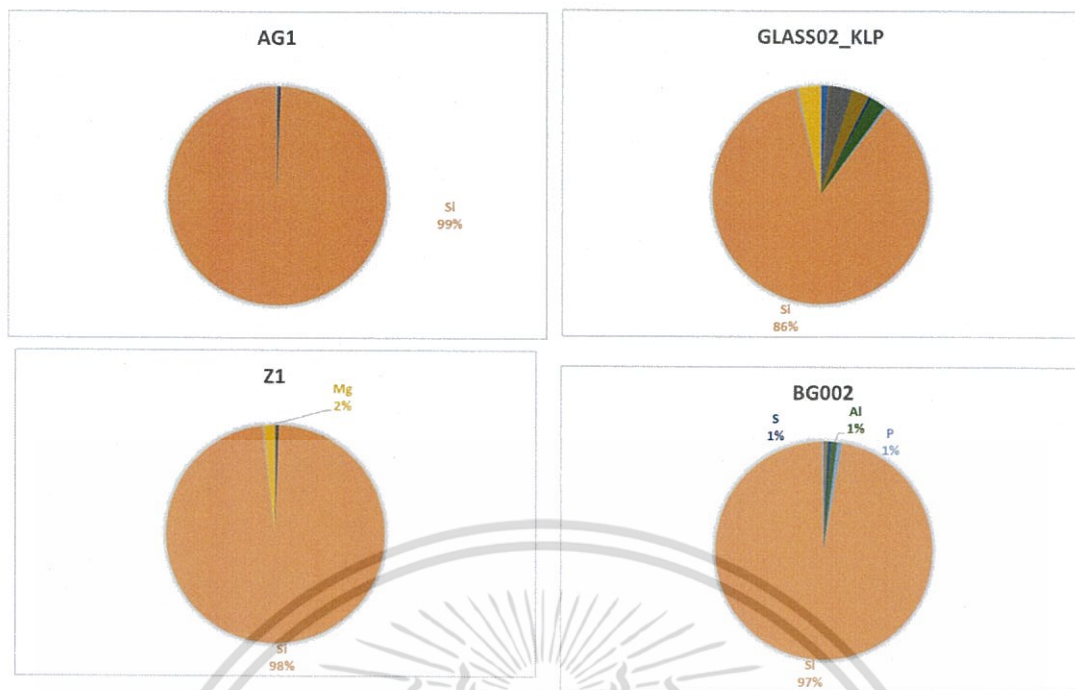
แกน Y ปฐมภูมิฝั่งซ้าย คือ ค่าที่วัดได้ในหน่วย ppm

แกน Y ทุติยภูมิฝั่งขวา คือ ค่าที่วัดได้ในหน่วย ppm เฉพาะ ของธาตุ Si (เส้นสีส้ม)



รูปที่ 4.19. กราฟแสดงอัตราส่วนปริมาณของธาตุที่พบในลูกบิดแก้วโบราณ (BG005) ภาชนะแก้วโบราณ (BG002) ลูกบิดแก้ว ingot (BG009_KT) ลูกบิดหิน (AG1-AG5) และลูกบิด unknown (Z1, Z2)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.20. กราฟวงกลมแสดงอัตราส่วนปริมาณของธาตุที่พบในลูกปิดหิน (AG1) เศษแก้วโบราณ (Glass02_KLP) เศษภาชนะโบราณ (BG002) และลูกปิด unknown (Z1)

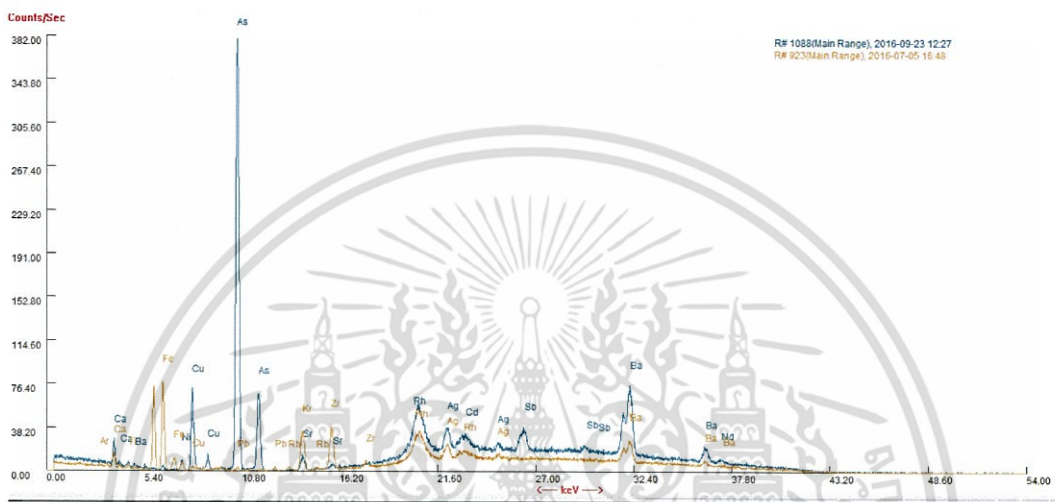
จากรูปที่ 4.18-4.20 สรุปได้ดังนี้

1. เศษแก้วสีใสโบราณมีความบริสุทธิ์ใกล้เคียงหินธรรมชาติ ในขณะที่เศษแก้วสีอื่น ๆ จะมีธาตุองค์ประกอบอื่นปนอยู่มากกว่า
2. ลูกปิดแก้วใสโบราณมีความบริสุทธิ์ใกล้เคียงเศษแก้วสีใสโบราณและหินธรรมชาติ แต่พบว่าธาตุปริมาณน้อยแตกต่างกัน ดังนั้น จึงสันนิษฐานว่าลูกปิดแก้วใส เกิดจากการหลอมจากทรายบริสุทธิ์ ไม่มีการผสมธาตุอื่นใดเพิ่มเติม
3. สีที่เกิดขึ้นในลูกปิดหิน คือสีธรรมชาติของหิน ไม่ได้เกิดจากการเพิ่มเติม วัตถุอื่นเข้าไป จึงมี Si สูงถึง 99%
4. ลูกปิดแก้ว ingot มีธาตุองค์ประกอบแตกต่างจากลูกปิดแก้วโบราณอย่างชัดเจน
5. สามารถระบุได้ว่าลูกปิด unknown เป็นลูกปิดแก้ว

4.3 ศึกษาความแตกต่างระหว่างลูกปิดแก้วโบราณและลูกปิดแก้วหลอมใหม่

4.3.1. ลูกปิดแก้วจากแหล่งคลองท่อม

ปัจจุบัน ลูกปิดแก้วที่ทำเลียนแบบลูกปิดแก้วโบราณโดยใช้ก้อนแก้วโบราณมาหลอมใหม่ ทำให้มีลักษณะภายนอกที่ยากในการจำแนกความแตกต่าง อย่างไรก็ตาม ผลจากการวิเคราะห์โดย PXRF เป็นหลักฐานที่ชัดเจน สามารถพิสูจน์ความแตกต่างระหว่างลูกปิดแก้วโบราณและลูกปิดแก้วหลอมใหม่ได้ ดังรูปที่ 4.21

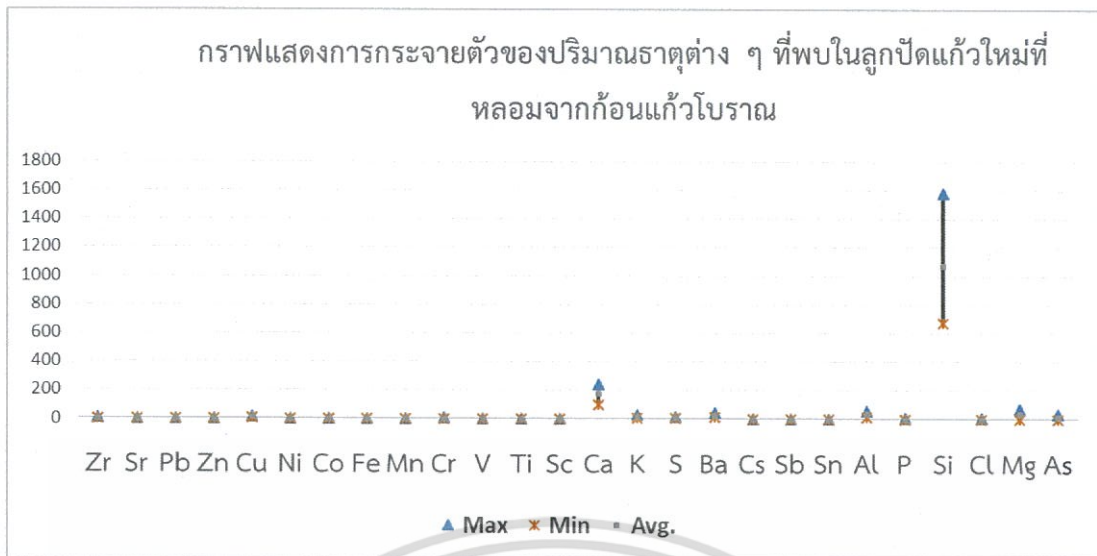


รูปที่ 4.21. สเปกตรัมรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากเครื่อง PXRF แสดงพลังงานของธาตุที่พบในตัวอย่างของลูกปิดแก้วโบราณคลองท่อม (สีส้ม) และ ลูกปิดแก้วที่หลอมใหม่ จากก้อนแก้วโบราณ (สีน้ำเงิน)



รูปที่ 4.22. กราฟแสดงการกระจายตัวของปริมาณธาตุ ๆ ต่างที่พบในลูกปิดแก้วโบราณคลองท่อม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.23. กราฟแสดงการกระจายตัวของปริมาณธาตุที่พบในลูกปิดแก้วที่หลอมใหม่ จากก้อนแก้วโบราณ จากคลองท่อม

จากรูปที่ 4.21 สเปกตรัมรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากเครื่อง PXRF แสดงพลังงานของธาตุที่พบในตัวอย่าง ของลูกปิดแก้วโบราณคลองท่อม (สีส้ม) และ ลูกปิดแก้วที่หลอมขึ้นใหม่จากก้อนแก้วโบราณ (สีน้ำเงิน) พบว่ามีธาตุองค์ประกอบต่างกันโดยลูกปิดแก้วโบราณคลองท่อมพบการกระจายตัวของข้อมูลที่ค่อนข้างน้อย และเมื่อวิเคราะห์สัดส่วนองค์ประกอบของธาตุ Si พบว่าค่าสัดส่วนของ Si สูงสุด , ต่ำสุดและค่าเฉลี่ย ในแต่ละกลุ่ม มีค่าโดยดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2. แสดงค่าสัดส่วนของของ Si ในแต่ละกลุ่มตัวอย่าง

Si	ลูกปิดแก้วโบราณ	ลูกปิดแก้วหลอมใหม่
Max	30.83	1581.06
Min	19.04	677.2
AVG	24.43	1069.65

จากตารางแสดงสัดส่วนของ Si จากลูกปิดแก้วที่หลอมใหม่จากก้อนแก้วโบราณ มีค่าเฉลี่ยสูงกว่า ลูกปิดแก้วโบราณประมาณ 43 เท่า (คำนวณจากตัวอย่าง [BKT, B011_KT, B017_KT, BG018_KT] : [BG010, BG031, BG032]) ซึ่งค่าสัดส่วนของ Si ที่สูงมาก อาจเกิดจากการที่ไม่สามารถหลอมก้อนแก้วโบราณได้โดยตรงจึงมีการเติมเติมส่วนผสมต่าง ๆ เช่น Si เช่น ทราาย ลงไปเพิ่มในขณะการหลอม และเพื่อให้ได้ปริมาณที่มากขึ้น และนอกจากปริมาณ Si ที่สูงขึ้นแล้ว ยังพบสัดส่วนของธาตุอื่นเช่น Ca ที่เพิ่มขึ้นในลูกปิดแก้วที่หลอมใหม่จากก้อนแก้วโบราณด้วย ดังตารางที่ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3. แสดงสัดส่วนของ Ca ค่าสูงสุด, ค่าต่ำสุด และค่าเฉลี่ย ในแต่ละกลุ่มตัวอย่าง

Ca	ลูกปัดแก้วโบราณ	ลูกปัดแก้วหลอมใหม่
Max	2.35	241.95
Min	1.36	99.51
AVG	1.82	174.41

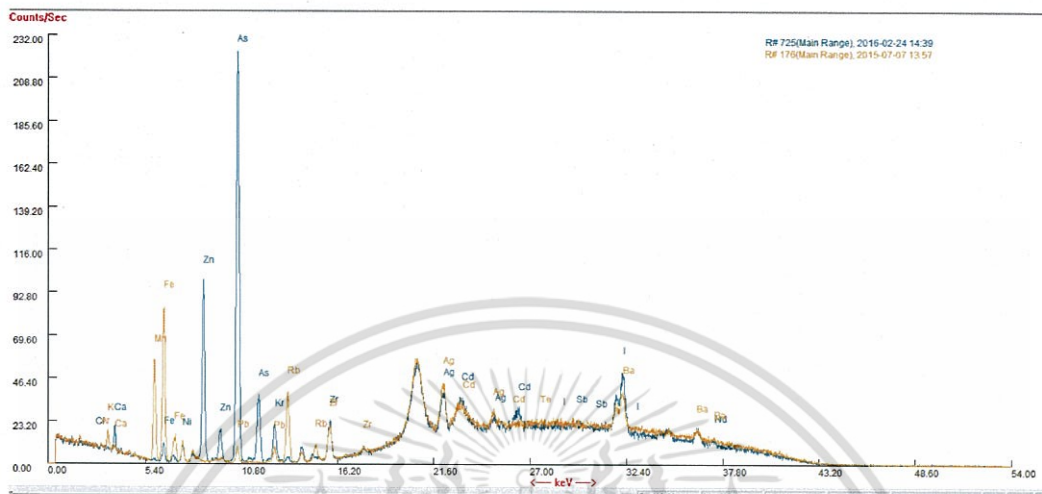
จากตารางแสดงผลสัดส่วนของ Ca จากลูกปัดแก้วหลอมใหม่จากก้อนแก้วโบราณ มีค่าเฉลี่ยสูงกว่า ลูกปัดแก้วโบราณประมาณ 95 เท่า (คำนวณจากตัวอย่าง [BKT, B011_KT, B017_KT, BG018_KT] : [BG010, BG031, BG032]) ซึ่งสัดส่วนของ Ca ที่สูงมาก อาจเกิดจากการเติมส่วนผสมที่มี Ca ลงไปเพิ่มเพื่อเพิ่มคุณสมบัติที่ทำให้แข็งแรงทนทาน หรือเพิ่มปริมาณในการผลิต และช่วยก่อตัวเป็นรูปร่างและช่วยในการคงสภาพ

แต่เดิมมีข้อสันนิษฐานว่า ลูกปัดโบราณสีฟ้าและสีน้ำเงินเกิดจากส่วนผสมของ ธาตุโคบอลต์ (Co) ^[15] ซึ่งผลการวิเคราะห์ลูกปัดตัวอย่างคลองท่อมสีฟ้าและสีน้ำเงินในงานวิจัยนี้จำนวนรวม 18 ตัวอย่าง ไม่พบ Co ในลูกปัดสีฟ้า แต่พบ Co ในปริมาณน้อยในลูกปัดสีน้ำเงินเท่านั้น

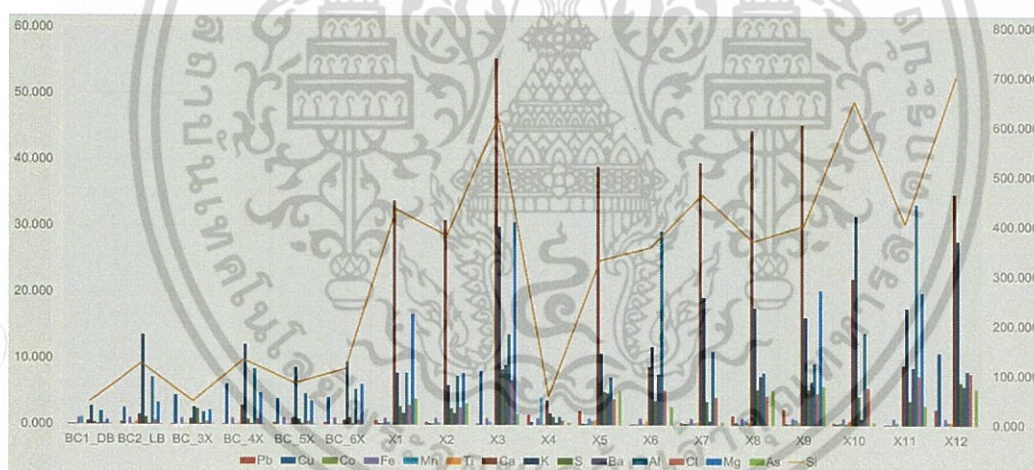
นอกจากธาตุหลักที่พบดังกล่าวแล้ว ยังพบกลุ่มของธาตุอื่น ๆ ที่มีปริมาณไม่มาก ซึ่งได้แก่ เหล็ก (Iron,Fe), ฟอสฟอรัส (Phosphorus,P), ทองแดง (Copper,Cu), แมงกานีส (Manganese,Mn), แบเรียม (Barium,Ba) , สารหนู (Arsenic,As)

4.3.2. ลูกบิดแก้วโบราณจากแหล่งบ้านเชียง

ตัวอย่างประกอบด้วยลูกบิดแก้วโบราณจากแหล่งโบราณคดีบ้านเชียง และ ลูกบิดแก้วทรงถังเปียร์เลียนแบบลูกบิดแก้วโบราณบ้านเชียง จำนวน 18 ตัวอย่าง ได้ผลการวิจัยดังรูปที่ 4.24

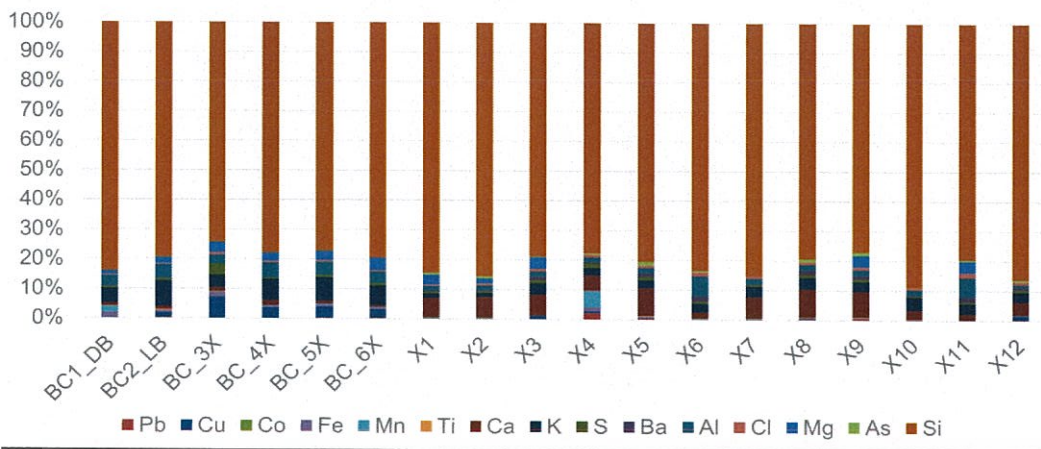


รูปที่ 4.24. สเปกตรัมลูกบิดแก้วโบราณบ้านเชียง (สีส้ม) และ ลูกบิดแก้วเลียนแบบ (สีฟ้า)



รูปที่ 4.25. แสดงปริมาณธาตุที่พบในลูกบิดแก้วโบราณสีฟ้าและสีน้ำเงินจากแหล่งโบราณคดีบ้านเชียง เปรียบเทียบกับลูกบิดแก้วเลียนแบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.26. กราฟแสดงสัดส่วนธาตุที่พบในลูกปัดแก้วโบราณสีฟ้าและสีน้ำเงินจากแหล่งโบราณคดีบ้านเชียงเปรียบเทียบกับลูกปัดเลียนแบบ

จากสเปกตรัมของตัวอย่างทั้งสองกลุ่ม พบว่ามีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยที่ Pb As และ Zn ในลูกปัดเลียนแบบ และเมื่อนำสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบทั้งหมดมาแสดงผลในรูปที่ 4.25. และ 4.26. ลูกปัดแก้วโบราณบ้านเชียง ทั้ง 6 ตัวอย่าง มีรูปแบบของธาตุองค์ประกอบไปในทิศทางเดียวกัน ซึ่งแตกต่างจากลูกปัดแก้วเลียนแบบอย่างชัดเจนทั้งชนิดและปริมาณของธาตุองค์ประกอบ

4.4 วิเคราะห์ผลเปรียบเทียบระหว่างเทคนิค PXRF และ SEM-EDS (เฉพาะตัวอย่าง BG031)

จากการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค PXRF ที่ถึงแม้จะเป็นเทคนิคที่ใช้เวลาน้อย และ มีความสะดวกต่อการใช้งาน แต่มีข้อจำกัดคือ PXRF จะไม่สามารถวิเคราะห์ธาตุที่มีเลขอะตอม น้อยกว่า 11 ได้ (H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne และ Na) จึงได้เลือกตัวอย่างบางชิ้นไปทำการวิเคราะห์โดย เทคนิค SEM-EDS ที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุได้ตั้งแต่ โบรอน (B) –ยูเรเนียม(U) ทำให้สามารถวิเคราะห์ธาตุ B, C, N, O, F, Ne และ Na ที่ PXRF ไม่สามารถวิเคราะห์ได้

โดยตัวอย่างที่เลือกมาศึกษาคือ BG031 ที่เป็นตัวอย่างลูกปัดแก้วกลมใหม่จากก้อนแก้วโบราณ ได้ตัวอย่างภาพถ่ายจาก SEM ดังรูปที่ 4.27



รูปที่ 4.27. ภาพถ่ายจากเทคนิค SEM กำลังขยาย X50 ของตัวอย่าง BG031



รูปที่ 4.28. ภาพถ่ายจากเทคนิค SEM กำลังขยาย X100 ของตัวอย่าง BG031

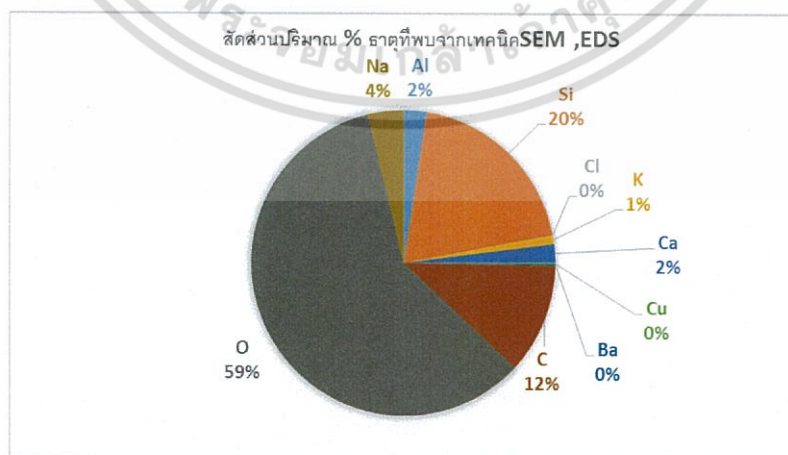
จากภาพถ่ายของเทคนิค SEM ที่ระยะ X50 จะพบจุดสีดำที่กระจายบริเวณกว้าง และเมื่อมีทำการวิเคราะห์เฉพาะบริเวณจุดสีดำ พบว่าเป็นธาตุคาร์บอนซึ่งสันนิษฐานว่าอาจจะเกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงในขั้นตอนการหลอมเพื่อผลิตลูกปัด และจากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุพบว่ามีปริมาณคาร์บอนสูงถึง 11.7% และธาตุอื่นดังตารางแสดงผลต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4. ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ จากเทคนิค SEM-EDS และ PXRF

