

## 第四章 石质珠饰科学研究

### 第二节 石英质珠饰科学分析

该类珠饰包括水晶、紫水晶、黄水晶、红玉髓、蚀刻石髓珠。

#### 一、分析方法

##### (1) 微型便携式拉曼光谱仪 (MiniRam portable Raman spectrometer)

实验采用必达泰克光电科技(上海)有限公司的 MiniRam 微型近红外激光拉曼光谱仪, 型号为 BTR111-785, 由美国必达泰克公司生产。采用的是基于“CLEANLAZETM”技术的高纯度 785nm 窄线宽激光光源 (输出功率大于 300 mW), 光谱响应范围在  $175\text{cm}^{-1}\sim 3200\text{cm}^{-1}$ , 其高灵敏度响应范围在  $175\text{cm}^{-1}\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 。采用 16 位模数转换器, 传感器为 TE 致冷控温 2048 元 CCD 传感器。每件样品根据具体情况采集 1~6 条谱图, 设置的积分时间 1~10 秒, 光谱分辨率为  $10\text{cm}^{-1}$ 。为了提高信噪比和降低积分时间, 将激光输出功率在 1% 到 100% 之间进行调整。

##### (2) 简·智便携式激光拉曼检测仪 (SSR-100)

SSR-100 是一款研究级的便携式拉曼检测仪, 拥有目前同类设备中最宽的光谱检测范围和最高的信号灵敏度。激光光源上, SSR-100 选用 785nm 波长激光器, 有效避开大多数物质的荧光区。拥有多项自主专利技术的拉曼激光器, 可获得小于 0.1nm 的超窄线宽和超高的稳定度。0~500 mW 的超大功率连续可调输出, 在保障信号质量的前提下, 大幅提高拉曼激发效率, 缩短了采集时间。光路采集系统上, 我们有专为 785 拉曼设计的采集探头, 采用自准直、可调谐等专利设计, 有效滤除瑞利散射, 拉曼光谱采集效率比一般产品提高 50% 以上。设备采用高效率背照式 CCD, 在实现  $4300\text{cm}^{-1}$  超广光谱采集范围的基础上, 达到了 600:1 的优秀信噪比。同时, 机器内置了 6800mAh (8.4V) 超大容量锂电池, 满充状态下可以连续工作不少于 6 小时。设备提供 WIFI 无线数据接口, 可以很方便的与笔记本, PAD 甚至手机连接。设备也可与电子显微镜联用, 组件简易的显微拉曼系统。SSR-100 有配套的专用拉曼谱图库, 标准库中包含了超过 3000 种物质的标准拉曼谱图。此外, SSR-100 还提供专门针对珠宝玉石鉴定科技考古、食品安全的专业谱图库。SSR 系列软件简单易用, 具有智能谱图分析及锁定算法, 可以实现高达 95% 的自动匹配准确率。同时, 软件支持自建谱图库, 用户可以根据实际应用需要进行补充。

##### (3) 手持式能量色散型 X 射线荧光 (HXRF)