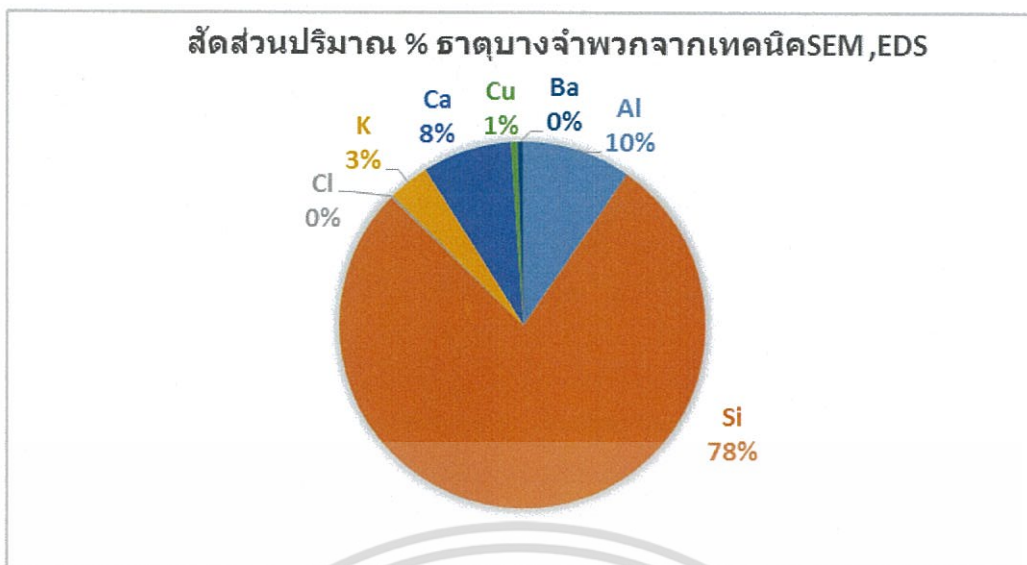
Element	BG031	
	SEM-EDS (%)	XRF (%)
C	11.7	-
O	59.25	-
Na	3.82	-
Al	2.42	2.45
Si	19.59	28.04
Cl	0.06	0.07
K	0.9	1.23
Ca	1.98	4.06
Cu	0.15	0.35
Ba	0.13	0.52

นำข้อมูลปริมาณธาตุที่วิเคราะห์ได้ เข้าสู่กระบวนการวิเคราะห์เชิงสถิติ เพื่อเปรียบเทียบความแตกต่าง ระหว่างสองเทคนิคโดยใช้กราฟวงกลมอธิบายสัดส่วนของธาตุต่าง ๆ ที่พบในตัวอย่าง BG031 โดยไม่นำผลของ C , O , Na มารวมในการวิเคราะห์ ได้กราฟดังรูปที่ 4.30-4.31

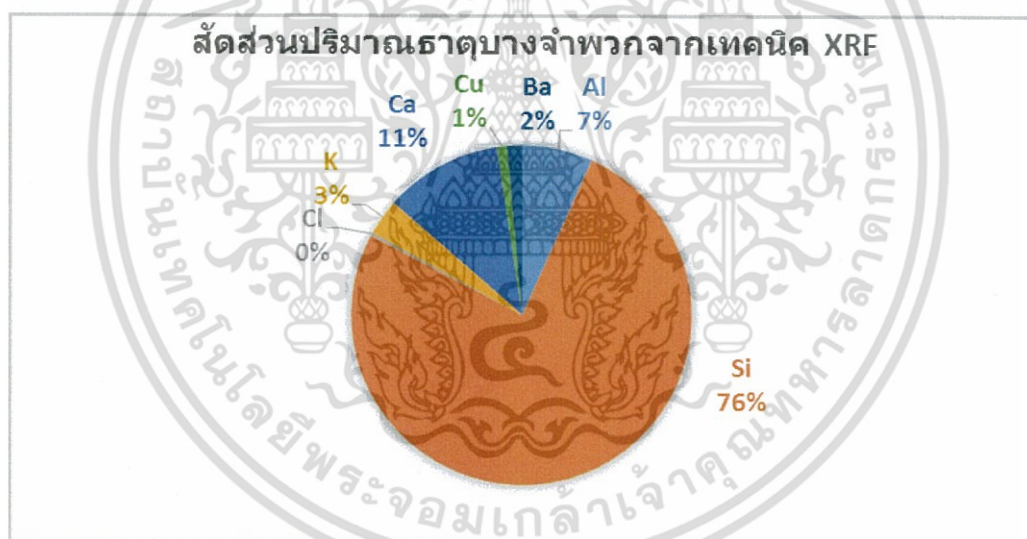


รูปที่ 4.29 กราฟแสดงสัดส่วนปริมาณธาตุทั้งหมด (%)ในตัวอย่าง BG031 โดยเทคนิค SEM-EDS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.30. กราฟแสดงสัดส่วนปริมาณธาตุโดยไม่นำผลของ C , O , Na มารวมในการวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค SEM-EDS



รูปที่ 4.31. กราฟแสดงสัดส่วนปริมาณธาตุบางธาตุจากเทคนิค PXRF

จากรูปที่ 4.30-4.31 ซึ่งเปรียบเทียบการวิเคราะห์ในรูปแบบสัดส่วนของธาตุโดย PXRF กับ SEM-EDS ปรากฏผลที่ใกล้เคียงกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1. สรุปผลการวิจัย

5.1.1 การศึกษาธาตุองค์ประกอบลูกปัดแก้วสีฟ้าและสีน้ำเงิน

จากแหล่งโบราณคดีคูลำพัน จังหวัดปราจีนบุรี และ แหล่งโบราณคดีคลองท่อม จังหวัดกระบี่ เปรียบเทียบกับ ลูกปัดแก้วจากแหล่งโบราณคดีบ้านเชียง จังหวัดอุดรธานี และ ลูกปัดแก้วโบราณจากสาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์ เพื่อเป็นแนวทางในการสร้างฐานข้อมูลลูกปัดแก้วโบราณ ผลการวิจัยพบความเชื่อมโยงของความสัมพันธ์ระหว่างชุมชนโบราณบริเวณคูลำพัน จังหวัดปราจีนบุรี บ้านเชียง จังหวัดอุดรธานี และสาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์ ผ่านทางเอกลักษณ์ของธาตุองค์ประกอบในลูกปัดที่คล้ายกัน ในขณะที่ชุมชนโบราณคลองท่อม จังหวัดกระบี่ มีการผลิตลูกปัดแก้วที่มีลักษณะเฉพาะตัว ที่แตกต่างจากบริเวณอื่น สะท้อนถึงเทคโนโลยีที่ใช้ในการผลิตลูกปัดแก้วเฉพาะกลุ่ม หรือใช้วัตถุดิบที่แตกต่างจากชุมชนอื่น

ธาตุสำคัญที่ส่งผลให้ลูกปัดแก้วโบราณมีความแตกต่างกัน คือแคลเซียม และ โปแตสเซียม ซึ่งทั้ง แคลเซียม และ โปแตสเซียม ต่าง เป็นธาตุที่ช่วยในการขึ้นรูปเกิดการตกผลึก เป็นไปอย่างช้า ๆ ทำให้การเรียงตัวของผลึกออกมาสวยงาม^[3] จากความแตกต่างกันนี้ สามารถแบ่งแยกลูกปัดแก้วโบราณสีฟ้าและสีน้ำเงิน ออกเป็น 2 กลุ่มหลัก และ 4 กลุ่มย่อย ได้แก่

1. กลุ่มที่มี แคลเซียม สูง ได้แก่
 - 1.1 กลุ่มลูกปัดแก้วจากแหล่งโบราณคดีคลองท่อม สีฟ้าที่มีธาตุรองประกอบด้วย ทองแดง
 - 1.2 กลุ่มลูกปัดแก้วจากแหล่งโบราณคดีคลองท่อมสีน้ำเงิน ที่มีธาตุรองประกอบด้วย แมงกานีส
2. กลุ่มที่มี โปแตสเซียม สูง ได้แก่
 - 2.1 กลุ่มลูกปัดแก้ว จากแหล่งโบราณคดีคูลำพัน บ้านเชียง และจากสาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์ สีฟ้า ที่มีธาตุรองประกอบด้วย ทองแดง
 - 2.2 กลุ่มลูกปัดแก้ว จากแหล่งโบราณคดีคูลำพัน บ้านเชียง และจากสาธารณรัฐแห่งสหภาพเมียนมาร์สีน้ำเงิน ที่มีธาตุรองประกอบด้วย แมงกานีส

นอกจากนั้นผลจากการวิจัยยังชี้ให้เห็นถึง การเลือกใช้ธาตุที่ทำให้เกิดสีฟ้าและสีน้ำเงินในสมัยโบราณว่าเป็นคนละธาตุกัน โดยธาตุที่มีการเติมลงไปเพื่อให้เกิดสีฟ้าคือ ทองแดง ส่วนสีน้ำเงินมาจากแมงกานีสและโคบอลต์

5.1.2 การศึกษาความแตกต่างระหว่างลูกปิดแก้วกับลูกปิดหิน

สามารถจำแนกความแตกต่างระหว่างลูกปิดแก้วและ ลูกปิดหินเบื้องต้นจากการถ่ายภาพพื้นผิวโดยใช้เลนส์ขยาย 50X ต่อเข้ากับกล้องโทรศัพท์มือถือ เพื่อสังเกตลักษณะฟองอากาศ ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างขั้นตอนการหลอมแก้ว ส่วนการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ จากเครื่อง PXRF สามารถบ่งชี้ความแตกต่างของลูกปิดแก้วและลูกปิดหินได้จาก จากชนิดและปริมาณของธาตุปริมาณน้อยในลูกปิดแก้วและลูกปิดหิน และความบริสุทธิ์ของหินธรรมชาติ เนื่องจากในขั้นตอนปกติของการผลิตลูกปิดแก้ว จะมีการเติมแร่ธาตุต่าง ๆ เพื่อทำให้เกิดสีและคุณสมบัติตามต้องการ นอกจากนี้ การตรวจพบธาตุคาร์บอนบนพื้นผิวลูกปิด โดย SEM-EDS แสดงว่าลูกปิดนั้นผ่านการเผาบนเปลวไฟมาก่อน จึงเป็นลูกปิดแก้ว ไม่ใช่ลูกปิดหิน

5.1.3 การศึกษาความแตกต่างระหว่างลูกปิดแก้วโบราณกับลูกปิดแก้วใหม่รวมถึงลูกปิดแก้วใหม่ที่หลอมจากก้อนแก้วโบราณ

จากการเปรียบเทียบลูกปิดแก้วโบราณ จากแหล่งโบราณคดีคลองท่อมและแหล่งโบราณคดีบ้านเชียง กับลูกปิดแก้วใหม่ที่หลอมจากก้อนแก้วโบราณจากบริเวณคลองท่อม และ ลูกปิดที่เลียนแบบลูกปิดแก้วโบราณบ้านเชียง พบว่า ลูกปิดแก้วโบราณมีลักษณะเฉพาะตัวที่ไม่สามารถลอกเลียนแบบได้ ซึ่งสามารถพิสูจน์ได้โดยใช้การวิเคราะห์ธาตุโดยเทคนิค PXRF

5.2. ข้อเสนอแนะ

ถึงแม้การวิจัยนี้วิเคราะห์ตัวอย่างเพียง 54 ตัวอย่าง แต่สามารถระบุเอกลักษณ์ของลูกปิดโบราณแต่ละพื้นที่ได้ แสดงว่าขั้นตอนการวิเคราะห์และเทคนิค PXRF ซึ่งเป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายตัวอย่าง สามารถวิเคราะห์ได้รวดเร็ว และมีความถูกต้องของข้อมูลเทียบเท่ากับ SEM-EDS หากทำการวิเคราะห์เชิงสัดส่วน จึงมีความเหมาะสมในการวิเคราะห์พิสูจน์เอกลักษณ์ลูกปิดจำนวนมาก ๆ ได้ สามารถบ่งชี้ความแตกต่างของลูกปิดแก้วหรือลูกปิดหิน และลูกปิดแก้วโบราณหรือลูกปิดแก้วใหม่ งานวิจัยนี้สามารถต่อยอดในอนาคต โดยการวิเคราะห์ธาตุในลูกปิดแก้วจากแหล่งโบราณสถานอื่น ๆ และหากทำได้ทั่วประเทศ จะได้ฐานข้อมูลที่เป็นประโยชน์มหาศาลต่อการศึกษาค้นคว้าทางด้านโบราณคดีของประเทศไทย นอกจากนี้กระบวนการตรวจสอบดังกล่าว สามารถใช้เป็นต้นแบบสำหรับวิเคราะห์ตัวอย่างประเภทอื่นได้อีกด้วย

เอกสารอ้างอิง

- [1] ผุสดี รอดเจริญ. 2548 "ความรู้เรื่องลูกปิดแก้วในงานโบราณคดีไทย." วิทยานิพนธ์ปริญญาศิลปศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาโบราณคดีสมัยก่อนประวัติศาสตร์ ภาควิชาโบราณคดี บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [2] พัชรี สาริกบุตร. 2524 "เทคโนโลยีสมัยโบราณ เครื่องมือหิน งานโลหะ เครื่องปั้นดินเผา แก้ว และลูกปิดแก้ว" นครปฐม : มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [3] ผุสดี รอดเจริญ, 2557 "การศึกษาแก้วสมัยก่อนประวัติศาสตร์ตอนปลายที่พบในภาคกลางและภาค ตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทย. มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [4] วนนัย พงศาชลากร. ลูกปิดแก้วโมเสค-เปอร์เซีย-โรมัน สีสันและลวดลายบนเส้นทางการค้า "พระมหาชนก." 2556. [online].Available:<http://www.oknation.net/blog/voranai/2009/09/15>.
- [5] ไม่ปรากฏชื่อผู้แต่ง. สารานุกรมวัฒนธรรมภาคใต้. 2529 "ลูกปิดโบราณ : แหล่งควนลูกปิด." สารานุกรมวัฒนธรรมภาคใต้. 3245 -3249.
- [6] ศูนย์บริการข้อมูลทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุแก้ว. วัตถุดิบในการหลอมแก้ว[online]. Available:<http://www2.mtec.or.th/th/research/GSAT/glassweb/rawmat.html>.
- [7] Thermo Scientific. XRF Analyzers. [online].Available:http://cleverich.com/XL3t_Series.html.
- [8] กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน SCANNING ELECTRON MICROSCOPE. [online]. Available:<http://www.elecnet.chandra.ac.th/courses/ELEC2101/termwork/sem/pong/1.html>.
- [9] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้มหาวิทยาลัยมหิดล. เทคโนโลยีการสร้างระดับนาโน. [online].Available:<http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>.
- [10] dosem24hr. SEM,EDS เครื่องมือสำหรับ Failure Analysis วิเคราะห์ความเสียหายของวัสดุอุตสาหกรรม. [online].Available:<http://www.dosem24hr.com/index.php?lay=show&ac=article&Id=539543792&Ntype=8>, 2013.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] สำนักพิมพ์ซีเอ็ด สมาร์ทเลนส์ Smart lens [online].Available: Wide&Macro Lens : <https://www.se-ed.com/product/%E0%B8%AA%E0%B8%A1%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B9%8C%E0%B8%97%E0%B9%80%E0%B8%A5%E0%B8%99%E0%B8%AA%E0%B9%8C-Smart-lens-Wide-Macro-Lens.aspx?no=6942148800231>. <https://www.se-ed.com/product/%E0%B8%AA%E0%B8%A1%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B9%8C%E0%B8%97%E0%B9%80%E0%B8%A5%E0%B8%99%E0%B8%AA%E0%B9%8C-Smart-lens-Wide-Macro-Lens.aspx?no=6942148800231>.
- [12] จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. Chula Smart Lens. [online].Available:<http://www.chula.ac.th/th/archive/57768>, 2017.
- [13] yugioh2500. จุฬาฯ สมาร์ทเลนส์ (Chula SmartLens) ส่องโลกจิวด้วยสมาร์ทโฟน. [online].Available:<https://www.iphonemod.net/chula-smartlens.html>, 2016.
- [14] septimus. 2015. อ่าวไทยสมัยทวารวดี(ก่อนสมัยสุโขทัย). [online].Available:<https://septmustidbits.blogspot.com/2015/05/blog-ost.html>.
- [15] อาคม. 2007. เปิดพื้นที่ Danger Zone เขตชายแดนไทย ..สู่มเสี่ยงอย่าเดินหลงเข้าไปเด็ดขาด. [online].Available:<https://oknation.nationtv.tv/blog/akom/2011/01/03/entry-2>.
- [16] Wikipedia. Color of chemicals. [online].Available:https://en.wikipedia.org/wiki/Color_of_chemicals.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



CHEMICAL AND STATISTICAL ANALYSIS OF ROMAN GLASS FROM SEVERAL NORTHWEST- ERN IBERIAN ARCHAEOLOGICAL SITES

M. Dolores Petit-Domínguez^{*1}, Rosario García Giménez², Isabel S. de Soto³,
Isabel Rucandio⁴

¹*Departamento de Química Analítica y Análisis Instrumental. Facultad de Ciencias. Campus de Excelencia Internacional de la Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain.*

²*Departamento de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Campus de Excelencia Internacional de la Universidad Autónoma de Madrid. 28049 Madrid, Spain.*

³*Departamento de Ciencias del Medio Natural. Escuela Superior de Ingenieros Agrónomos. Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain.*

⁴*Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), 28040 Madrid, Spain*

Received: 12/01/2014

Accepted: 05/05/2014

Corresponding author: M. Dolores Petit-Domínguez (mdolores.petit@uam.es).

ABSTRACT

A total 103 fragments of Roman glass tableware are studied, unearthed at 7 archaeological sites in the Northwest of the Iberian Peninsula, to establish both similarities and differences in their chemical composition. ICP Mass Spectrometry is used to characterize the chemical composition of: (i) major elements, so as to determine the type of glass; (ii) minor elements, added to improve the properties of the glass; and, (iii) trace elements, as indicators of the base raw material of the glass. Multivariate statistical studies are also used to establish links and significant differences between glass samples, shedding further light on knowledge of Roman glass manufacturing techniques in the Northwest of the Iberian Peninsula. Three main conclusions were achieved. (i) There are significant chemical differences between samples from Braga (*Bracara Augusta*, Portugal) and the other samples. (ii) These other samples may be sorted into three major groups according to their chemical constituents. (iii) Finally, the statistical analysis and the chemical composition of several glass fragments suggest they were found at some distance from their place of manufacture, requiring the reclassification of their archaeological site of provenance.

KEYWORDS: Roman Glass, Tableware fragments, Chemical analysis, Chemometric analysis, Iberian Peninsula.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. INTRODUCTION

The first ancient glassware is widely held to be glass beads, while the manufacture of hollow vessels had to wait until 1500 B.C. in Egypt, where glassware was introduced by skilled artisans from Southern Asia. In the 9th century B.C., the principal centres of glass production were in Syria and Mesopotamia from where the craft spread throughout the Mediterranean area. The technique of glassblowing developed in Phoenician coastal cities around the 1st century B.C. and glassmaking then extended throughout the Roman Empire (Fleming, 1999).

While the study of the origin and trade in stone and ceramics is now highly advanced, it may not say the same of ancient glass, as the nature of the minerals used as raw materials and the geographical location of their transformation into finished artefacts remain largely unclear. The vast majority of ancient glassware was made with silica fluxed with either soda or potash (Sayre and Smith, 1961; Henderson, 2002; Degryse and Schneider, 2008). In terms of its chemical composition, soda-based glass (soda-silica-lime glass) falls into two categories: (i) one involves natron, a mineral source of alkali that is a mixture of evaporitic minerals. Silica may be found in sand and lime extracted from carbonatic sand fractions and/or shells. The mixture produces low Mg and K types of soda-lime-glass. (ii) The second category uses plant ash as its main source of alkali. In the same way as natron-based glass, it introduces Na in the batch, together with quantities of K and Mg (Newton and Davison, 1996; Silvestri *et al*, 2005). Roman glass is a relatively homogeneous natron glass with little or no variation in the composition of its major elements (Freestone, 2006; Gliozzo *et al*, 2013).

However, elements such as Ca, Fe, Mg and Al may be related to concentrations of specific minerals (for example, feldspars or clays) in the glassmaking sand. Transition metal ions (Fe, Co and Cu among others) act as colouring agents, while Mn and Sb

oxides are the principal decolorants used in ancient glass (Silvestri *et al*, 2005; La Delfa *et al*, 2008; Foster *et al*, 2009 and 2010). Rare earth element patterns are a promising tool for distinguishing between raw sandy materials that may have typical characteristics in certain geological environments, although these characterizations are largely unexplored (Freestone *et al*, 2002). Recent advances in the use of radiogenic isotopes (like Sr and Nd) have resulted in new approaches to determine the provenance of primary glass, even after its transformation or recycling in secondary workshops (Degryse and Schneider, 2008; Brems *et al*, 2013a and 2013b).

The expansion of our knowledge of Roman glasses has a serious limitation, insofar as glass fragments found at archaeological sites are the only source of original samples. Characterizations of Roman glasses in the Mediterranean area and in other archaeological settlements in Europe (mainly France, Great Britain and Italy) abound, while research in the Northwest of the Iberian Peninsula remains scarce. For example, most studies have been descriptive in nature: Sánchez de Prado (1984) and Fuentes *et al* (2001) for glasses from Spain or a description of glasses from *Conimbriga* (Portugal) by Alarcão and Alarcão (1967). However, over recent years some archaeometric studies in Roman Glass from the Iberian Peninsula have been conducted by Rincón (1984), Domínguez-Bella and Jurado-Fresnadillo (2004), Gómez-Tubío *et al* (2006), García Heras *et al* (2007), Carmona *et al* (2008), da Cruz (2009) and Petit-Domínguez *et al* (2013).

Our study concerns the chemical characterization of fragments of Roman glass tableware from the Northwest of the Iberian Peninsula produced throughout broad periods of Roman civilization. The primary purpose of the research is to determine the chemical composition of these glasses to contribute further knowledge of the types of glass produced by the Roman glassmakers over those time periods. A further objective is to classify samples as a function of

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

the chemical composition of their major, minor and trace elements and to provide some insight into the technology developed to obtain the different colours and opacity of the glasses. Finally, the statistical analysis and the chemical composition of several glass fragments appear to suggest that they were discovered at some distance from their place of manufacture. These fragments were therefore reclassified as belonging to a different archaeological site.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Sample description

Representative samples corresponding to 103 fragments of Roman glass tableware were selected on the basis of their morphology, colour, transparency and chronology (High and Low Roman Empire) (see Table 1).

Table 1. Samples studied: physical characteristics and dating

Site	Sample	Form	Colour	Date
Lugo	LU01	quadrilateral carafe with signal	colourless	1 st -to- 3 rd century
	LU02	bellical cup	bluish green	Reign of Augustus / Reign of Trajan
	LU03	glass in gross	yellowish green	Unknown
	LU04	bellical cup	yellowish green	Uncertain: mid-late 4 th -to- 5 th century
	LU05	chalice	colourless	Mid-late 2 nd -to- early 3 rd century
	LU06	quadrilateral carafe	bluish green	1 st -to- 3 rd century
	LU07	bellical cup-blown glass in mould	bluish green	Decade 40/60 1 st century
	LU08	"modiolus"	bluish green	Decade 40/60 1 st century
Veranes	VR01	bracelet	opaque black	Late Roman
	VR02	undifferentiated edge	yellowish green	Unknown
	VR03	fragment	colourless	Uncertain: late 1 st -to- 3 rd century
	VR04	bellical cup	yellowish green	Uncertain: mid-late 4 th -to- 5 th century
	VR05	quadrilateral carafe	bluish green	1 st -to- 3 rd century
	VR06	jug	dark green	Uncertain: 4 th -to- 5 th century
	VR07	silver cup reliefs	blue	Unknown
	VR08	plate	colourless	Uncertain: end 1 st -to- 3 rd century
Astorga	AS01	cup	colourless	Uncertain: 3 rd -to- 4 th century
	AS02	glass in gross	bluish green	Unknown
	AS03	grooved cup	bluish green	Reign of Augustus/Reign of Trajan
	AS04	smooth arcuate-shaped cup	yellowish green	Uncertain mid-late 4 th -to- 5 th century
	AS05	quadrilateral carafe	bluish green	1 st -to- 3 rd century
	AS06	bellical cup	dark green	Uncertain: mid-late 4 th -to- 5 th century
	AS07	window	colourless green	Uncertain: 1 st -to- 4 th century
	AS08	plate	colourless green	Uncertain: 1 st -to- 3 rd century
	AS09	jug	colourless green	Unknown
	AS10	plate	colourless green	Uncertain: 1 st -to- 3 rd century
	AS11	fragment	colourless	Uncertain: mid 2 nd -to- 3 rd century
	AS12	arched cup	colourless green	Uncertain: 4 th century
	AS13	chalice	colourless green	Uncertain: 2 nd -to- 3 rd century
Castro de Viladong	VL01	corrugated cup	bluish green	Reign of Augustus/Reign of Trajan
	VL02	quadrilateral carafe	bluish green	1 st -to- 2 nd century
	VL03	bellical cup	yellowish green	Uncertain: mid-late 4 th -to- 5 th century
	VL04	bellical cup	yellowish green	Uncertain: mid-late 4 th -to- 5 th century
	VL05	arched cup	greenish yellow	Uncertain: mid-late 4 th -to- 5 th century
	VL06	conical cup	colourless	End of 4 th -to- 5 th century
	VL07	tube cup edge	yellowish green	Uncertain: mid-late 4 th -to- 5 th century
	VL08	jug	yellowish green	Uncertain: 4 th -to- 5 th century

Site	Sample	Form	Colour	Date
Vigo	VG01	glass in gross	yellowish green	Unknown
	VG02	glass in gross	opaque green	Unknown
	VG03	glass in gross	yellowish green	Unknown
	VG04	bellical cup	yellowish green	Uncertain: mid-late 5 th -to- 6 th century
	VG05	bellical cup	yellowish green	Uncertain: mid-late 4 th -to- 5 th century
Chaves	CH01	bellical cup	bluish green	Reign of Augustus / Reign of Trajan
	CH02	quadrilateral carafe	bluish green	1 st century to 3 rd century
	CH03	bellical cup	yellowish green	Uncertain mid-late 4 th -to- 5 th century
Braga	BR01	glass in gross	colourless green	Unknown
	BR02	glass in gross	bluish green	Unknown
	BR03	window	colourless	Uncertain: 1 st -to- 4 th century
	BR04	glass in gross	brown	Unknown
	BR05	cup	yellowish green	Late 3 rd -to- 4 th century
	BR06	glass in gross	bluish green	Unknown
	BR07	hemispherical cup	brownish green	Reign of Augustus (1 st century B.C.) / Reign of Nero (1 st century A.D.)
	BR08	diatrete = cage cup	colourless	Early-mid 4 th century
	BR09	Hellenistic cup	blue	Reign of Augustus (1 st century B.C.)
	BR10	convex cup	yellow	Uncertain 1 st -to- 3 rd century
	BR11	ceramic profile cup	dark green	Uncertain 1 st -to- 4 th century
	BR12	ceramic profile cup	yellow	Reign of Augustus (1 st century B.C.) / Reign of Nero (1 st century A.D.)
	BR13	deep plate	colourless	Uncertain: 1 st -to- 3 rd century
	BR14	grooved cup	yellowish green	1 st century
	BR15	Hofheim cup	bluish green	Reign of Augustus (1 st century B.C.)
	BR16	quadrilateral carafe	bluish green	1 st -to- 3 rd century
	BR17	glass in gross	bluish green	Unknown
	BR18	glass in gross	yellowish brown	Unknown
	BR19	ball	white	Unknown
	BR20	ball	yellow	Unknown
	BR21	cup	colourless	Mid-late 1 st -to- 2 nd century
	BR22	pitcher edge	yellowish green	Uncertain: 4 th century
	BR23	pitcher edge	yellowish green	Uncertain: 4 th century
	BR24	container edge	bluish green	Uncertain: 4 th century
	BR25	bellical cup	brownish green	5 th -to- 6 th century
	BR26	bellical cup	yellowish green	Uncertain: 5 th century
	BR27	hoop	yellowish green	Unknown
	BR28	bottle	colourless	Uncertain: 4 th -to- 5 th century
	BR29	bottle	yellowish green	Uncertain: 4 th -to- 5 th century
	BR30	bottle	yellowish green	Uncertain: 4 th -to- 5 th century
	BR31	quadrilateral carafe	bluish green	1 st -to- 3 rd century
	BR32	jug	yellowish green	4 th -to- 5 th century
	BR33	jug	yellowish green	4 th -to- 5 th century
	BR34	rim of jug	blue	4 th -to- 5 th century
	BR35	salve bottle	bluish green	1 st -to- 2 nd century
	BR36	glass in gross	black	Unknown
	BR37	glass in gross	dark blue	Unknown
	BR38	glass in gross	brown	Unknown
	BR39	glass in gross	blue	Unknown
	BR40	tessera	green	Roman / Medieval
	BR41	glass in gross	yellowish green	Unknown
	BR42	grooved cup	bluish green	Late 3 rd -to- 4 th century
	BR43	plate	colourless	Uncertain: late 1 st -to- 4 th century
	BR44	blown glass	dark blue	Unknown
	BR45	fine walled glass and massive base	colourless	1 st -to- 4 th century
	BR46	fine walled glass	colourless	1 st -to- 4 th century
	BR47	conical trunk cup	yellowish green	Uncertain 4 th century
	BR48	cabuchon cup, corp	colourless green	Late 4 th -to- 5 th century
	BR49	cabuchon cup, base of corp	blue	Late 4 th -to- 5 th century
	BR50	cabuchon cup, corp	yellowish green	Late 4 th -to- 5 th century
	BR51	cabuchon cup, base of corp	blue	Late 4 th -to- 5 th century
	BR52	hexagonal base	colourless green	Unknown
	BR53	hemispherical cup	colourless	1 st -to- 3 rd century
	BR54	arched cup	yellowish green	Uncertain: 4 th -to- 5 th century
	BR55	cylindrical cup	yellowish green	Uncertain: 4 th -to- 5 th century
	BR56	arched cup	colourless	Uncertain: 4 th -to- 5 th century
	BR57	bellical cup	brownish green	5 th -to- 6 th century
	BR58	bellical cup	brownish green	5 th -to- 6 th century

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

They were found at seven different archaeological sites in the Northwest of the Iberian Peninsula (Spain: 8 samples from Lugo (LU); 8 from Veranes (VR), Asturias; 13 from Astorga (AS), León; 8 from Castro de Viladonga (VL), Orense; 5 from Vigo (VG), Pontevedra and Portugal: 3 from Chaves (CH) and 58 from Braga (BR) (Fig. 1).

In all cases, minimal samples were taken to reduce any damage to archaeological objects. After cleaning in an ultrasonic bath with twice-distilled water and drying at 120°C, external layers were cleaned off the fragments with a diamond-coated wheel and the samples were then cut from each fragment with a diamond-coated saw. Prior to analysis, each sample was ground with a pestle in an agate mortar, to ensure homogeneity and to reduce particle size. Due to the very small samples in most cases (sometimes less than 100 mg), not all analyses could always be replicated.

2.2. Optical microscopic analyses

Samples were observed with a Minolta optical microscope to visualize possible physical defects. Several photographs were registered in digital format using two resolutions: x32 and x64 magnification.

2.3. Chemical Analyses

Samples were dissolved as follows (García Giménez *et al.*, 2005): a minimum amount of sample was treated with hydrofluoric acid in an open vessel, heating it on a hot plate until dry. This treatment was followed by the addition of *aqua regia*, followed once again by heating until dry. The residue was dissolved with 1ml of concentrated hydrochloric acid and diluted with water to the mark in Teflon volumetric flasks. Care was taken to keep any possible contamination to a minimum. Ultrapure water was used at all times and all reagents were of analytical grade. Chemical analyses of major and minor elements were performed by Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry (ICP–MS) in a Sciex Elan 6000 Perkin-Elmer spectrometer equipped with an AS91 autosampler. A total of 45 elements were de-

termined: Al_2O_3 , CaO , K_2O , Fe_2O_3 , Na_2O , MgO , MnO_2 , and TiO_2 as major elements; Ag, B, Ba, Be, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, La, Li, Mo, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Tb, Th, U, V, W, Y, Zn and Zr as minor and trace elements. SiO_2 content was estimated by difference. Blank samples and standard samples were simultaneously taken for quality control purposes. Several certified reference glass materials (soda-lime flat glass NIST SRM 620, soda-lime float glass NIST SRM 1830 and soft borosilicate glass NIST SRM 1411) were used to evaluate the accuracy of the analysis, with an error of up to 5% in all cases for the certified elements.

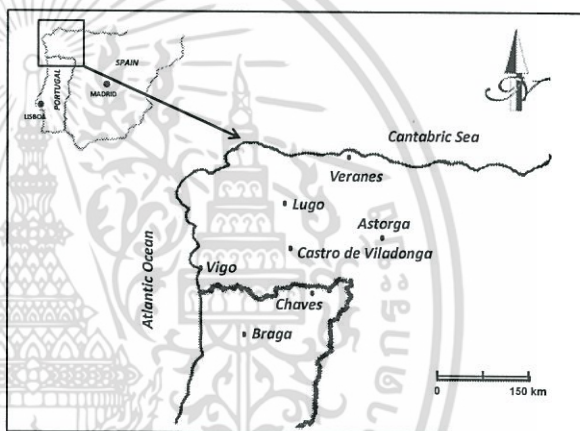


Figure 1 Location of Archaeological Sites

2.4. Statistical analysis

Statistical processing of the data was performed with the following programs: SPSS 18 Programme, STATGRAPHICS Plus 5.0 for Windows®, and Origin v. 75E. The first step was to obtain the main descriptive statistics for chemical concentrations (major and minor constituents) in the archaeological samples. The second step was to draw a ternary diagram as a function of their major elements (Marengo *et al.*, 2005). The Box & Whisker plot, a histogram-like method, assisted interpretation of the data distribution and classification of the samples by archaeological sites. In this plot, each box encloses the middle 50% and the median is represented as a horizontal line inside the box. Vertical lines extending from each end of the box (called whiskers) enclose data

within the 1.5 interquartile ranges. Values falling beyond the whiskers, but within three interquartile ranges, are plotted as individual points (suspect outliers) as well as points that are further away (outliers). Finally, in a third step, owing to the large matrix of chemical results (103 samples \times 45 variables), several multivariate statistical studies were also performed to establish relations between glass samples with similar chemical compositions and to discern significant differences between them, so as to shed further light on existing knowledge of Roman glass manufacture in the Northwest of the Iberian Peninsula. This procedure is useful for classifying the dataset into groups. It generates a small number of functions of quantitative measurements, which are linear combinations of the standardized pattern variables with weighted

coefficients. An assumption of this procedure is that the variables are drawn from populations with multivariate normal distributions and have equal variances.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Chemical analysis

The content of such major elements as Al_2O_3 , CaO , K_2O , Fe_2O_3 , Na_2O , MgO , MnO_2 , TiO_2 and SiO_2 were analyzed to characterize the type of glass (Table 2).

Fig. 2 shows a ternary diagram with alkaline ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), structural ($\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$) and alkaline earth and other major constituents ($\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Most of the glass fragments are located in the right vertex of the triangle with five samples from Braga and one from Vigo outside this group.

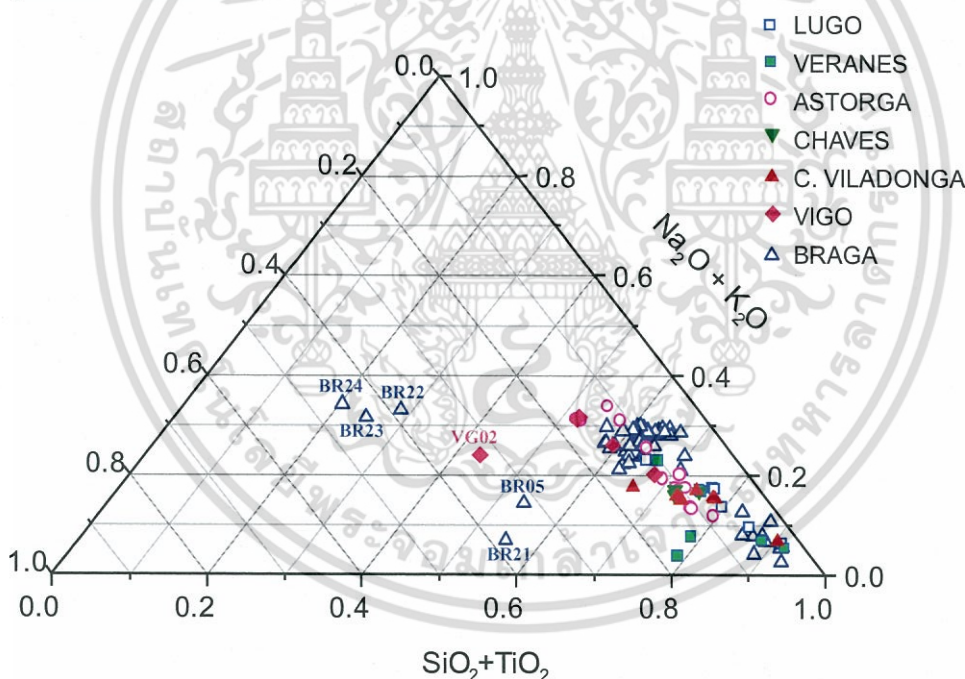


Figure 2. Ternary diagram of $(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3) - (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) - (\text{SiO}_2+\text{TiO}_2)$ for the glass samples.

The results indicated that the samples are typical silica-soda-lime glasses (García Heras *et al*, 2005; da Cruz, 2009; Mirti *et al*, 2009), with low concentrations of MgO , CaO , Al_2O_3 , MnO_2 and Fe_2O_3 . The main component of the samples was SiO_2 with values of between 43 and 93% (with exception of three samples with lower contents) and with a concentration range of 0.2-30%

for Na_2O and of 0.3-9% for CaO . Although this representation appears to indicate some similarity between the samples, a detailed Box & Whisker plot, classified by archaeological sites, revealed important differences (Fig. 3). Accordingly, glass from Lugo and Veranes glasses showed the lowest content of Na_2O , while glass from Astorga, Braga and Vigo showed the highest

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

content. Important amounts of CaO and MgO were found in the Vigo samples, while dispersed and elevated K₂O concentrations were found in the Braga samples.

According to Liritzis *et al* (1997) the ratio (Na₂O+K₂O):(CaO+MgO) can be used to evaluate the recipe used by the several glassmaking Schools. In this way, ratio value

ranges for most samples from Lugo (3.1-3.6), Chaves (2.9-3.2), Castro de Villadonga and Vigo (2.8-3.2) indicate that they can be assigned to the *Metropolitan Roman School*; while most samples from Astorga (2.0-2.5) could be assigned to the *Provincial Roman School*.

Table 2. Concentrations of major elements (expressed as percentages of their respective oxides).

Sample	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
LU01	17.1	0.35	1.63	0.41	3.35	0.05	0.25	0.45	76.5
LU02	5.95	0.15	0.80	0.20	1.60	0.02	0.11	0.19	91.0
LU03	22.4	0.77	3.39	0.67	5.64	0.13	0.61	1.37	65.0
LU04	6.81	0.54	1.33	0.22	1.60	0.13	0.52	0.79	88.0
LU05	16.8	0.39	1.61	0.38	3.16	0.05	0.23	0.42	77.0
LU06	9.23	0.32	1.55	0.26	2.72	0.03	0.13	0.43	85.3
LU07	13.1	0.32	2.02	0.52	3.72	0.04	0.12	0.50	79.7
LU08	6.22	0.13	0.73	0.19	1.46	0.02	0.11	0.19	91.0
VR01	5.34	0.37	nd	0.21	2.09	nd	0.01	0.18	91.8
VR02	3.09	1.13	4.53	0.92	9.13	0.15	1.03	1.48	78.5
VR03	16.2	0.30	1.91	0.64	4.89	0.07	0.01	0.75	75.2
VR04	6.81	0.30	1.39	0.22	1.82	0.13	0.53	0.79	88.0
VR05	16.6	0.27	3.07	0.98	6.49	0.07	0.32	0.67	71.5
VR06	7.14	0.67	3.49	0.56	4.97	0.54	1.58	2.99	78.1
VR07	22.2	0.96	3.08	0.98	2.97	0.21	0.62	2.71	66.3
VR08	16.5	0.32	1.95	0.67	4.89	0.07	0.01	0.75	74.8
AS01	19.7	0.55	2.42	0.45	4.79	0.07	0.02	1.02	71.0
AS02	16.4	0.27	3.03	0.98	6.64	0.07	0.24	0.67	71.7
AS03	16.1	0.25	2.97	0.92	6.54	0.05	0.23	0.62	72.3
AS04	13.3	0.66	2.69	0.32	4.76	0.26	0.85	1.78	75.4
AS05	11.7	0.27	2.36	0.27	5.68	0.03	0.07	0.25	79.4
AS06	13.1	0.65	2.72	0.31	4.87	0.22	0.80	1.71	75.6
AS07	18.6	0.28	3.26	0.79	6.32	0.07	0.93	0.66	69.1
AS08	30.3	6.14	2.82	0.80	6.04	0.09	0.02	1.14	52.7
AS09	33.2	0.60	2.97	0.76	6.47	0.09	0.03	1.17	54.7
AS10	17.1	3.52	1.60	0.41	3.63	0.05	0.27	0.51	73.0
AS11	24.9	0.38	2.96	0.67	6.04	0.09	0.02	1.01	64.0
AS12	30.5	6.27	2.86	0.83	6.19	0.10	0.02	1.20	52.0
AS13	30.2	0.63	2.95	0.74	6.33	0.09	0.03	1.19	57.8
VL01	16.5	0.30	2.06	0.64	5.14	0.07	0.03	0.72	74.6
VL02	6.75	0.11	0.76	0.19	1.64	0.02	0.11	0.19	90.2
VL03	15.1	0.44	2.49	0.77	4.96	0.30	1.20	2.17	72.5
VL04	15.0	0.45	2.54	0.82	5.12	0.29	1.21	2.08	72.5
VL05	14.4	0.48	2.53	0.80	4.96	0.27	1.20	2.00	73.3
VL06	14.6	0.46	2.49	0.78	0.53	0.27	1.19	2.09	77.6
VL07	14.9	0.48	2.51	0.82	0.54	0.28	1.17	2.07	77.2
VL08	17.1	0.75	3.73	0.68	5.62	0.49	2.02	4.00	65.6
VG01	30.7	1.07	3.77	0.91	8.86	0.15	0.94	1.43	52.1
VG02	23.2	0.99	2.01	0.89	6.49	0.06	0.82	22.3	43.3
VG03	30.4	1.13	3.90	0.92	9.01	0.15	1.02	1.48	52.0
VG04	19.4	0.28	3.37	0.79	6.83	0.07	0.96	0.69	67.6
VG05	25.5	0.87	3.09	0.61	8.00	0.15	1.03	1.55	59.2
CH01	16.3	0.27	3.03	0.98	6.64	0.07	0.32	0.67	71.7
CH02	16.2	0.30	1.95	0.64	5.01	0.07	0.03	0.75	75.0
CH03	15.3	0.45	2.60	0.88	5.12	0.32	1.21	2.11	72.0
BR01	22.7	0.67	6.85	2.64	4.81	0.34	0.33	2.64	59.0
BR02	19.2	0.63	8.12	1.98	5.16	0.19	0.48	1.76	62.5
BR03	25.3	0.30	4.00	0.51	4.28	nd	0.73	0.03	64.9

นี่เป็นงานวิจัยที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการอ้างอิงค่าองค์ประกอบทางเคมีของแก้วโรมันโบราณ

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Sample	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
BR04	21.1	0.72	7.66	2.09	5.09	0.24	0.53	1.52	62.4
BR05	12.0	0.18	22.4	2.34	1.43	0.39	0.23	7.53	53.5
BR06	20.4	0.44	7.63	2.10	4.17	0.14	0.60	1.34	63.2
BR07	24.5	0.25	2.21	1.43	3.65	nd	2.26	4.02	61.7
BR08	24.4	0.71	3.87	1.47	3.77	0.52	0.03	2.22	63.0
BR09	20.2	0.23	2.88	0.83	3.98	nd	0.19	1.00	70.7
BR10	22.4	0.25	2.41	1.41	3.37	nd	0.01	0.29	69.9
BR11	3.72	0.07	6.43	0.45	0.50	nd	0.05	0.14	88.6
BR12	2.12	0.01	3.56	0.42	0.70	nd	0.01	0.11	93.1
BR13	11.5	0.16	1.32	1.09	2.78	nd	0.03	0.24	82.9
BR14	6.39	1.05	2.33	0.28	0.78	nd	0.04	0.23	88.9
BR15	7.43	0.05	4.31	0.26	0.84	nd	0.21	0.10	86.8
BR16	7.72	0.04	5.77	0.19	0.91	nd	0.14	nd	85.2
BR17	5.36	2.22	0.17	0.22	0.25	nd	0.01	0.15	91.6
BR18	7.42	0.22	0.95	0.56	1.27	0.04	0.46	1.23	87.9
BR19	10.4	0.11	1.21	0.27	0.27	nd	0.01	0.18	87.6
BR20	3.44	0.09	1.64	1.95	0.97	nd	0.01	0.38	91.5
BR21	0.200	0.38	25.3	6.61	0.59	0.65	0.01	11.69	54.6
BR22	3.19	3.19	26.8	29.8	4.04	0.29	0.03	4.26	28.3
BR23	4.21	3.54	32.4	27.3	3.78	0.46	0.03	3.87	24.4
BR24	5.65	3.78	33.7	28.5	4.56	0.54	0.10	3.21	19.9
BR25	21.8	0.38	2.43	2.00	3.16	nd	2.53	3.48	64.2
BR26	27.6	0.12	3.52	0.90	3.21	nd	0.57	1.35	62.7
BR27	29.1	0.06	3.57	0.80	3.41	nd	0.55	1.38	61.1
BR28	25.3	0.24	3.07	0.64	5.84	nd	0.87	0.02	64.1
BR29	27.6	0.14	2.89	0.94	3.88	0.16	0.52	2.56	61.3
BR30	24.6	0.58	3.87	1.85	2.99	nd	2.87	5.01	58.2
BR31	22.3	0.67	6.28	3.54	4.85	0.34	0.68	1.86	59.4
BR32	26.9	0.54	3.08	0.91	3.12	0.52	0.36	3.12	61.5
BR33	28.5	0.31	2.94	0.61	4.52	0.21	0.23	2.37	60.3
BR34	28.3	0.68	2.83	0.59	4.87	nd	0.97	2.43	59.3
BR35	24.5	0.82	6.21	1.52	4.32	0.27	0.64	2.51	59.2
BR36	26.1	0.46	2.54	0.61	4.36	nd	0.84	2.53	62.6
BR37	25.4	0.35	3.11	0.86	4.00	nd	0.62	2.31	63.4
BR38	22.4	0.40	2.50	1.50	3.02	nd	2.10	3.62	64.5
BR39	20.1	0.71	7.26	2.09	5.08	0.24	0.53	1.52	62.4
BR40	23.4	0.52	3.15	3.26	2.99	0.12	2.64	5.77	58.1
BR41	21.5	0.67	2.87	2.47	3.59	nd	2.84	3.51	62.5
BR42	28.4	0.08	4.60	1.37	4.02	nd	0.65	0.05	60.8
BR43	27.2	0.22	2.15	0.70	5.36	nd	0.41	0.01	64.0
BR44	29.2	nd	2.89	0.51	8.03	nd	0.39	2.14	56.8
BR45	28.5	nd	2.70	0.37	4.27	nd	0.16	0.12	63.9
BR46	29.0	0.03	1.44	0.41	3.94	nd	0.01	nd	65.2
BR47	27.1	0.05	3.25	0.95	3.70	nd	0.53	0.20	64.2
BR48	28.3	nd	2.31	1.13	4.00	nd	0.03	0.09	64.2
BR49	26.3	0.09	1.70	1.70	3.82	nd	0.72	0.12	65.5
BR50	28.5	nd	2.86	1.21	5.27	0.17	0.51	0.08	61.5
BR51	27.2	nd	2.40	1.15	4.30	0.12	0.46	0.06	64.4
BR52	27.7	nd	2.51	0.25	3.41	nd	0.18	0.04	66.0
BR53	28.0	nd	1.28	0.53	3.20	nd	0.02	nd	66.9
BR54	27.9	0.09	3.60	0.80	3.46	nd	0.40	0.16	63.6
BR55	28.2	nd	3.32	0.42	3.14	nd	0.08	nd	64.8
BR56	27.5	0.31	2.30	0.63	4.80	nd	0.27	1.96	62.2
BR57	23.2	0.36	2.76	1.60	3.79	nd	2.48	4.16	61.7
BR58	28.0	0.09	3.31	0.82	3.56	nd	0.48	1.12	62.6

nd= no detected (under quantification limit)

Iron can produce many different colours (from green or blue when Fe(II) ions are present to brownish-yellow with Fe(III) ions), mainly depending on the kiln atmosphere (Silvestri *et al.*, 2005). Besides, additions of minor elements that improve

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

the properties of the glass were also found. Thus, some elements such as Cu, Se, Co, Pb, Mn, Sb and Cr may have been used as chromophoric agents in glasses (Costagliola et al., 2000; Garcia-Heras et al., 2005; Carmona et al., 2008 and 2009). Elements such as Mn, Sb or Pb were often added as decolouring agents in the preparation of the final glass product and the most common opacifier was SnO_2 (Costagliola et al., 2000). On the other hand, trace elements are usually good indicators of the base raw material. The results of the minor and trace elements (expressed as mean \pm standard deviation) are summarized in Table 3, distributed by archaeological sites. Among the Spanish glass fragments, the samples from Lugo had remarkable concentrations of Mo and U, those from Veranes of Co, V and Zn. Samples from Astorga were characterized by high contents of Ce, Cr and Zn, those from Castro de Villadonga of Ba and Zr. Samples from Vigo had elevated con-

centrations of Sr, having one of the fragments (VG02) the highest content of an opacifier element such as Sn. Among the Portuguese glass fragments, the Chaves glass samples showed notable concentrations of Ba, La, Zn and Zr and those from Braga had high concentrations of Ce, Co, Cu, Li, Ni, Rb and Th and low concentrations of V.

The elements Pb and Sb were intentionally added to samples as decolouring agents: there are 2 samples from Veranes, 6 from Astorga, 1 from Chaves and 1 from Castro de Villadonga with very high concentrations of Sb (>1000 ppm) and Pb (between 100 and 300 ppm), the results for both elements being more disperse in the Braga samples.

Cu is used as a chromophore element in glass. It had been added to several samples from Braga (some samples with a Cu content of over 1000 ppm), Veranes, Castro de Villadonga and Chaves.

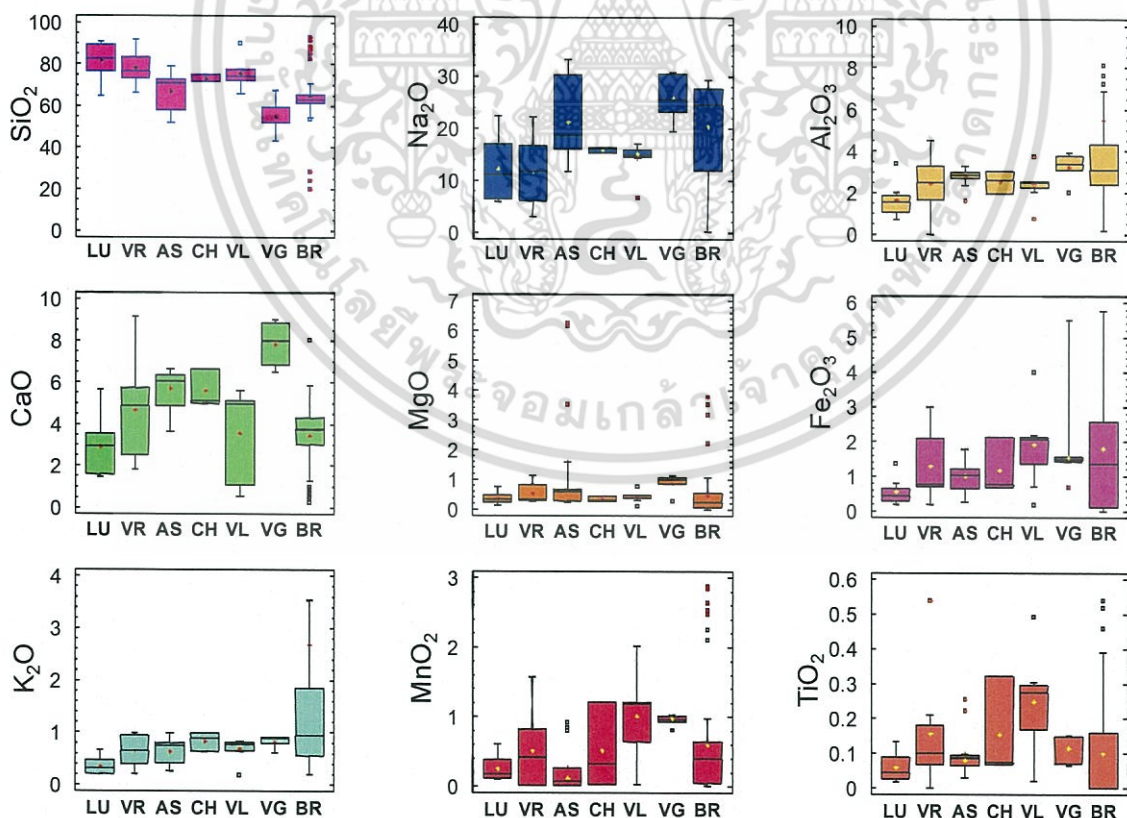


Figure 3. Box and Whiskers graph of the major elements in the glass samples as a function of sample origin.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 3. Minor and trace element concentrations (expressed in ppm).

Element	SPAIN					PORTUGAL	
	Lugo	Veranes	Astorga	C. Viladonga	Vigo	Chaves	Braga
	mean \pm σ	mean \pm σ	mean \pm σ	mean \pm σ	mean \pm σ	mean \pm σ	mean \pm σ
Ag	0.4 \pm 1.1	0.5 \pm 0.9	0.3 \pm 0.5	0.7 \pm 0.7	nd	1.0 \pm 1.0	1.4 \pm 3.2
B	121 \pm 86	195 \pm 121	209 \pm 108	236 \pm 77	135 \pm 80	276 \pm 51	74 \pm 112
Ba	94 \pm 88	184 \pm 147	137 \pm 45	300 \pm 106	175 \pm 101	284 \pm 84	232 \pm 139
Be	0.90 \pm 0.60	0.41 \pm 0.52	0.55 \pm 0.51	0.93 \pm 0.32	0.20 \pm 0.42	0.74 \pm 0.62	0.62 \pm 0.99
Ce	5.9 \pm 3.3	9.0 \pm 4.6	15 \pm 13	11.6 \pm 4.7	11.6 \pm 2.0	11.0 \pm 3.5	14 \pm 17
Co	2.7 \pm 1.4	137 \pm 374	3.0 \pm 1.5	7.0 \pm 7.2	9.2 \pm 6.2	5.7 \pm 4.0	78 \pm 203
Cr	19.2 \pm 9.2	50 \pm 26	212 \pm 297	55 \pm 15	45 \pm 23	52 \pm 29	31 \pm 87
Cs	0.1 \pm 3.5	nd	nd	nd	nd	nd	1.7 \pm 4.9
Cu	55 \pm 72	204 \pm 412	32 \pm 17	197 \pm 106	78 \pm 51	120 \pm 138	601 \pm 1613
Dy	0.51 \pm 0.50	0.54 \pm 0.52	1.1 \pm 0.3	0.92 \pm 0.62	1.2 \pm 0.7	1.0 \pm 0.3	0.51 \pm 0.93
Er	0.10 \pm 0.32	nd	0.44 \pm 0.51	0.62 \pm 0.54	0.83 \pm 0.42	0.75 \pm 0.64	0.31 \pm 0.62
Eu	nd	0.11 \pm 0.34	nd	0.12 \pm 0.35	nd	nd	0.32 \pm 0.30
Ga	2.2 \pm 1.2	4.2 \pm 1.2	2.7 \pm 1.0	3.9 \pm 1.6	3.6 \pm 1.5	4.0 \pm 1.0	1.9 \pm 4.0
Gd	0.4 \pm 0.5	1.0 \pm 0.7	1.0 \pm 0.9	1.0 \pm 0.5	1.2 \pm 0.4	1.0 \pm 0.0	1.2 \pm 1.9
Ho	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.10 \pm 0.10
La	2.6 \pm 1.6	4.9 \pm 2.5	5.3 \pm 1.3	4.6 \pm 2.4	6.0 \pm 1.0	284 \pm 54	7.1 \pm 9.5
Li	6.2 \pm 7.9	2.5 \pm 2.7	2.1 \pm 1.5	5.9 \pm 2.9	0.8 \pm 1.3	6.7 \pm 2.1	11 \pm 25
Mo	6.2 \pm 7.5	1.7 \pm 1.7	0.6 \pm 1.2	2.5 \pm 1.2	0.8 \pm 1.8	2.0 \pm 1.0	0.5 \pm 1.3
Nd	2.7 \pm 1.6	4.2 \pm 2.2	4.8 \pm 0.9	4.2 \pm 2.3	4.6 \pm 1.1	4.3 \pm 0.6	7.2 \pm 8.1
Ni	8.8 \pm 9.5	16 \pm 13	14.5 \pm 5.2	13.2 \pm 4.9	11.0 \pm 1.9	16.0 \pm 5.3	58 \pm 148
Pb	63 \pm 119	67 \pm 85	67 \pm 59	115 \pm 66	760 \pm 1592	125 \pm 99	871 \pm 4950
Pr	0.92 \pm 0.64	1.1 \pm 0.6	1.5 \pm 0.5	2.0 \pm 1.1	1.4 \pm 0.5	1.3 \pm 0.6	1.8 \pm 2.1
Rb	4.1 \pm 3.7	4.7 \pm 4.1	4.6 \pm 1.5	4.4 \pm 1.8	9.2 \pm 4.0	5.0 \pm 1.7	28 \pm 71
Sb	105 \pm 100	750 \pm 1289	1645 \pm 1775	367 \pm 575	92 \pm 60	728 \pm 947	298 \pm 517
Sc	7.4 \pm 4.0	13.2 \pm 5.6	14.5 \pm 7.6	16.0 \pm 5.6	12.2 \pm 8.4	19.0 \pm 7.2	3.3 \pm 5.3
Sm	0.62 \pm 0.51	1.0 \pm 0.5	1.0 \pm 0.9	1.0 \pm 0.5	1.0 \pm 0.8	1.0 \pm 0.9	1.2 \pm 1.5
Sn	nd	nd	13 \pm 26	nd	1167 \pm 2609	nd	16 \pm 48
Sr	181 \pm 80	344 \pm 146	430 \pm 104	348 \pm 108	636 \pm 171	385 \pm 18	272 \pm 111
Tb	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.13 \pm 0.20
Th	1.0 \pm 1.3	0.64 \pm 0.53	0.72 \pm 0.55	1.0 \pm 0.5	0.2 \pm 0.4	0.70 \pm 0.62	3.9 \pm 6.5
U	89 \pm 134	51 \pm 29	47 \pm 19	48 \pm 22	47 \pm 11	56 \pm 12	2.0 \pm 3.9
V	147 \pm 85	467 \pm 349	269 \pm 241	384 \pm 144	353 \pm 360	405 \pm 282	47 \pm 87
W	0.14 \pm 0.31	nd	0.15 \pm 0.32	nd	nd	nd	0.33 \pm 0.91
Y	3.0 \pm 1.3	4.7 \pm 2.5	5.3 \pm 0.9	5.5 \pm 2.3	6.8 \pm 0.8	5.7 \pm 0.6	4.6 \pm 6.6
Zn	49 \pm 24	96 \pm 123	98 \pm 104	84 \pm 52	31 \pm 59	91 \pm 87	37 \pm 104
Zr	26 \pm 18	72 \pm 70	49 \pm 27	123 \pm 80	1.8 \pm 0.8	72 \pm 55	35 \pm 46

nd= no detected (under quantification limit)

3.2. Optical microscopic analysis

Different faults were observed by optical microscopy in the glass samples. These were mainly mass irregularities due to the fusion process, solid material and stone inclusions, bubbles and differences in coloration and fractures. A few of these im-

perfections were subsequently chosen and can be seen in Fig. 4: a yellowish green colour glass corresponding to sample CH03 (Fig. 4a) shows elongated bubbles in the direction of the mass of molten glass. Fig. 4b (VR01) corresponds to an opaque black glass that shows small and tiny bubbles and a conchoidal fracture. The photograph

ไม่ว่าการมีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

of a blue-coloured sample fragment with few bubbles is included in Fig. 4c (VR07), Sample 4d is a yellowish-green piece from a bellical cup (LU04) with many typical glass bubbles with a dark-black profile. Fig. 4e shows a colourless piece of a cup (AS01) with bubbles set around a fracture. Fig. 4f (BR40) shows a green glass fragment with

bubbles and oxides on different planes, while Fig 4g (AS13) shows a fragment of a colourless green chalice with iron oxides around a fracture. Finally, a fragment of a colourless conical cup can be seen in Fig 4h (VL06) with fractures filled with oxides and some bubbles.

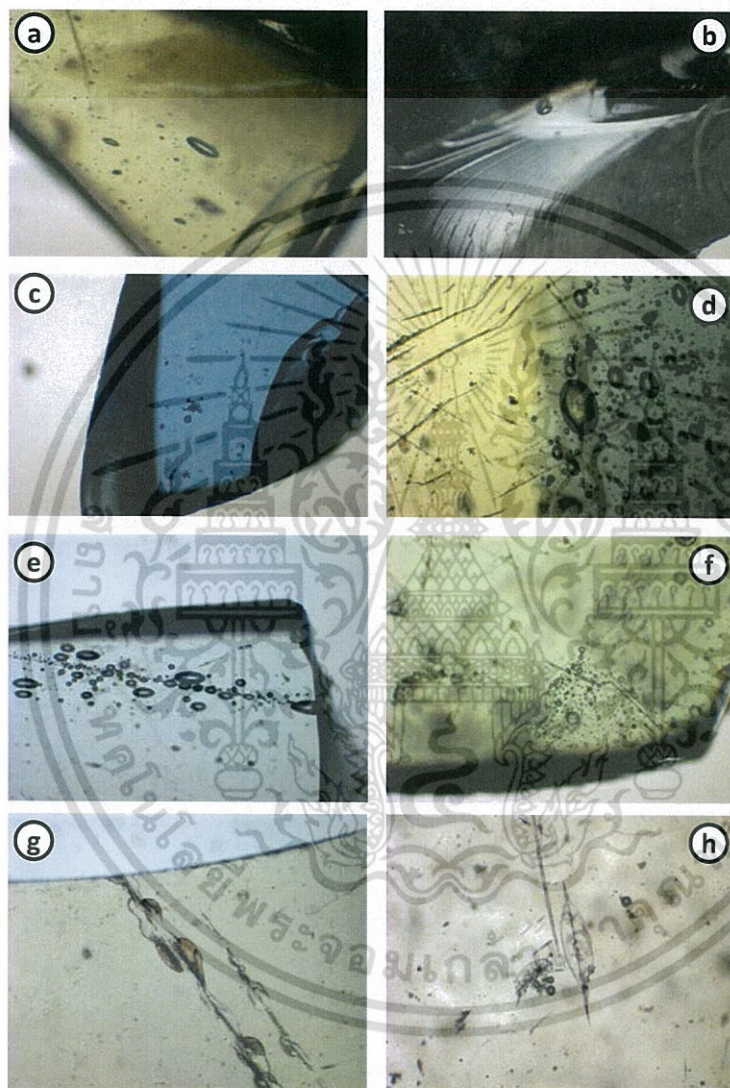


Figure 4. Photographs of glass samples with different faults observed under optical microscopy, a) CH03 b) VR01 c) VR07 d) LU04 e) AS01 f) BR40 g) AS13 h) VL06.

3.3. Discriminant statistical analysis

Supervised Pattern Recognition involving discriminant analysis was applied to all of the chemical results (Fig. 5). The glass fragments are represented as a function of two most outstanding canonical discriminant functions, which explain 79% of the

total variance (66% for F1 and 13% for F2), thereby establishing a classification of the samples by their seven archaeological sites and their minor and trace element chemical compositions. These functions with *P*-values less than 0.05 are statistically significant at the 95% confidence level. Function 1 is a linear combination of the different var-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้ในการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

iables and the elements with the most significant standardized coefficients are Cu, Ni, Rb, Ag and some rare earth elements in the positive axis and Sc in the negative one. In case of function 2, these are Sc, Ba and Nb in the positive axis and Cr and V in the negative one. The samples found in each group are framed within an enclosure and are characterized by a centroid, represented by a non-solid black square symbol of a bigger size. This symbol represents the average for each group (unique values in the classification factor field) that uses the discriminant functions. Linear Discriminant Analysis means that we can clearly differentiate the Braga samples from the other samples, due mainly to their higher Cu content, as well as their notable contents of Ni, Rb, Ag and some rare earth elements. Considering the rest of the samples, those from Veranes were also characterized by their content of V. On the other hand, samples from Castro de Viladonga (Spain) and Chaves (Portugal) presented similarities

and were characterized by their content of B, Ba and Sc. In the same way, samples from Vigo, Astorga and Lugo were similar, but Sc concentrations were higher in the first two. In conclusion, we may say that: (i) there were significant differences between samples from Braga (*Bracara Augusta*, Portugal) and all of the other samples; (ii) these other samples may be sorted into three major groups: one formed by glass from Veranes; a second that includes samples from Vigo, Astorga and Lugo; and, a third that includes samples from Chaves and Castro de Viladonga; (iii) the statistical study led to the reclassification of six samples which were assigned to new groups, probably due to trade between different peoples: 2 samples from Castro de Viladonga (VL01 reassigned to Chaves and VL02 to Lugo), 2 from Veranes (VR04 reassigned to Lugo and VR05 to Astorga), 1 from Chaves (CH01 reassigned to Astorga) and 1 from Astorga (AS10 reassigned to Lugo).

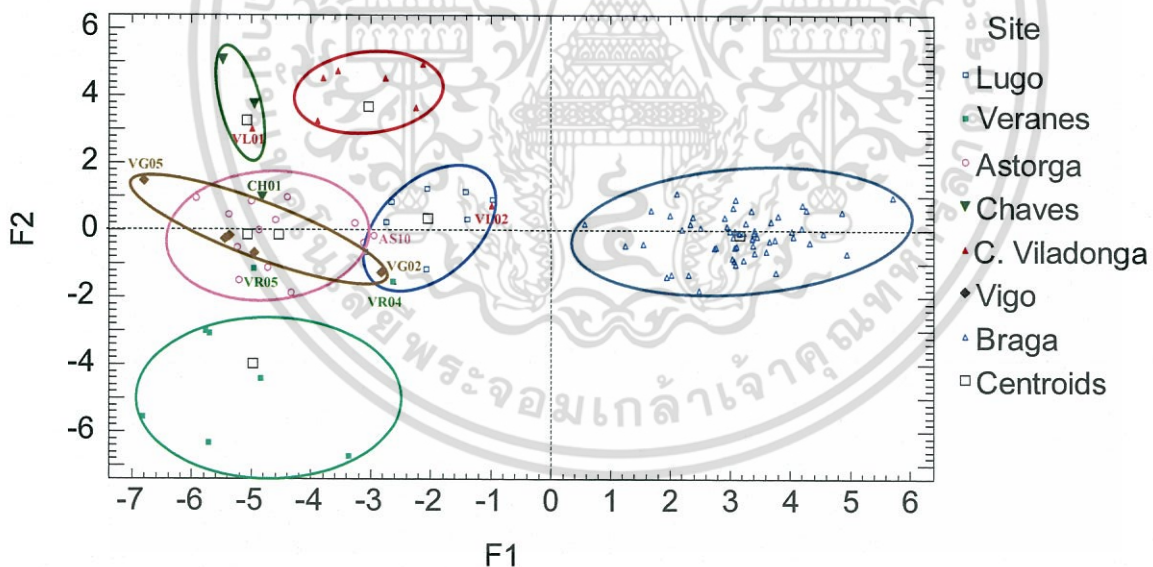


Figure 5. Graphical representation of the samples as a function of two canonical discriminant functions according to the sample origin.

In this step, the discriminant functions were examined to determine the importance of each independent variable (chemical composition) in the inter-group discrimination. Subsequently, the group averages were examined for each important variable, to highlight the differences between the groups. The criterion

with which to assign each individual score is therefore determined by constructing the classification matrices and interpreting the discriminant functions, in order to establish their classification accuracy. Reclassification of cases based on the new canonical variables was highly successful: 92.2% of cases (95 glass fragments) were correctly

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

reclassified into their original categories. The incorrectly classified samples were reclassified according to the probability of their belonging to one group or another. In statistical terms, samples VG02 and VG05 were well classified, in spite of their differences with the other samples from the Vigo group. One of them (VG02) was rich in Pb (about 3600 ppm) and Sn (5800 ppm). The other (VG05) had a higher content in B, Zn and Sr than the rest of the group samples; however, they were statistically similar and formed part of the same group.

4. CONCLUSIONS

Chemical characterization of selected glass samples has been performed to shed further light on existing knowledge of the manufacture of Roman glass in the Northwest of the Iberian Peninsula. Certain significant differences in major and minor constituents were observed among the seven archaeological sites under consideration. Major elements that determined the type of glass (typical soda-silica-lime glasses) and relative low concentrations of Mg, Ca, Al, Mn and Fe oxides were found with the exception of six samples. It is important to notice that there is a high dispersion in the major constituent compositions as a consequence of the evolution of the manufacturing processes of samples during a broad chronological range even if they are made in the same place. Minor elements inten-

tionally added to improve the properties of the glass were detected, such as Sn as opacifier, Sb and Pb as decolouring agents, and Cu, Cr and Ni as chromophores. Trace elements, such as rare earth elements and associated elements, are indicators of the base raw material used to make the glass. The samples from Chaves had high contents of La, some glasses from Astorga and Braga had high contents of Ce, and others from Lugo had high contents of U.

Statistical analyses helped us to distinguish important peculiarities of each archaeological site as a function of its chemical composition. In this sense, (i) there were significant differences between the samples from Braga (*Bracara Augusta*, Portugal) and the other samples; (ii) These other samples may be sorted into three major groups: one formed by glass from Veranes; a second that includes samples from Vigo, Astorga and Lugo; and, a third that includes samples from Chaves and Castro de Viladonga; (iii) The statistical analysis and the chemical composition of six glass fragments (2 from Castro de Viladonga, 1 from Chaves, 2 from Veranes and 1 from Astorga) required the reclassification of their source to a different archaeological site. In all probability, they were discovered at some distance from their place of manufacture, probably due to local trade routes between different groups.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to express their gratefulness to Dr Mario Rui Mendes Dias da Cruz who provided the archaeological samples and relevant archaeological information.

REFERENCES

- Alarcão, J. and Alarcão, A. (1967) *Vidros Romanos do Museu Arqueologico de Vila Vicosa, Coimbriga*. VI, Universidade de Coimbra, Coimbra, 1 - 45.
- Brems, D. Ganio, M. Latruwe, K. Balcaen, L. Carremans, M. Gimeno, D. Silvestri, A. Vanhaecke, F. Muchez, P. and Degryse, P. (2013a) Isotopes on the beach, part I: strontium isotope ratios as a provenance indicator for lime raw materials used in Roman glass-making, *Archaeometry*, vol. 55, 214 - 234.
- Brems, D. Ganio, M. Latruwe, K. Balcaen, L. Carremans, M. Gimeno, D. Silvestri, A. Vanhaecke, F. Muchez, P. and Degryse, P. (2013b) Isotopes on the beach, part II: neodymium isotopic analysis for the provenancing of Roman glass-making, *Archaeometry*, vol. 55, 449 - 464.

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Carmona, N. Villegas, M.A. Castellanos, M.A. Montero, I. and García Heras, M. (2008) Análisis de vidrios romanos del yacimiento de la Dehesa de la Oliva (Patones, Madrid), *Cerámica y vidrio*, vol. VII, 319 - 328.
- Carmona, N. Villegas, M.A. Jimenez, P. Navarro, J. and Garcia-Heras, M. (2009). Islamic glasses from Al-Andalus. Characterisation of materials from a Murcian workshop (12th century A.D., Spain). *Journal of Cultural Heritage* vol 10, 439-445.
- Costagliola, P. Baldi, G. Cipriani, C. Pecchioni, E. and Buccianti, A. (2000). Mineralogical and chemical characterisation of the Medicean glass mosaic tesserae and mortars of the Grotta del Buontalenti, Giardino di Boboli, Florence, Italy. *Journal of Cultural Heritage* vol 1, 287-299.
- Da Cruz, M. (2009) *O Vidro Romano no Noroeste Peninsular. Um olhar a partir de Bracara Augusta*. Tesis Doctoral, Universidade do Minho, 316 pp.
- Degryse, P. and Schneider, J. (2008) Pliny the Elder and Sr-Nd isotopes: tracing the provenance of raw materials for Roman glass production. *Journal of Archaeological Science*, vol. 35, 1993 - 2000.
- Domínguez-Bella, S. and Jurado Fresnadillo, G. (2004) Análisis arqueométrico de los vidrios romanos de la Casa del Obispo (Cádiz), in M. J. Felú (ed.), *Avances en Arqueometría 2003*, Universidad de Cádiz, Cádiz, pp. 129 - 137.
- Fleming, S.J. (1999) *Roman Glass: Reflections on Cultural Change*. Philadelphia: University of Pennsylvania. 220 pages.
- Foster H.E. and Jackson, C.M. (2009) The composition of "naturally coloured" late Roman vessel glass from Britain and the implications for models of glass production and supply. *Journal of Archaeological Science*, vol. 36, 189 - 204.
- Foster H.E. and Jackson, C.M. (2010) The composition of late Roman British colourless vessel glass: glass production and consumption". *Journal of Archaeological Science*, vol. 37, 3068 - 3080.
- Freestone I.C. Ponting M. and Hughes M.J. (2002) The origins of Byzantine glass from Maroni Petrera, Cyprus, *Archaeometry*, vol. 45, 257 - 272.
- Freestone, I.C. (2006) *Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period: a geochemical prospective*, in M. Maggetti, and B. Messiga (eds.) *Geomaterials in Cultural Heritage*. Geological Society of London Special Publication, pp. 201 - 216.
- Fuentes, A. Paz-Peralta, J.A. and Ortiz Palomar, E. (eds.) (2001) *Vidrio Romano en España. La revolución del vidrio soplado*. Fundación Centro Nacional del Vidrio. La Granja de San Ildefonso, Segovia.
- García Giménez, R., Vigil de la Villa, R., Recio de la Rosa, P., Petit Domínguez, M. D. and Rucandio, M. I. (2005) Analytical and multivariate study of Roman age architectural terracotta from northeast of Spain, *Talanta*, vol. 65, 861 - 868.
- García Heras, M. Rincón, J. M. Jiménez, P. and Villegas, M.A. (2005) Pre-Roman coloured glass beads from the Iberian Peninsula: a chemico-physical characterisation study. *Journal of Archaeological Science*, vol. 32, 727 - 738.
- García Heras, M. Sánchez del Prado, M. D., Carmona, N. Tendero, M. Ronda, A. M. and Villegas, M.A. (2007) Analytical study of Roman glasses from Southeastern Spain. *Archaeología Polona*, vol. 45, 63 - 78.
- Gliozzo, E., Santagostino Barbone, A. and D'Acapito, F. (2013) Waste glass, vessels and window-panes from *Thamusida* (Morocco): grouping natron-based blue-green and colourless Roman glasses. *Archaeometry*, vol. 55, 609 - 639
- Gómez Tubío, B. Ontalba Salamanca, M. A. Ortega Feliú, I. Respaldiza, M.A. Amores Carredano, F. and González Acuña, D. (2006) PIXE-PIGE analysis of late Roman glass fragments". *Nuclear instruments and methods in Physics Research B*, vol. 249, 616 - 621.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Henderson, J. (2002) Tradition and experiment in first millennium A.D. glass production - the emergence of early Islamic glass technology in late Antiquity. *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, 594 - 602
- La Delfa, S. Ciliberto, E. and Pirri, L. (2008) Behaviour of copper and lead as chromophore elements in sodium silicate glasses. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 9, 117-122.
- Liritzis, I. Salter, C. and Hatcher, H. (1997) Chemical composition of some Greco-Roman glass fragments from Patras, Greece. *European Journal of Archaeology*, n° 45, I.2, 25-34.
- Marengo, E. Aceto, M. Robotti, E. Liparota, M.C., Bobba, M. and Pantó, G. (2005) Archaeometric characterisation of ancient pottery belonging to the archaeological site of Novalesa Abbey (Piedmont, Italy) by ICP-MS and spectroscopic techniques coupled to multivariate statistical tools. *Analytica Chimica Acta*, vol. 537, 359 - 375.
- Mirti, P. Pace, M. Malandrino M. and Negro Ponzi, M. (2009) Sasanian glass from Veh Ardasir: new evidences by ICP-MS analysis. *Journal of Archaeological Science*, vol. 36, 1061 - 1069.
- Newton, R.C. and Davison, S. (1996) *Conservation of glass*, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Petit-Domínguez, M.D. Soto, I.S., García, R. Silva, M.P. and Rucandio, I. (2013) Analytical information on the composition of Roman Glass from Braga (Portugal). *Quaternary International*, vol. 308-309, 140-147.
- Rincón, J. M. (1984) Análisis y microestructura de vidrios Romanos de Mérida y Segóbriga. *Revista de Arqueología*, vol. 43, 34 - 39.
- Sánchez de Prado, M.D. (1984) El vidrio Romano en la provincia de Alicante, *Lucentum*, vol. 3, 79 - 100.
- Sayre, E.V. and Smith, R.V. (1961) Compositional categories of ancient glass. *Science*, vol. 133, 1824 - 1826.
- Silvestri, A. Molin, G. and Salviulo, G. (2005) Roman and Medieval Glass from the Italian area: bulk characterization and relationships with production technologies. *Archaeometry*, 47: 797 - 816.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Archaeological Science

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jas>

XRF analysis of glass beads from the Mycenaean palace of Nestor at Pylos, Peloponnesus, Greece: new insight into the LBA glass trade

Kyriaki Polikreti^{a,*}, Joanne M.A. Murphy^b, Vasilike Kantarelou^c, Andreas Germanos Karydas^{c,d}

^aHellenic Ministry of Culture, Dept. of Applied Research, Directorate of Conservation of Ancient and Modern Monuments, Pireos 81, 10553 Athens, Greece

^bDepartment of Classical Studies, University of North Carolina at Greensboro, Greensboro, NC 27402-6170, USA

^cInstitute of Nuclear Physics, NCSR "Demokritos", Aghia Paraskevi 15310, Greece

^dNuclear Spectrometry and Applications Laboratory, International Atomic Energy Agency (IAEA), Seibersdorf Laboratories, A-2444, Seibersdorf, Austria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 November 2010

Received in revised form

29 April 2011

Accepted 10 May 2011

Keywords:

Late Bronze Age glass

Mycenaean trade

XRF

Ancient glass provenance

ABSTRACT

In recent years there has been a growing interest in Mycenaean glass among archaeologists and scientists. Scholars have traditionally thought that all Mycenaean glass was imported either in finished form or as ingots and simply shaped or worked at the Mycenaean sites. Chemical studies of other Mycenaean glass (Walton et al., 2009; Smirniou et al. in press) support the hypothesis that glass was imported into Mycenaean Greece, but there is also indication for glass production in mainland Greece at the palace of Thebes (Nikita and Henderson, 2006). There is no evidence for glass making or working at the Palace of Pylos, yet there is an abundance of glass beads there. The aim of this paper is to identify the technology and source for the glass of these beads and thus to ascertain how Pylos was connected to the broader Mycenaean and Mediterranean economies. The composition of the glasses was determined by means of portable XRF analysis and compared to that of other Late Bronze Age glasses from Egypt, Mesopotamia and mainland Greece. Four blue beads coloured with cobalt and one blue bead coloured with copper have Ti and Zr compositions consistent with an Egyptian origin of manufacture while five other beads show Ti and Zr concentrations consistent with a Mesopotamian origin (Shortland et al., 2007). Based on the dearth of Egyptian and Mesopotamian imports in Pylos, the presented data support the hypothesis that Pylos was receiving via internal Greek trade routes foreign-produced glass, which may have been worked abroad or in Greece.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The archaeological remains from the Late Bronze Age (LBA) Palace of Nestor and the area around it at Pylos in southwestern Greece indicate that the palace was a regional centre of significant wealth (Galaty and Parkinson, 1999). As part of the Bronze Age Mediterranean world, Pylos participated in a large cosmopolitan trade network that included the Mycenaean and Minoan palaces of Greece, Egypt, the Levant, Cyprus, and Assyria (Cline, 1994; Gale, 1991). Despite being contemporary with these highly developed societies, very few imports have been recognised at the Palace of Nestor and similarly few Pylian objects have been identified outside of Pylos. Beads from the tombs around the Palace of Nestor constitute one of the largest groups of objects in them and one of

the largest groups of imports. Despite the large number of beads in the tombs and at the palace, no moulds have been found in the palace, leaving the question on their origin open. The aim of this paper is to use XRF analysis to elucidate the sources for the glass beads that were excavated in tombs near the palace, with a view to defining more clearly Pylian contacts within the wider Mycenaean and Mediterranean economies.

Recently, Shortland et al. (2007) demonstrated the highly discriminative potential of trace elements in provenance studies of raw glass materials. They applied LA-ICP-MS on fifty-four samples of Egyptian and Mesopotamian glasses. The concentrations of thirty-two trace elements were determined and the discrimination between Egyptian and Mesopotamian glasses was enabled by using Ti, Zr, Cr and La. Although the major and minor element chemistry of Egyptian and Mesopotamian glasses is rather similar (Tite and Shortland, 2003), there is an indication that these trace-element discriminants relate to geographical and geological variations so they can be used in glass provenance studies. Apart from the high sensitive ICP-MS trace element analysis, X-ray Fluorescence (XRF)

* Corresponding author. Tel.: +30 6973527148; fax: +30 210 3310342.

E-mail addresses: kpolikreti@culture.gr (K. Polikreti), jmmurph2@uncg.edu (J.M.A. Murphy), kantarelou@inp.demokritos.gr (V. Kantarelou), karydas@inp.demokritos.gr (A.G. Karydas).

allows a more complete non-destructive analysis of glass, including major, minor and trace elements down to the ppm range.

2. Archaeological context and previous analyses of Mycenaean glass

The beads discussed here were recovered in tombs that were located between 150 and 350 m from the palace and were most probably the burial places of the palatial elites: Vayenas, Tsakalis 4, and Tsakalis 6 (Blegen et al., 1973). Based on the pottery in the tomb and the beads' context within the tombs we can date those from Tsakalis 4 to c. 1300 BC (LH III A2) and Tsakalis 6 to c. 1370 BC (LH III A1). Based on an examination of the excavation notebooks and published photographs, it seems most likely that the beads from the Grave Circle at Vayenas are contemporary with pottery dating to 1680–1390 BC (LH I–II).

Glass beads were immensely popular in Mycenaean Greece (Hughes-Brock, 1999; Younger, 1992). At Pylos, two of the Mycenaean tablets (Ta 642, Ta 714), written in Linear B, refer to ku-wa-no (κύανος in later Greek) – dark blue glass (Foster, 1979, 11–12; Ventris and Chadwick, 1956, 399). While there is evidence in the form of jewellery moulds for glass working at Mycenae, Knossos and Thebes there is no such evidence at Pylos (Tournavitou, 1997). Furthermore, there is no description of glass production at either site. Both the literary and archaeological evidence suggests that Pylos had access to glass but there is no evidence so far for glass production or working at Pylos. The question of where they acquired this glass is the focus of this paper.

It is generally accepted that glass was first produced in Northern Syria in the last half of the 16th century BC and later introduced to Egypt during the reign of Tuthmosis III (1479–1425 BC) (Tite et al., 2002). Excavation gives conclusive evidence for the existence of glass-making factories in Egypt (Amarna and Qantir, Nicholson, 1995; Keller, 1983; Rehren and Pusch, 2005; Smirniou and Rehren, 2011) while written records from Mesopotamia with detailed glass-making instructions confirm their presence there (Oppenheim et al., 1988). The elemental analysis of LBA glass (c. 15th–14th century BC) together with the archaeological evidence imply that there were only a few primary workshops, in Egypt and Mesopotamia that produced glass ingots. According to

Rehren et al. (2001) and Rehren and Pusch (2007) each primary workshop specialised in one or two colours (in addition to copper-blue, which was probably produced in all primary workshops) and exported the monochrome ingots to secondary glass workshops, which were working glass into polychrome objects. From these workshops the finished product was transported by ship to destinations all over the Eastern Mediterranean (Pulak, 2008). Recent analysis of three blue glass ingots from the 14th century BC Ulu-burun shipwreck off the south coast of Turkey (Jackson and Nicholson, 2010) shows a trace element composition that is consistent with Egyptian glasses. More recent analyses also support this suggestion: eleven Mycenaean glass beads dated to 1400–1300 BC were found to be of mixed Mesopotamian and Egyptian origin (Walton et al., 2009) while another eleven glasses from an LBA tholos tomb at Kazanaki, near Volos, Magnesia were found to be of an Egyptian origin too (Smirniou et al. in press). However, the evidence of glass working industries in Greece, dependent on foreign glass-producing centres does not preclude the existence of local Greek primary glass-making Mycenaean centres, as Nikita and Henderson (2006) suggest for Thebes, for example.

3. Material and methods

Eighteen glass beads from Pylos were analysed, eleven of which are in good condition with many uncorroded areas of glass on the surface (Fig. 1). Seven out of the eighteen beads are in a very bad condition (2180-c21, c22, c29, c30, c37 and 2174b-c36). They are heavily corroded and only rare patches of uncorroded glass could be located by visual examination. These areas are very small, appear to be opaque blue but it cannot certainly be said that the glass is intact.

The milliprobe XRF spectrometer used in this study (with a beam dimension of about 2.6 mm at the sample position) (Sokaras et al., 2009) consists of a Rh-anode side window low-power X-ray tube (50 W, 50 kV, 75 μ m Be window), a Si-PIN diode X-ray detector (XR-100CR, Amptek Inc.) with a 500- μ m nominal crystal thickness (165 eV FWHM at MnK α), and a digital signal processor (PX4, Amptek Inc.). For the proper sample positioning at the analysis point, defined as the intersection of the incident X-ray beam and the X-ray detector axis, two laser spot pointers are mounted and

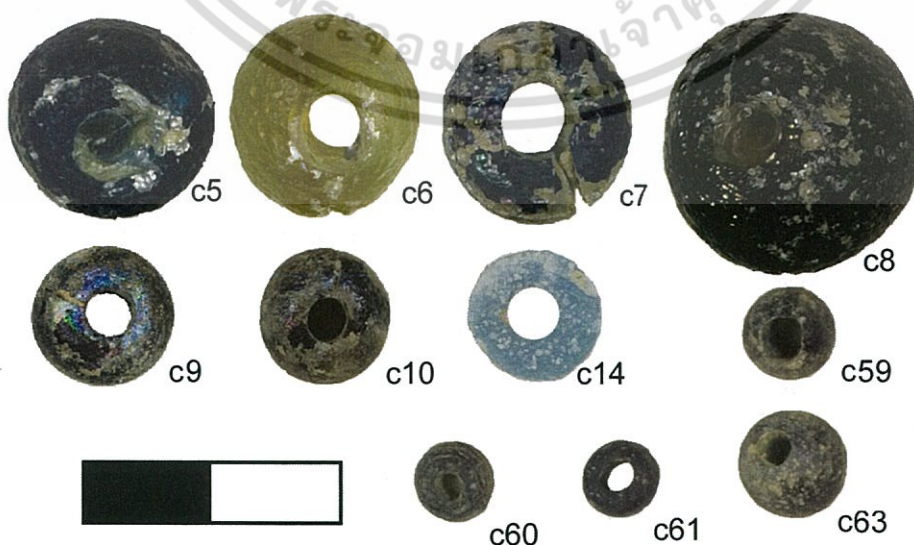


Fig. 1. The glass beads analysed from the museum at Hora Trifylias, Peloponnesus, Greece. Bead set No 2180: LHII A1 (1390–1370 BC), No 2174b: LHII A1 (1390–1370 BC), No 2166b: LHIIIA2 (1370–1300 BC), Nos 2068b, 2069b, 2063c: LH II (c.1600–1390 BC), No 2075 LH II (c.1600–1390 BC) (absolute dates from Shelmardine, 1997: Table 1).

properly aligned on the spectrometer head. In order to optimise the analytical range, two high-voltage settings were used; an unfiltered low-energy excitation mode (high voltage set at 15 kV) enabled the analysis of all major and minor elements heavier than magnesium ($Z > 12$), whereas a filtered (Ni :42.5 mg/cm², V:33.0 mg/cm²) high-energy excitation mode (high voltage set at 40 kV) offers the detection of elements from $Z = 19$ including minor ($51 < Z < 73$) and trace elements ($26 < Z < 50$, $Z > 72$).

The quantification was based on the Fundamental Parameter (FP) method by means of in-house (N.C.S.R. "Demokritos") developed software. Pure element or compound targets were used for the determination of the so-called geometrical G factor of the spectrometer that is considered to be constant factor, i.e. element and measurement condition (high voltage, filtered or unfiltered excitation) independent. However, due to uncertainties in various FP involved in the calculations (e.g. the exciting tube spectrum distribution, atomic fundamental parameters, etc), an experimentally determined mean G value of $(4.6 \pm 0.6)E^{-7}$ (number of targets = 12) and $(4.23 \pm 0.25)E^{-7}$ (number of targets = 16) was determined at the low and high-energy excitation condition, respectively. As a second step in the calibration procedure, multi-elemental geological certified reference samples were also analysed and G-factors for light elements (like Si) were fine-tuned. Thus, incorporating element dependent G factors the accuracy in the quantitative analysis is improved compensating properly for most of the FP induced uncertainties. The accuracy of the quantitative analysis procedure was evaluated to be satisfactory by means of the analysis of certified reference glasses (NIST 620, BAM-S005B, Table 1). For both excitation conditions, the X-ray tube current was set at 150 μ A, while the duration of each measurement was equal to 200 s. Under these experimental conditions, the corresponding detection limits are given in Table 2.

4. Results and discussion

The XRF results for the seven heavily corroded beads (2180-c21, c22, c29, c30, c37 and 2174b-c36) were not considered to give reliable bulk compositions and therefore are not presented in here. The analysis of most of these beads resulted in quite high normalisation factor values (NF) (greater than 1.5). This may be an indication of a highly heterogeneous composition. Another characteristic,

Table 2

Detection limits in the detection of elements/oxides in a glass matrix (Measurement conditions: 200s, 150 μ A, up to $Z = 27$ at 15 kV and for $Z > 27$ at 40 kV).

Oxide/Element	Unit	Detection limit
Cl	%	0.5
SO ₃	%	0.2
K ₂ O	%	0.0350
CaO	%	0.030
TiO ₂	%	0.022
MnO	%	0.012
Fe ₂ O ₃	%	0.011
CoO	%	0.0094
NiO	%	0.0055
CuO	%	0.004
Zn	ppm	20
As	ppm	10
Br	ppm	5
Rb	ppm	7
Sr	ppm	11
Y	ppm	12
Zr	ppm	13
Sb ₂ O ₃	%	0.02
Pb	ppm	20
Sn	ppm	150

common to all corroded beads, was the unusually high concentrations of MnO and Fe₂O₃ (higher than 2%). Such high concentrations normally appear only in severely corroded glass (Müller et al., 1986) (except in the case of the HIMT glasses of the Roman period, Freestone et al., 2005). In conclusion, the only secure result is that the beads are made of mixed cobalt and copper, blue coloured glass (except for c36 which is copper-blue and c37 which is cobalt-blue glass).

The XRF data for the uncorroded beads (Table 3) show that the glasses have silica from 64 to 69%, potash from 0.7 to 3.4% and lime from 5 to 9%. We do not know the exact content of the beads in soda, magnesia and alumina but we have a strong indication that their values should be around 17%, 4% and 1.6%, respectively (see Appendix). In the last column of Table 3, the factor labelled as NF represents the scaling factor used by the FP method to normalise the determined concentrations to 100%. Glasses with such compositions are considered to have three main raw materials: a silica source, a soda flux and a colourant. Each one of these components will be discussed below.

4.1. Colourants and opacifiers

The different colourants and opacifiers for the Pylos beads are presented in Table 4. Four of the analysed beads (2166b set) are dark blue. Two of them (c59, c63) are made of cobalt-coloured glass while the rest (c60, c61) are made of mixed cobalt- and copper-coloured glass. In all four beads calcium antimonate was used as opacifier. There are also two translucent blue beads (2068b-c5 and c7) and a light blue opaque one (2063c-c14), which are made of copper-coloured blue glass. Calcium antimonate was also used as opacifier in the light blue opaque bead. Three beads (2068b-c8, 2069b-c9 and 2075-c10) are black. The black colour is attributed to manganese. There is also a greenish bead (c6) which is actually free of deliberately added colourants but appears greenish due to the presence of iron, which was an impurity in the sand used to make the glass. With the variation in furnace atmosphere iron may impart a mixture of reduced and oxidised ions that produce a range of glass colours from green to purple-brown to blue-black (Henderson, 1985).

The association of copper to specific elements may establish the identity of the copper containing raw material that was used as a colourant. The association of copper to tin, when observed in glass

Table 1
XRF results for NIST 620 and BAM-S005B certified reference glasses (Measurement conditions: 1000 s, 300 μ A, up to $Z = 27$ at 15 kV and for $Z > 27$ at 40 kV).

	NIST 620		BAM-S005B	
	Certified values	Measured	Certified values	Measured
Na ₂ O %	14.39 ± 0.06	n.d.	13.7 ^a	n.d.
MgO %	3.69 ± 0.05	n.d.	2.3 ^a	n.d.
Al ₂ O ₃ %	1.80 ± 0.03	1.32 ± 0.13	1.1 ^a	1.47 ± 0.14
SiO ₂ %	72.08 ± 0.08	72.4 ± 1.7	71.0 ^a	70.6 ± 1.7
K ₂ O %	0.41 ± 0.03	0.36 ± 0.02	0.7 ^a	0.66 ± 0.03
CaO %	7.11 ± 0.05	7.55 ± 0.27	10.5 ^a	11.0 ± 0.4
Ti ppm			98 ± 5	99 ± 13
Mn ppm			96 ± 3	143 ± 11
Fe ppm	302 ± 28	306 ± 17	295 ± 7	311 ± 18
Co ppm			39 ± 2	35 ± 7
Ni ppm			46 ± 2	51 ± 6
Cu ppm			90 ± 3	96 ± 7
Zn ppm			163 ± 5	181 ± 10
As ppm	426 ± 23	484 ± 25	100 ± 8	90 ± 5
Sr ppm			128 ± 7	150 ± 7
Zr ppm			623 ± 56	690 ± 30
Mo ppm			229 ± 8	236 ± 12
Pb ppm			187 ± 7	167 ± 10

^a Informative, not certified values.

Table 3
XRF results for the non-corroded beads (Na₂O:17%, MgO: 4%, Al₂O₃: 1.6), bdl = below detection limit.

Code	Bead set code	Colour	SiO ₂ %	Cl %	SO ₃ %	K ₂ O %	CaO %	TiO ₂ %	MnO %	Fe ₂ O ₃ %	CoO %	NiO %	CuO %	Zn ppm	As ppm	Br ppm	Rb ppm	Sr ppm	Y ppm	Zr ppm	Sb ₂ O ₃ %	Pb ppm	Sn ppm	NF
c5	2068b	Blue	66.9	bdl	bdl	3.3	4.7	0.067	0.050	0.48	<0.0094	bdl	1.06	48	20	29	24	360	bdl	52	bdl	bdl	bdl	0.87
c7a	2068b	Blue	68.2	bdl	bdl	2.1	4.5	0.058	0.049	0.49	<0.0094	bdl	1.09	bdl	bdl	30	11	404	bdl	14	bdl	bdl	bdl	0.88
c14	2063c	Cyan	64.1	bdl	bdl	1.8	8.7	bdl	0.026	0.15	<0.0094	bdl	0.97	bdl	48	17	7	294	bdl	14	0.79	bdl	bdl	0.94
c8	2068b	Black	69.5	bdl	bdl	1.9	4.8	0.034	0.023	0.28	<0.0094	bdl	<0.004	bdl	bdl	59	bdl	344	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.81
c9	2069b	Black	66.1	bdl	bdl	1.9	6.5	0.085	0.057	0.80	<0.0094	bdl	<0.004	bdl	bdl	bdl	bdl	434	23	bdl	bdl	bdl	bdl	1.07
c10	2075	Black	67.5	bdl	bdl	0.46	2.1	0.049	0.035	0.61	<0.0094	bdl	<0.004	bdl	bdl	bdl	bdl	459	bdl	14	bdl	bdl	bdl	0.96
c6	2068b	Greenish	68.2	bdl	bdl	3.4	4.7	bdl	0.038	0.21	<0.0094	bdl	<0.004	bdl	bdl	bdl	21	490	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.84
c59a	2166b	Dark blue	65.1	0.65	0.92	1.1	6.3	0.12	0.36	0.58	0.18	0.13	0.01	1863	bdl	bdl	15	560	bdl	56	0.68	bdl	bdl	1.1
c60	2166b	Dark blue	65.5	0.45	0.50	0.7	7.3	0.11	0.26	0.49	0.25	0.12	0.12	1920	bdl	bdl	bdl	322	35	46	0.40	bdl	bdl	1.4
c61	2166b	Dark blue	66.1	0.59	0.60	0.8	5.8	0.11	0.26	0.47	0.27	0.15	0.25	2136	bdl	bdl	bdl	321	37	37	0.79	40	bdl	1.1
c63	2166b	Dark blue	64.2	0.59	0.98	1.0	7.7	0.12	0.21	0.53	0.15	0.12	0.03	1068	bdl	bdl	bdl	560	33	38	0.66	31	bdl	1.1

Table 4

Colourants and opacifiers in the Pylos glasses.

Colourant	Opacifier	Colour	Bead code
Mn	None	Black	c8, c9, c10
Fe ²⁺ , Fe ³⁺	None	Greenish translucent	c6
Cu ²⁺	None	Translucent blue	c5, c7
Cu ²⁺	Calcium antimonate	Opaque light blue	c14
Co	Calcium antimonate	Opaque dark blue	c59, c63
Co + Cu ²⁺	Calcium antimonate	Opaque dark blue	c60, c61

XRF data, indicates the use of bronze or bronze scraps as colourants (Tite et al., 2002) but there are not any significant amounts of tin in the Pylos beads (the detection limit for Sn is 150 ppm, see Table 2). The source of the copper colourant of the Pylos glasses could have been either corroded copper metal or a copper mineral, such as malachite or azurite (Tite et al., 2002).

The cobalt may be of European or Middle Eastern origin. The beads are arsenic free and thus we can exclude the Erzgebirge ores in eastern Germany (Gratuzze and Janssens, 2004) as well as the arsenic-rich, Iranian cobalt ore as suggested by Kaczmarczyk (1986), which is the supposed source for Mesopotamian glasses. The presence of cobalt in the Pylos glasses is accompanied by high concentrations of manganese, nickel and zinc. It is widely accepted that the correlation of cobalt with this group of trace elements identifies the cobalt source as the cobaltiferous alums from Dakhla and Kharga Oases of Egypt (Kaczmarczyk, 1986; Shortland and Tite, 2000). There are some other unknown cobalt sources identified in LBA Mediterranean glasses; the ones used for the Frattesina and Elateia mixed-alkali glasses. The analyses of the Elateia glasses point to arsenic free, iron and copper-rich cobalt mineral, with high levels of nickel and low levels of manganese (Nikita and Henderson, 2006). The data for the Frattesina glasses indicate a cobalt source with much lower levels of iron and nickel and negligible zinc levels in comparison to that used for the Elateia glasses (Towle et al., 2001).

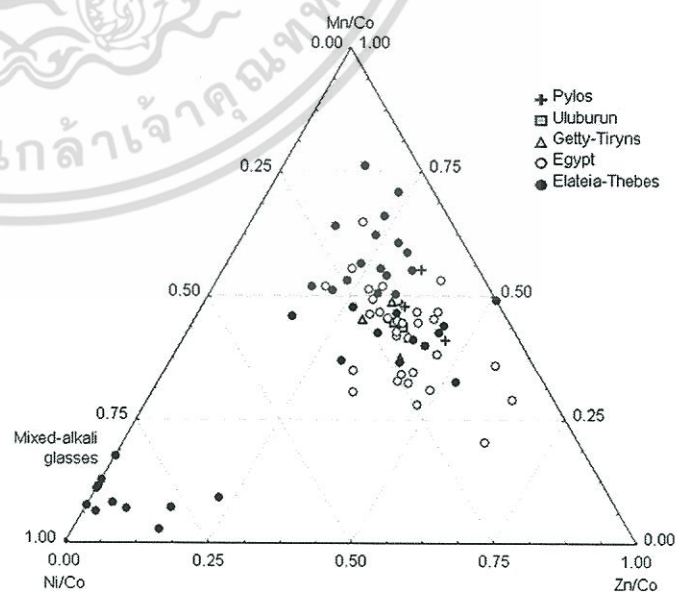


Fig. 2. Ternary diagram of Mn, Ni and Zn normalised to Co for Co- and mixed Co- and Cu-coloured LBA glasses: Egypt (Amarna and Malkata) from Shortland et al. (2007), Elateia and Thebes, arsenic-free glasses, from Nikita and Henderson (2006), other Mycenaean glasses from Walton et al. (2009), two ingots from the Uluburun shipwreck from Jackson and Nicholson (2010) and Pylos glasses.

A ternary diagram (Fig. 2) of the concentrations of the characteristic transition elements Mn, Ni and Zn, normalised to cobalt (Abe et al., 2009), illustrates the resemblance of these elements-to-cobalt ratios, to those of the cobalt-blue and mixed cobalt-copper blue glasses from Amarna and Malkata (Shortland et al., 2007). A similar diagram for the Getty Mycenaean and Tirynthian cobalt-blue glasses (Walton et al., 2009), two ingots from the Uluburun shipwreck and arsenic-free glasses from Thebes and Elateia (Nikita and Henderson, 2006) allows us to compare these glasses to the Pylian beads. As is apparent from these diagrams, the elemental ratios for the Pylos glasses are totally different from those for the Elateia mixed-alkali glasses. All the other plant-ash glasses from Elateia, Pylos, Uluburun, Getty Mycenaean and Tirynthian fit well into the field of the Egyptian cobalt-blue glasses. The Frattesina cobalt source may also be excluded due to its negligible zinc levels.

The Co- and mixed Co- and Cu- coloured glasses from Pylos show significant amounts of antimony ($\sim 0.6\%$ Sb_2O_5). The presence of antimony (without significant levels of Pb) represents the presence of calcium antimonate, which was often used as an opacifier. Antimony in such amounts in copper-blue glasses gives the final glass a turquoise colour, but in some cases the colour is mid- to dark blue (Shortland and Eremin, 2006) as in this case. According to Shortland (2002) the final glass was created by adding antimony (probably in the form of oxide) to the translucent blue glass. Calcium antimonate precipitates after cooling of the melt. Shortland (2002) suggests that the antimony originates from the Caucasus, where several mines are known to have been used since the 17th century BC (Chernykh, 1992). However, the Armenian LBA copper ores and a number of Armenian artefacts show high As/Sb ratios and high nickel and silver levels (Meliksetian et al., 2003). The detection limit of As for the data presented here is 10 ppm and none of these four glass beads contains As in detectable levels. Thus, there is no evidence for the antimony source.

4.2. Soda flux

Fig. 3 presents the CaO versus K_2O diagram for Pylos glasses. Other LBA glasses from Egypt, Mesopotamia, Frattesina, Germany,

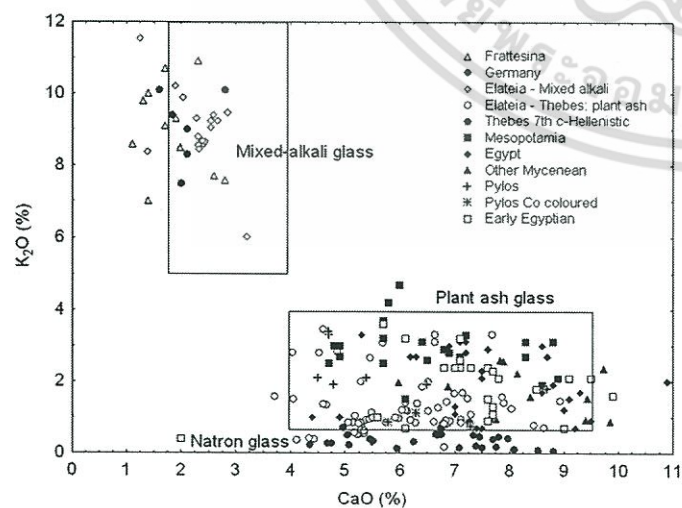


Fig. 3. Plot of potash versus lime for the Pylos beads compared to other LBA glasses. Frattesina from Towle et al. (2001), Germany from Hartmann et al. (1997), Thebes (7th c. to Hellenistic) from Beltsios et al (in press), Early Egyptian from Shortland and Eremin (2006), other glass data references are given in Fig. 2. Ranges for plant-ash glass from Shortland and Eremin (2006), for natron and mixed-alkali glass from Gratuz and Janssens (2004).

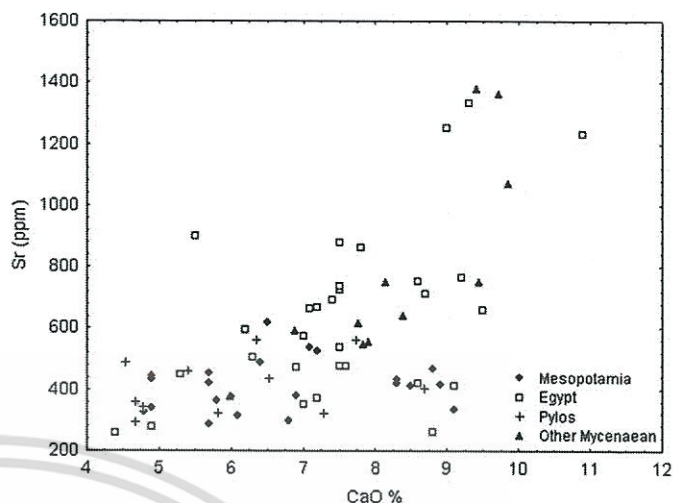


Fig. 4. Plot of strontium versus calcium for the Pylos beads compared to other LBA glasses. Other glass data references are given in Figs. 2 and 3.

Elateia, Tyrins as well as later glasses from Thebes are given for comparison.

Three different groups are evident in Fig. 3, one with very high K_2O content which represents mixed-alkali glasses, a second group with low K_2O content which represents plant-ash glasses and a third one with very low K_2O content which represents natron glasses of the 7th century and later. Natron glass appears in the Mediterranean after the 10th century BC (Schlick-Nolte and Werthmann, 2003). From the point of view of raw materials, plant-ash glass is a combination of crushed quartz pebbles and a soda-based flux produced from plant ashes. The typical composition for a plant-ash glass (Gratuz and Janssens, 2004) is: SiO_2 : 63–68%, Na_2O 12–18%, K_2O >1.5% (and lower than MgO), CaO: 4–9%, MgO >1.5 (and higher than K_2O).

However, LBA Europe is characterised by another glass type: mixed-alkali glass. Glass with this composition have been found throughout Western Europe (Ireland, England, France, Germany and Italy) (Henderson, 1988; Gratuz and Janssens, 2004;

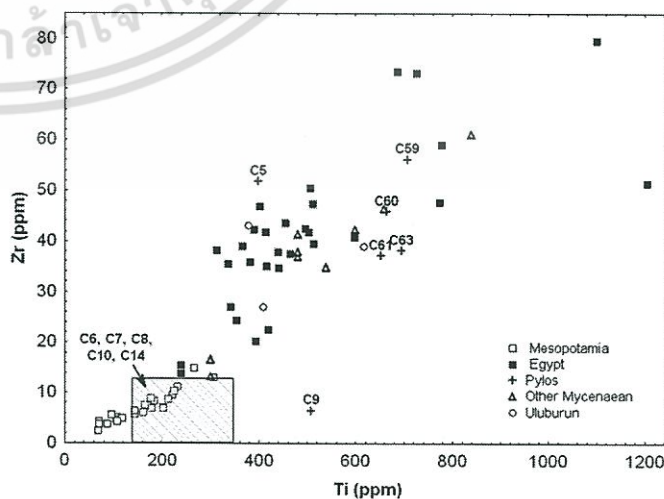


Fig. 5. Plot of Ti versus Zr for the Pylos beads compared to other LBA glasses. Other glass data references are given in Fig. 2. Beads with zirconium values at or below the detection limit are expected to lie in the shaded rectangle ($\text{Zr} = 0$ to detection limit (13 ppm) and Ti = maximum to minimum values of c6, c7, c8, c10 and c14).

Hartmann et al., 1997; Towle et al., 2001) and in Mycenaean Greece (Nikita and Henderson, 2006). The composition of mixed-alkali glass is different than the plant-ash lime glass: SiO₂: 73–76%, Na₂O: 4–12%, K₂O: 5–13% (and higher than Na₂O), CaO: 2–4%, MgO < 0.5 (Gratuze and Janssens, 2004). All Pylos glasses show potash content in the range 0.7–3.3% and CaO > 3.4% and they are classified as plant-ash glasses.

In Fig. 3, the potash content of cobalt-blue glasses is significantly lower than that of the copper-blue or glasses of other colours. This behaviour has been observed in Egyptian glasses and led Tite et al. (2002) to propose that plant ashes of different composition (i.e. lower in potash, higher in magnesium and lime) were used for the production of cobalt-blue glasses. Rehren (2001) suggests that the low-potash cobalt-blue glass may be products of a workshop or region that happened to have a monopoly in such glasses.

The Sr concentrations in the Pylos beads vary from 300 to 600 ppm. Sr in ancient glass mainly originates from lime-bearing material, such as shells, limestone or plant ash. Shells may contain a few thousands of ppm Sr while limestone incorporates in its structure only a few hundred ppm due to the recrystallisation of the initial biogenic calcite (Freestone et al., 2003). Plant ash glasses contain Sr in values ranging from 300 to 600 ppm (Freestone et al., 2003; Henderson et al., 2005). The Sr concentrations of the Pylos beads (Fig. 4) are compatible with plant ash and similar to those of Egyptian and Mesopotamian glasses of the same period (Shortland et al., 2007).

4.3. Silica

The recent investigation of semi-finished glass from Qantir by Rehren and Pusch (2008) has shown that crushed quartz was the main silica source for Egyptian glass. Furthermore, according to archaeological evidence at Qantir, the glass-making workers most probably used white quartz pebbles (selected among other quartz pebbles of darker colours) and crushed them to produce the quartz dust (Rehren and Pusch, 2007).

Ti and Zr are resistant to chemical weathering, usually unconnected with colourants in ancient glasses and thus are good indicators of the provenance of raw glass (Shortland et al., 2007). The analyses of white quartz pebbles from Qantir showed that quartz pebbles contain negligible amount of impurities. Therefore, Ti and Zr may originate from the particles removed from the stone tools during crushing and grinding of the pebbles (Rehren and Pusch, 2007) or/and the clay which is accidentally incorporated in glass during melting in clay vessels (Shortland et al., 2007). Although the hypothesis on the accidental origin of Ti and Zr has not been proved by chemical analyses, no other suggestions have been made yet on how to explain the unique Ti–Zr signatures of Egyptian or Mesopotamian glasses.

Shortland et al. (2007) analysed 54 LBA glass fragments (24 Mesopotamian and 30 Egyptian) with LA-ICP-MS and found that Mesopotamia is characterised by low values of Ti (<300 ppm) and Zr (<20 ppm). The data of Shortland et al. (2007) together with the data for 11 Mycenaean relief beads (analysed with LA-ICP-TOFS, Walton et al., 2009) and three ingots from the Uluburun shipwreck (Jackson and Nicholson, 2010) are plotted in comparison to Pylos data in Fig. 5. The concentrations of Ti and Zr for the 2166b set of cobalt-coloured glasses and bead 2068b-c5 of copper-coloured glass are similar to those of the Egyptian glasses analysed by Shortland et al. (2007).

The rest of the Pylos samples, i.e. the beads c6, c7, c8, c9, c10 and c14, show Ti concentrations lower than 400 ppm (except for c9 with Ti concentration of 509 ppm), similar to those of Mesopotamian glasses. As for their Zr concentrations, they are all at

or below detection limit (13 ppm) and are therefore expected to fall in the rectangle drawn in Fig. 5 (except for c9). Since the only verified LBA primary glass sources are Egypt and Mesopotamia, we may conclude that these beads are most probably associated to the Mesopotamian primary glass source. For c9 however, there is not enough data to assign a possible glass origin.

5. Summary and conclusions

Eighteen glass beads from the Mycenaean Palace of Nestor at Pylos were analysed by using a portable milli-XRF system. Seven of them, made of cobalt-coloured blue glass, were too corroded to be studied in detail. Eleven of them were in a good preservation condition and their analytical data showed that they are made of plant-ash glass similar to the common LBA glass type found at the Eastern Mediterranean.

Four of the Pylos beads (c59, c63, c60, c61) are dark blue, the colour originates from a cobalt-blue pigment with the characteristic Co–Mn–Ni–Zn association of the cobalt alums of Dakhla and Kharga Oases in Egypt. The Ti and Zr levels of these beads are also similar to the levels of Egyptian glass of the same period. This means that the base glass and not only the colourant are most probably linked to Egypt. Another bead (c5) of blue, copper-coloured glass also falls into the Egypt Ti–Zr field indicating an Egyptian origin. The second group of the Pylos glasses (c6, c7, c8, c10, c14) show very low levels of Zr and Ti similar to Mesopotamian glasses. Two of these beads (c7 and c14) are of copper-coloured blue glass and have no tin. This is additional evidence for their Mesopotamian origin. None of the Mesopotamian glasses (28 samples) analysed by Shortland and Eremin (2006) show any significant amount of tin, while 20 of their 29 copper-blue Egyptian glasses have a copper to tin ratio of about 10 to 1, indicating the use of bronze or bronze scrap. Finally, (c9), a black bead, does not seem to fit into either field and therefore we cannot reach any conclusion about its provenance.

This analysis shows that Pylos had access to both Egyptian and Mesopotamian beads. It appears that the earlier beads, mainly from the Grave Circle, were Mesopotamian in origin while the later beads were Egyptian. This chronological difference between the sources of the beads draws attention to a paradox within ancient Mycenaean Greece: Egyptian objects were the dominant foreign artefacts during LH I–LH II, while during LH III artefacts came from much more varied origins (Cline, 1994). In the case of glass however, the situation seems to be reversed: a variety of sources were present in LH I–II, while Egypt dominated in LH III (Cline, 1994). The abundance of Egyptian glass in LH III may be attributed to its mass production in LH III. Our sample also suggests that Pylos was not consuming beads made from glass that had been manufactured in Greece.

At this point, based on the present analysis, it is not possible to determine if these beads were made from glass that was imported as ingots or if the beads were acquired in their finished form. The lack of glass-working evidence at Pylos, indicates that the beads were not produced or worked there and arrived at Pylos in finished form, irrespective of the form in which the glass arrived in Greece. A full discussion of how these beads got to Pylos is beyond the limited scope of this paper. Suffice it to say that although there was a harbour in close proximity to the palace at Pylos, the low numbers of Egyptian and Mesopotamian objects at the palace or the related tombs suggest that these beads were acquired through complex Mediterranean trade routes rather than any direct contact with Egypt or Mesopotamia (for a full discussion of these complex trade issues see Parkinson, 2010). Given the changing locations of trade centres and Pylos'

marginal role in long-distance trade networks (Parkinson, 2007), it is most likely that these artefacts reached Pylos through internal mainland trade.

It is difficult to compare the results from the analysis of Pylos beads to other sites in Greece with a view to creating an overview of glass sources during the LBA as very little trace element analyses have been carried out on contemporary Mycenaean beads. Beads from the Kazanaki tomb, Thebes and Elateia are the only well-dated and well-provenanced beads for which we have minor or trace-element data. The beads found in the Kazanaki tholos tomb, associated with finds dated from 1400 to 1300 BC, were proved to be imports from Egypt that were probably imported as ingots and then formed in a Mycenaean glass workshop (Smirniou et al. in press). The analysis of the beads and relief plaques from Thebes and Elateia, dating from the LHIIIA to the Early Protogeometric period (Nikita and Henderson, 2006), indicates the presence of a local primary glass-making workshop. Future analysis of beads from a wider variety of sites will enable us to draw a broader picture of the sources of glass.

Due to the corrosion of many of the Pylos beads, the final sample on which these conclusions are based was relatively small. Despite the low numbers, however, this study speaks to the value of XRF in our understanding of Bronze Age glass and shifts in production centres. These conclusions will be tested against a future study that we are embarking on, one which includes a larger sample of beads from the tombs.

Acknowledgements

This work was partly done in the framework of the RER\8\015 TC project of the IAEA. We wish to thank Sharon R. Stocker and Jack L. Davis for allowing us to study the artefacts from the tombs excavated by Blegen and for their continued support of this

project. We also thank Haricleia Brekoulaki for suggesting the use of XRF on the small finds. We are grateful to the Institute for Aegean Prehistory, the Department of Classics of the University of Cincinnati, the University of Akron, and the University of North Carolina Greensboro for financially supporting this research. We also wish to thank Xenia Arapogianni, Director of the 38th Ephoreia of Prehistoric and Classical Antiquities at Kalamata, and the guards at the Hora museum for their assistance as we conducted the analysis.

Appendix

In Table 5, the mean concentrations of Na₂O, MgO and Al₂O₃ oxides from soda-lime and mixed-alkali glasses are presented calculated from literature data. The different groups represent either mixed-alkali silica (group #1 in Table 5) or plant-ash soda-lime-silica glasses (groups #2–5). The various data for the Na₂O, MgO and Al₂O₃ oxide concentration were introduced as input parameters in the quantification procedure in order to assess the range of variation in the concentration values of the measured elements/oxides. Furthermore, the optimum set of initial parameters would be also evidenced providing the closest to unity normalisation factor (NF). The results for the different runs are given in Table 6 for two beads as an example. The Na–Mg–Al value sets for plant-ash glasses resulted finally in NF values close to unity, thus reconfirming that the Pylos beads are made of plant-ash glass. It is also obvious from Tables 5 and 6 that small changes in the concentrations of MgO and Al₂O₃ oxides do not practically change the final calculated oxide/element concentrations. The concentrations obtained by using the mean plant-ash Na–Mg–Al value set were kept and used to generate the results of this manuscript.

Table 5
Mean values and standard deviations for LBA glasses of different types and origin.

Glass type	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	CaO
^a Mixed alkali (n = 38)	74 (3)	6 (2)	9 (2)	0.8 (0.2)	2.4 (0.9)	2.2 (0.8)
^b Plant ash soda-lime (n = 142)	66 (3)	17 (2)	1.7 (0.9)	4 (1)	1.6 (0.8)	7 (1)
^c Elateia and Thebes (n = 73)	67 (3)	17 (1)	1.3 (0.8)	3 (1)	2.0 (0.5)	6 (1)
^d Mesopotamia (n = 25)	65 (2)	17 (2)	2.8 (0.7)	4 (1)	0.5 (0.2)	7 (1)
^e Egypt (n = 30)	62 (2)	19 (2)	1.8 (0.9)	4.4 (0.8)	1 (1)	8 (1)

- ^a Data from Gratuze and Janssens (2004) (France), Hartmann et al., 1997 (Germany), Towle et al., 2001 (Fratessina), Nikita and Henderson 2006 (Elateia and Thebes).
^b Data from Shortland et al., (2007) (Egypt and Mesopotamia), Nikita and Henderson 2006 (Elateia and Thebes), Walton et al., 2009 (Mycenaean), Jackson and Nicholson 2010 (Uluburun shipwreck).
^c Data from Nikita and Henderson (2006) (only the plant-ash glasses).
^{d,e} Data from Shortland et al. (2007).

Table 6
XRF results and normalisation factors for fits resulting from the sets of values given in Table 5(a) bead 2075-c10 and (b) bead 2166b-c61. bdl = below detection limit.

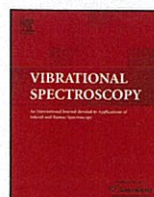
a)	Norm. factor	Na ₂ O %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Cl %	SO ₃ %	K ₂ O %	CaO %	TiO ₂ %	MnO %	Fe ₂ O ₃ %	CoO %	NiO %	CuO %	Zn ppm	SrO ppm	Y ppm	Zr ppm	Sb ₂ O ₃ %	Pb ppm
1	1.29	6	0.8	2.4	80.3		0.525	2.42	6.17	0.055	0.399	0.696	bdl	bdl	bdl	bdl	520	16.4	15.6	bdl	bdl
2	0.96	17	4	1.6	67.5		0.461	2.10	5.40	0.049	0.352	0.615	bdl	bdl	bdl	bdl	459	14.5	13.8	bdl	bdl
3	0.99	17	3	2.0	68.6		0.467	2.13	5.47	0.050	0.357	0.623	bdl	bdl	bdl	bdl	465	14.7	14.0	bdl	bdl
4	1.00	17	4	0.5	69.2		0.470	2.14	5.50	0.050	0.359	0.626	bdl	bdl	bdl	bdl	468	14.8	14.0	bdl	bdl
5	0.93	19	4.4	1	65.9		0.452	2.06	5.29	0.048	0.346	0.604	bdl	bdl	bdl	bdl	451	14.2	13.5	bdl	bdl
b)	Norm. factor	Na ₂ O %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Cl %	SO ₃ %	K ₂ O %	CaO %	TiO ₂ %	MnO %	Fe ₂ O ₃ %	CoO %	NiO %	CuO %	Zn ppm	SrO ppm	Y ppm	Zr ppm	Sb ₂ O ₃ %	Pb ppm
1	1.49	6	0.8	2.4	78.7	0.672	0.679	0.977	6.67	0.124	0.294	0.539	0.31	0.177	0.291	2449	368	43	35.7	0.931	47.8
2	1.12	17	4	1.6	66.1	0.589	0.598	0.851	5.82	0.109	0.257	0.47	0.27	0.154	0.254	2136	321	37.5	31.1	0.791	40
3	1.15	17	3	2.0	67.2	0.597	0.606	0.863	5.9	0.11	0.260	0.476	0.274	0.157	0.257	2168	325	38	31.5	0.804	43
4	1.16	17	4	0.5	67.7	0.601	0.609	0.868	5.93	0.111	0.262	0.479	0.275	0.157	0.259	2184	327	38.2	31.7	0.809	43.2
5	1.08	19	4.4	1	64.5	0.578	0.586	0.83	5.7	0.107	0.252	0.46	0.265	0.151	0.249	2096	315	36.7	30.5	0.773	41.7

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

References

- Abe, Y., Nakai, I., Takahashi, K., Kawai, N., Yoshimura, N., 2009. On-site analysis of archaeological artefacts excavated from the site on the outcrop at northwest Saqqara, Egypt, by using a newly developed portable fluorescence spectrometer and diffractometer. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395, 1987–1996.
- Beltsios, K.G., Oikonomou, A., Zacharias, N., Triantafyllidis, P. Characterisation and provenance of archaeological glass artefacts from mainland and Aegean Greece. In: Liritzis, I., Stevenson, C. (Eds.), *The Dating and Provenance of Volcanic and Ancient Manufactured Glasses—a Global Overview*, New Mexico University Press, Albuquerque (in press).
- Blegen, C.W., Rawson, M., Taylour, W., Donovan, W.P., 1973. The palace of Nestor at Pylos. In: *Western Messenia. Acropolis and Lower Town, Tholoi, Grave Circles and Chamber Tombs, Discoveries outside the Citadel*, Vol. III. Princeton University Press, New Jersey.
- Chernykh, E., 1992. *Ancient Metallurgy in the USSR*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Cline, E.H., 1994. *Sailing the Wine-dark Sea: International Trade and the Late Bronze Age Aegean*. Reports BAR International Series 591. British Archaeological, Oxford.
- Foster, K.P., 1979. *Aegean Faience of the Bronze Age*. Yale University Press, New Haven.
- Freestone, I.C., Leslie, K.A., Thirlwall, M., Gorin-Rosen, Y., 2003. Strontium isotopes in the investigation of early glass production: byzantine and early Islamic glass from the Near East. *Archaeometry* 45, 19–32.
- Freestone, I.C., Wolf, S., Thirlwall, M., 2005. The production of HIMT glass: elemental and isotopic evidence. In: *Annales du 16e Congres de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*. London, UK, 2003. AIHV, Nottingham, pp. 153–157.
- Galaty, M.L., Parkinson, W.A. (Eds.), 1999. *Rethinking Mycenaean palaces*. New Interpretations of an Old Idea, Los Angeles Cotsen Institute of Archaeology, second ed. University of California.
- Gale, N.H. (Ed.), 1991. *Bronze Age trade in the Mediterranean*. Studies in Mediterranean Archaeology, 90. P. Åströms förlag, Jonsered.
- Gratuze, B., Janssens, K., 2004. Provenance analysis of glass artefacts (Chapter 15). In: Janssens, K., Van Grieken, R. (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, pp. 663–712.
- Hartmann, G., Kappel, I., Grote, K., Arndt, B., 1997. Chemistry and technology of prehistoric glass from lower Saxony and Hesse. *Journal of Archaeological Science* 24, 547–559.
- Henderson, J., 1985. The raw materials of early glass production. *Oxford Journal of Archaeology* 4, 267–291.
- Henderson, J., 1988. Electron probe analysis of mixed-alkali glasses. *Archaeometry* 30, 79–91.
- Henderson, J., Evans, J.A., Sloane, H.J., Leng, M.J., Doherty, C., 2005. The use of oxygen, strontium and lead isotopes to provenance ancient glasses in the Middle East. *Journal of Archaeological Science* 32, 665–673.
- Hughes-Brock, H., 1999. Mycenaean beads: gender and social contexts. *Oxford Journal of Archaeology* 18, 277–296.
- Jackson, C.M., Nicholson, P.T., 2010. The provenance of some glass ingots from the Uluburun shipwreck. *Journal of Archaeological Science* 37, 295–301.
- Kaczmarczyk, A., 1986. The source of cobalt in ancient Egyptian pigments. In: Olin, J.S., Blackman, M.J. (Eds.), *Proceedings of the 24th International Archaeometry Symposium*. Smithsonian Institution Press, Washington, DC, pp. 369–376.
- Keller, C.A., 1983. Problems in dating glass industries of the Egyptian New Kingdom: examples from Malkata and Lisht. *Journal of Glass Studies* 25, 19–28.
- Müller, W., Pouillon, H., Bochynek, G., Mehner, H., 1986. Extreme Dunkelungen von Glasmalereien. *Glastechnische Berichte* 59, 96–102.
- Meliksetian, Kh., Pernicka, E., Badalyan, R., Avetissyan, P., 2003. Geochemical Characterisation of Armenian Early Bronze Age Metal Artefacts and Their Relation to Copper Ores. In: *Proceedings of the International Conference "Archaeometallurgy in Europe 2003"*, 24–26 September 2003, Vol. 1. Milan, Italy, pp. 597–606.
- Nicholson, P.T., 1995. Glass making/working at Amarna: some new work. *Journal of Glass Studies* 37, 11–19.
- Nikita, K., Henderson, J., 2006. Glass analyses from Mycenaean Thebes and Elateia: compositional evidence for a Mycenaean glass industry. *Journal of Glass Studies* 48, 71–120.
- Oppenheim, A.L., Brill, R.H., Barag, D., Von Saldern, A., 1988. Glass and glass making in ancient Mesopotamia: an edition of the cuneiform texts which contain instructions for glassmakers with a catalogue of surviving objects. *The Corning Museum of Glass Monographs*.
- Parkinson, W.A., 2007. Chipping away at a Mycenaean economy: obsidian exchange, linear B, and "palatial control". In: Galaty, M.L., Parkinson, W.A. (Eds.), *Late Bronze Age Messenia. Rethinking Mycenaean Palaces II*, Los Angeles Cotsen Institute of Archaeology, second ed. University of California, pp. 87–101.
- Parkinson, W.A., 2010. Beyond the peer: social interaction and political evolution in the Bronze Age Aegean. 22–24 February 2007. In: Pullen, D.J. (Ed.), *Political Economies of the Aegean Bronze Age: Papers from the Langford Conference*. Florida State University, Tallahassee, pp. 11–34.
- Pulak, C., 2008. The Uluburun shipwreck and Late Bronze Age trade. In: Aruz, J., Benzel, K., Evans, J.M. (Eds.), *Beyond Babylon: Art, Trade, and Diplomacy in the Second Millennium BC*, The Metropolitan Museum of Art Exhibition Catalogue, pp. 288–385. New York.
- Rehren, Th., 2001. Aspects of the production of cobalt-blue glass in Egypt. *Archaeometry* 43, 483–489.
- Rehren, Th., Pusch, E.B., 2005. Late Bronze Age glass production at Qantir-Piramesses, Egypt. *Science* 308, 1756–1758.
- Rehren, Th., Pusch, E.B., 2007. Glas für den Pharao – Glasherstellung in der Spätbronzezeit des Nahen Ostens. In: Wagner, G. (Ed.), *Einführung in die Archäometrie*. Springer, Berlin, pp. 215–235.
- Rehren, Th., Pusch, E.B., 2008. Crushed rock and molten salt? Some aspects of the primary glass production at Qantir/Pi-Ramesse. In: Jackson, C.M., Wager, E.C. (Eds.), *Vitreous Materials in the Late Bronze Age Aegean*, Sheffield Studies in Aegean Archaeology, Oxbow, Oxford, pp. 14–33.
- Rehren, Th., Pusch, E.B., Herold, A., 2001. Problems and possibilities in workshop reconstruction: Qantir-Piramesses and the organisation of the Egyptian glass industry. In: Shortland, A.J. (Ed.), *The Social Context of Technological Change, Egypt and the Near East*. Oxbow, Oxford, pp. 223–238. 1650–1550 BC.
- Schlick-Nolte, B., Werthmann, R., 2003. Glass vessels from the burial of Nesikhons. *Journal of Glass Studies* 45, 11–34.
- Shelmerdine, C.W., 1997. Review of Aegean Prehistory VI: the palatial Bronze Age of the southern and central Greek mainland. *American Journal of Archaeology* 101, 537–585.
- Shortland, A.J., 2002. The use and origin of antimonate colourants in early Egyptian glass. *Archaeometry* 44, 517–530.
- Shortland, A.J., Eremin, K., 2006. The analysis of second millennium glass from Egypt and Mesopotamia. Part 1: new WDS analyses. *Archaeometry* 48, 581–603.
- Shortland, A.J., Tite, M.S., 2000. Raw materials of glass from Amarna and implications for the origins of Egyptian glass. *Archaeometry* 42, 141–151.
- Shortland, A.J., Rogers, N., Eremin, K., 2007. Trace element discriminants between Egyptian and Mesopotamian Late Bronze Age glasses. *Journal of Archaeological Science* 34, 781–789.
- Smirniou, M., Rehren, Th., 2011. Direct evidence of primary glass production in Late Bronze Age Amarna, Egypt. *Archaeometry* 53, 58–80.
- Smirniou, M., Rehren, Th., Adrymi-Sismani, V., Asderaki, E., Gratuze, B. Mycenaean beads from Kazanaki, Volos: a further node in the LBA glass network. *Proceedings 18th Congress of the International association for the History of Glass, Thessaloniki, Greece, 21–25 September 2009*, (in press).
- Sokaras, D., Karydas, A.G., Oikonomou, A., Zacharias, N., Beltsios, K., Kantarelou, V., 2009. Combined elemental analysis of ancient glass beads by means of ion beam, portable XRF, and EPMA techniques. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 395, 2199–2209.
- Tite, M.J., Shortland, A.J., 2003. Production technology for copper- and cobalt-blue vitreous materials from the New Kingdom site of Amarna – a reappraisal. *Archaeometry* 45, 285–312.
- Tite, M., Shortland, A., Paynter, S., 2002. The beginnings of vitreous materials in the Near East and Egypt. *Accounts of Chemical Research* 35, 585–593.
- Tournavitou, I., 1997. Jewellers' moulds and jewellers' workshops in Mycenaean Greece: an archaeological utopia. In: Gillis, C., Risberg, C., Sjöberg, B. (Eds.), *Trade and Production in Premonetary Greece: Production and the Craftsman*, Proceedings of the 4th and 5th International Workshops, Athens 1994 and 1995. P. Åströms förlag, Jonsered, pp. 209–256.
- Towle, A., Henderson, J., Bellintani, P., Gambacurta, G., 2001. Report of scientific analysis of early glass from the Veneto. *Padusa XXXVII*, 7–68. Frattesina and Adria.
- Ventris, M., Chadwick, J., 1956. *Documents in Mycenaean Greek: Three Hundred Tablets from Knossos, Pylos and Mycenae with Commentary and Vocabulary*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Walton, M.S., Shortland, A., Kirk, S., Degryse, P., 2009. Evidence for the trade of Mesopotamian and Egyptian glass to Mycenaean Greece. *Journal of Archaeological Science* 36, 1496–1503.
- Younger, J., 1992. Representations of Minoan-Mycenaean jewelry. In: Laffineur, R., Crowley, J.L. (Eds.), *EIKON: Aegean Bronze Age Iconography: Shaping a Methodology*, Aegaeum 8, Proceedings of the 4th International Aegean Conference, University of Tasmania, Hobart, 6–9 April 1992. Université de Liège, Liège, pp. 257–293.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Analysis by raman spectroscopy and XRF of glass beads from excavations in the harbor area of rio de janeiro, Brazil[☆]



I.M.N. Ribeiro^a, R.P. Freitas^{a,*}, C. Calza^b, A.L.C. Oliveira^a, V.S. Felix^{a,b}, D.S. Ferreira^a, R.T. Batista^d, E.A.S. Gonçalves^a, M.O. Pereira^e, P.C.L. Brito^c, T.A. Lima^c, A.R. Pimenta^a, M.J. Anjos^{b,d}, R.T. Lopes^b

^a Laboratório de Instrumentação e Simulação Computacional (LISCOMP-IFRJ/CPAR), Rua Sebastião Lacerda s^on, Paracambi, RJ, 26600-000, Brazil

^b Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN-UFRJ), Ilha do Fundão, RJ, 21941-972, Brazil

^c Museu Nacional (MN-UFRJ) Quinta da Boa vista, São Cristóvão, RJ, 20940-040, Brazil

^d Instituto de Física Universidade do Estado do Rio de Janeiro (IF-UERJ), Rua São Francisco Xavier, RJ, 20559-900, Brazil

^e Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca – Uned-NG, 26041-271, Nova Iguaçu, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 February 2016

Received in revised form 22 September 2016

Accepted 23 September 2016

Available online 23 September 2016

Keywords:

Glass beads

Raman spectroscopy

XRF

ABSTRACT

In this paper, nine beads from excavations in the Valongo Wharf, located in the harbor area of Rio de Janeiro, Brazil that were utilized as ornaments by Africans and Afrodescendants during the 19th century were analyzed by Raman and X-Ray Fluorescence (XRF) spectroscopy. All samples in the analysis showed Raman spectra with two bands of maximum intensity around 1000 and 500 cm⁻¹ related to the maximum stretching (ν_{\max}) and bending mode (δ), respectively, of the tetrahedral network of the SiO₄ present in the glass matrix. However, there is variation in the intensity and position of the bands that are directly associated with the burning process and the raw material utilized in the manufacture of the beads. Based on the polymerization index ($I_p = A_{500}/A_{1000}$), it is possible to relate these two parameters. By establishing a correlation among the I_p and the ν_{\max} band, the beads were classified into groups. The results reveal that the beads' base paste exhibits differences, allowing their classification into groups according to the manufacturing process. Based on the combination of the elemental characterization and Raman spectroscopy results, it was also possible to conclude that European and Asian countries are the possible origins of the beads.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The study and characterization of objects of historic value have intensified in recent years. Using these analyses, it is possible to obtain information on the chemical composition, manufacture technology, historic period and conservation state of these artifacts [1,3]. In recent years, Raman spectroscopy has become one of the most efficient techniques in the investigation of artifacts of historic and cultural value. Its increasing use in studies concerning cultural heritage is directly related to several advantages of this technique such as high sensitivity. In addition, the technological innovations that took place in the last decade allowed the creation of portable Raman systems, making *in situ* evaluations possible [2].

While Raman spectroscopy is widely used in pigment analysis of works of art, this technique can also be used to analyze other types of historical artifacts, for instance, vitreous ones, since it is sensitive to both amorphous and non-amorphous materials [3,4].

To explore the potential of Raman spectroscopy for the analysis of vitreous artifacts, in this study, Raman spectroscopy was used to characterize nine glass beads found in recent excavations performed in the harbor area of Rio de Janeiro, Brazil. The elemental composition of the samples was also characterized through X-Ray Fluorescence (XRF). The results obtained, aside from allowing the discussion of the beads' manufacturing process, also enabled the evaluation of the probable time and place of their manufacture.

2. Experimental

2.1. Samples

The samples studied in this paper were found in the harbor area of Rio de Janeiro, Brazil in a region known as the Valongo Wharf

[☆] Selected paper from for IV Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (EnBraER), in Juiz de Fora, December 06–09, 2015.

* Corresponding author.

E-mail address: renato.freitas@ifrj.edu.br (R.P. Freitas).

that was the gateway to over a million African slaves during the beginning of the 19th century. In the mid-nineteenth century, the emperor of Brazil, D. Pedro II built a new berth in the area, landfilling the Valongo Wharf, in order to receive his future wife, the empress Tereza Cristina.

Recent excavations performed in the region of the former Valongo Wharf revealed the presence of several artifacts related to the African world. Glass beads that were used as ornaments by the African slaves are noteworthy because of their amount and variety.

The connection between these artifacts and the African world is demonstrated through the nineteenth-century iconography left especially by the painters Debret and Rugendas, who in their work portraying slavery in Brazil, demonstrated an extensive use of such beads as ornament by the slaves. Reports in the literature, such those of DeCorso et al., [6] and Prinsloo et al., [5], also endorse the relationship of these artifacts to the African people and their descendants, following the analysis of glass beads excavated in the African continent that show great similarities in their morphologic appearance to the beads analyzed in this paper.

The nine beads with different colors and shapes analyzed in this study are shown in Fig. 1. Following the timeline of the Valongo Wharf, the dating of such artifacts predates the beginning of the 19th century, the period of time for which there are no reports on

glass manufacturing in Brazil. Therefore, the probable origins of the beads are European and Asian countries that pioneered glass production [5–8].

2.2. Methods

Measurements were performed using a Horiba Jobin Yvon's Raman spectrometer, model LabRam HR Evolution. The samples were excited through a 514 nm laser source adjusted to a power of 10 mW, focusing on the samples through 50× objective lenses. The Raman spectra were collected in the range from 1400 to 100 cm⁻¹, using a grid of 600 l/mm and acquisition time of 2 s with 10 accumulations.

For removing the contributions from fluorescence in the Raman spectra, present in the samples of old glasses, four segments linear baseline (~700–100, ~800–700, ~1300–800 and >1300 cm⁻¹) were subtracted. This methodology was employed with success in the works of the Prinsloo et al., [5] and Colomban et al., [10] for the analysis of vitreous artifacts.

XRF measurements were performed using the equipment model TRACER IV from Bruker, which carries an Rh-anode X-ray tube. The spectra were collected for 240 s with the tube operating at the current and voltage of 10 μA and 40 kV, respectively.

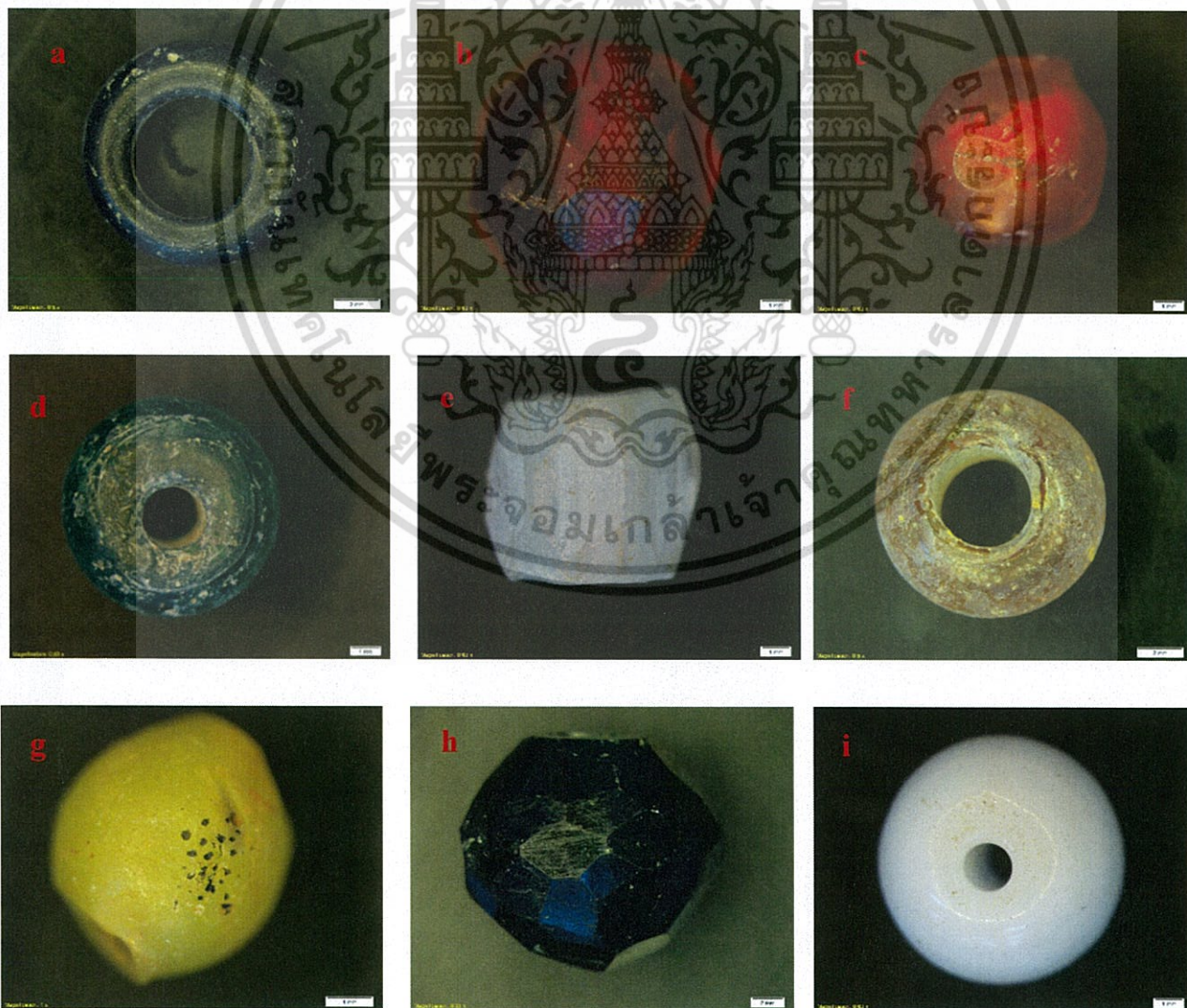


Fig. 1. Images of the analyzed beads.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 1
Identification of the analyzed beads, relation of the bending and stretching bands of the silicon bonds and results of the X-ray fluorescence.

Sample	Color	Elements	ν_m Si-O (cm ⁻¹)	δ Si-O (cm ⁻¹)	I_p
(a)	Black	Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Ni, Zn, As, Sn	1101	538	1.52
(b)	Red	Si, K, Ca, Fe, Ni, Pb	1020	471	0.23
(c)	Red	Si, K, Ca, Fe, Ni, Pb	1019	471	0.12
(d)	Green	Si, K, Ca, Fe, Cu, Pb	1023	455	0.31
(e)	White	Si, K, Ca, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr	1169	470	0.87
(f)	Yellow	Si, K, Ca, Fe, Ni, As, Rb, Sr	1110	557	1.05
(g)	Yellow	Si, K, Ca, Fe, Pb	984	494	0.13
(h)	Green	Si, K, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Pb, Rb, Sr	1034	487	0.22
(i)	White	Si, K, Ca, Fe	1103	575	2.83

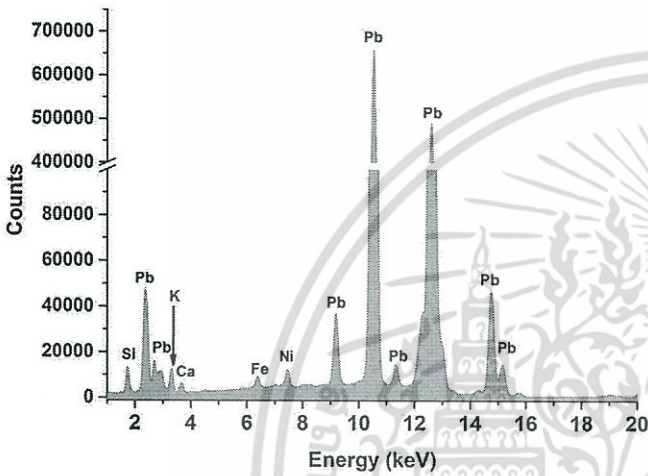


Fig. 2. XRF spectrum of the bead (b).

3. Results and discussion

As can be observed from the data presented in Table 1 and from the XRF spectrum of the bead (b) (Fig. 2), Si was detected in all samples, with its presence being justified by the preparation recipe of the glass, the chemical structure of which is, by definition, an amorphous solid material obtained through the controlled fusion of a series of components with silica [SiO₂] as the main component.

Table 1 and the Raman spectra of the beads shown in Fig. 3 also demonstrate the samples' Raman bands at approximately 1000 and 500 cm⁻¹ related to the maximum stretching (ν_{max}) and bending (δ) modes, respectively, of the tetrahedral networks [SiO₄] in the glass matrix. The variations in the position and intensity of these bands are directly related to the glass manufacturing process, in which the Si⁴⁺ atoms of the tridimensional silica network are replaced by fluxing agents (sodium, potassium, calcium, lead etc.) that form noncovalent bonds and therefore modify the physico-chemical properties of the glass [9–11].

The fluxing agents inserted in the glass recipe are directly related to the polymerization index $I_p = A_{500}/A_{1000}$, where A denotes the area under the Raman band. Thus, by relating I_p to the maximum stretching (ν_{max}) Si-O, it is possible to classify the samples into groups [12,13]. The results of this correlation can be observed in the chart presented in Fig. 4 that shows the nine samples divided into two main groups and two outlier samples. Separation of the samples is confirmed by the binary diagram (Fig. 5) obtained from the intensities of the elements Ca and K normalized by the intensity of the Si; these intensities were calculated from the net area of the peak of each element in the XRF spectra, and this information is therefore directly related to the element concentrations.

In group 1 that contains most of the beads ((b), (c), (d), (g) and (h)), I_p was less than 0.50, indicating that the firing temperature of the samples was below 700 °C. This range of firing is associated with the insertion of Pb as the fluxing agent in the glass matrix. As seen in the binary diagram, the Ca and K intensities in this group's are low, while the analysis of the XRF spectra of these samples shows high Pb intensities because this element has been reported

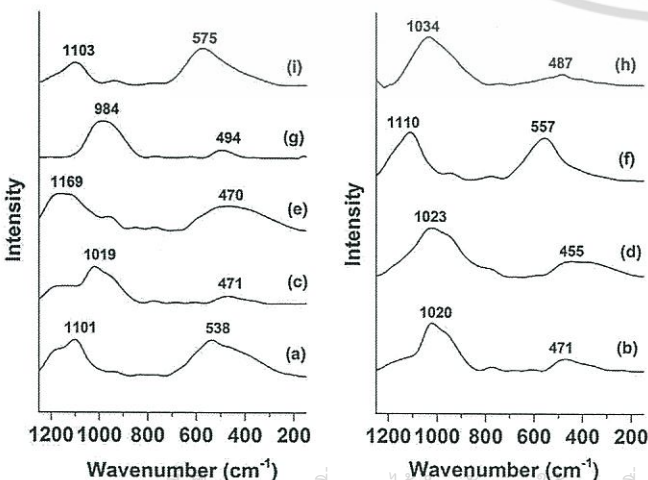


Fig. 3. Raman spectra of the beads (a) to (i) shown in Fig. 1.

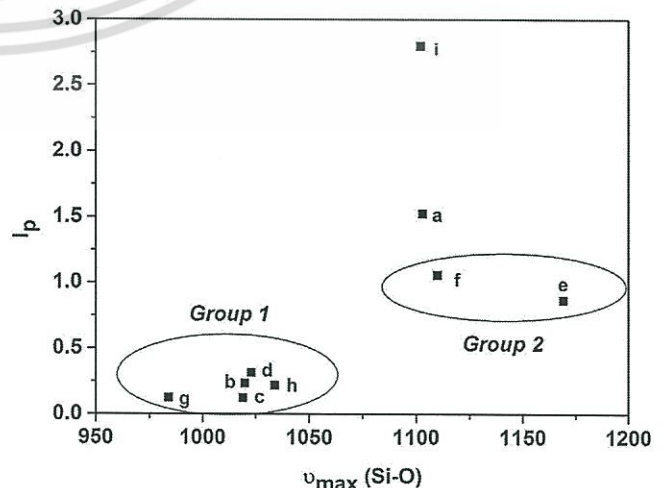


Fig. 4. Classification of the beads according to the polymerization index (I_p) and the maximum stretching (ν_{max}) Si-O.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าวิจัยเท่านั้น ไม่สามารถนำออกจำหน่ายหรือทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

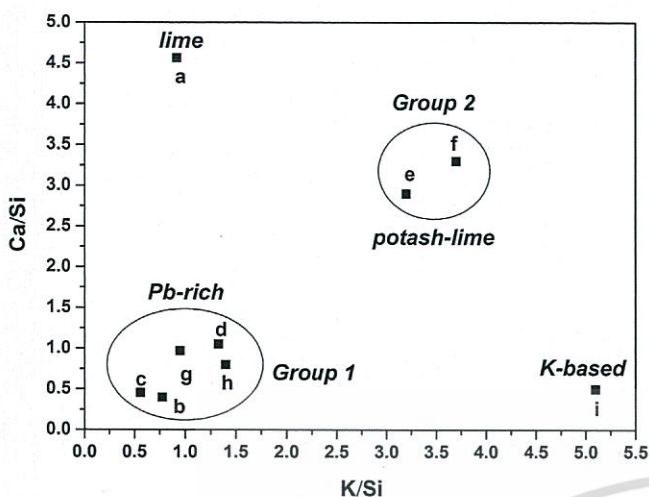


Fig. 5. Diagram binary of the intensities obtained by XRF of Ca and K elements normalized by Si intensity.

to be used as the fluxing agent since Egyptian times because in addition to decreasing the fusion point, its addition increases the stiffness of the vitreous body [14,15]. This group's samples showed similar Raman spectra, with the maximum intensity bands varying from 500 to 450 cm^{-1} and 1040 to 980 cm^{-1} (Fig. 3), Raman spectra similar to those of the beads in this group were reported in the work of Colomban et al., [10] in the analysis of glass samples of the Byzantine period between the sixth and eleventh centuries. The Raman spectrum of bead (g) showed bands 375 (w), 289 (s) and 143 (vs), associated with the pigment massicot [PbO], explaining the yellow color of the bead [16]. Despite attempts, Raman spectra of the pigments were not registered for the other beads; this is due especially to the grain size of around or below 100 nm of these pigments dispersed in the glass matrix, that makes it difficult to perform spot analysis for the pigment only, in which case the high intensity of the Raman signal of the glass matrix added high fluorescence tends to hide the Raman bands characteristics of the pigments [25,26]. However, in group 1 samples, the presence of Fe and Cu explains the red (beads (b) and (c)) and green (beads (d) and (h)) shades, respectively [15,17].

Group 2 contains the beads that show high K and Ca intensities; therefore, the glass base paste can be classified as potash-lime. The polymerization index of beads (e) and (f) are 0.87 and 1.05, respectively, indicating a firing temperature in the range 1000–1200 °C [27]. Since the I_p of the bead (f) is higher, it is likely that its firing temperature also exceeds that of the bead (e); this difference in the firing temperature of the beads is supported by the presence of As detected at high intensities in bead (e) and only found at the trace level in bead (f) because according to the study by Garner [19,20], the As level is significantly decreased in firings above 1250 °C. The difference in elemental characterization is also reflected in the Raman signature of the samples, shown in Fig. 3, with the highest intensity bands are located at 1169 and 470 cm^{-1} (bead (e)) and 1110 and 557 cm^{-1} (bead (f)). In addition to contributing to the gray color, as seen in beads (Figs. 1e and 1f), the detected As also has the function of opacifying the vitreous matrix. While the use of As in the vitreous matrix was developed in Italy (Venice) during the 16th century, its use was widespread in the 19th century which is also the period of importation of such beads into Brazil [18,21,22].

The bead (a) which has a base paste classified as lime due to the high intensity of Ca has $I_p = 1.52$, corresponding to the firing range of the sample higher than 1200 °C. The transition from the use of

opacifying the base of Sn for As is evidenced by elemental analysis that reveals the presence of Sn and As; this transition occurred during the 16th century in Italy (Venice) [22]. This period of manufacturing of the bead (a) is supported by comparing the obtained Raman signature (Fig. 3) to those reported in the work of Ricciardi et al. [23] who obtained similar Raman spectra in the analysis of vitreous artifacts of black color, manufactured in Venice in the 16th century.

According to the binary diagram, the bead (i) has the K element as the main flux agent, with $I_p = 2.83$. These results indicate that the bead has a hard base paste and a high melting point. [14]. Ca detected at trace level in the sample is the mainly responsible for the sample's white color because such coloration arises from the addition of the opacifying calcium fluoride (CaF_2) in the glass's matrix. This dye and a similar Raman signature were found in the work of Kirmizi et al., [24] in the analysis of a Chinese white vitreous artifact from the 15th century.

4. Conclusions

Based on the performed analysis, it was possible to classify the base paste of the beads into four groups using the parameters of the Raman spectra and XRF elemental analysis of the beads using the main characteristics of glass matrices: rich in Pb with a low firing temperature; rich in K, Ca and As with a high and medium firing temperature; rich in Ca with a high firing temperature; and rich in K with a high firing temperature.

Using the comparison of the Raman signatures and elemental characteristics of the beads obtained in this study to the literature data, it was possible to verify that the beads have as their probable manufacturing origin Italy and China and were produced between the 4th and 19th centuries.

The results obtained in this study have helped archeologists and anthropologists to characterize the material culture left behind by Africans and Afrodescendants during the slavery period in Brazil, as well as the possible Europe-Africa-Brazil and China-Africa-Brazil trade routes.

Acknowledgements

Our thanks go to the Dean of Research, Innovation and Graduate Studies of IFRJ for his support.

References

- [1] C. Calza, M.J. Anjos, S.M.F. Mendonça de Souza, A. Brancaglion Jr., R.T. Lopes, *App. Phys. A* 90 (2008) 75–79.
- [2] R.J.H. Clark, S. Mirabaud, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 235–239.
- [3] R.P. Freitas, I.M. Ribeiro, C. Calza, A.L. Oliveira, V.F. Felix, D.S. Ferreira, A.R. Pimenta, R.V. Pereira, M.O. Pereira, R.T. Lopes Spectrosc, *Acta Part A* 154 (2016) 67–71.
- [4] G.D. Smith, R.J.H. Clark, *J. Archaeol. Sci.* 31 (2004) 1137–1160.
- [5] L.C. Prinsloo, A. Tournie, P. Colomban, *J. Archaeol. Sci.* 38 (2011) 64–3277.
- [6] C.R. DeCorse, F.G. Richard, I. Thiauw, *J. Afric. Archaeol.* 1 (2003) 77–110.
- [7] C.R. DeCorse, *J. Soc. B. Res.* 1 (1989) 41–53.
- [8] C.R. DeCorse, *J. Soc. B. Res.* 1 (1989) 96–98.
- [9] Ph. Colomban, G. March, L. Mazerolles, T. Karmous, N. Ayed, A. Ennabli, H. Slim, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 205–215.
- [10] Ph. Colomban, A. Tournie, L. Bello-Gurlet, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 841–852.
- [11] K. Baert, W. Meulebroeck, H. Wouters, A. Ceglie, K. Nys, H. Thienpont, H. Terryn, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2010) 1055–1061.
- [12] Ph. Colomban, *J. Non-Cryst. Solids* 322 (2003) 180–187.
- [13] Ph. Colomban, O. Paulsen, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 390–395.
- [14] L.C. Prinsloo, N. Wood, M. Loubser, S.M.C. Verryn, S. Tiley, *J. Raman Spectrosc.* 36 (2005) 808–8016.
- [15] J. Henserson, *Oxford J. Archeol.* 4 (1985) 267–291.
- [16] I.M. Bell, R.J.H. Clark, P.J. Gibbs, *Spectrochim. Acta Part A* 53 (1997) 2159–2179.
- [17] P. Robertshaw, M. Wood, E. Melchiorre, R.S. Popelka-Filcoff, *J. Archaeol. Sci.* 37 (2010) 1898–1912.
- [18] A. Tournié, *Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris*, 2009.
- [19] H. Garner, *Orien. Art* 2 (1956) 48–50.

- [20] H. Garner, *Iraq* 18 (1956) 147–149.
- [21] M. Verità, in: E. Borsook, F. Gioffredi Superbi, G. Pagliarulo (Eds.), *Medieval mosaics: light, colour, materials*, Silvana Editoriale, Florence, 2000.
- [22] M.L. Sempowski, A.W. Nohe, J.F. Moreau, I. Kenyon, K. Karklins, S. Aufreiter, R.G. V. Hancock, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 244 (2000) 559–566.
- [23] P. Ricciardi, Ph. Colomban, A. Tournié, M. Macchiarola, N. Ayed, *J. Archaeol. Sci.* 36 (2009) 2551–2559.
- [24] B. Kirmizi, Ph. Colomban, B. Quette, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 780–790.
- [25] Ph. Colomban, G. Sagon, X. Faurel, *J. Raman Spectrosc.* 32 (2001) 351–360.
- [26] Ph. Colomban, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 167–170.
- [27] A. Cesaratto, P. Sichel, D. Bersani, P.P. Lottici, A. Montenero, E. Salvioli-Mariani, M. Catarsi, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 1682–1687.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

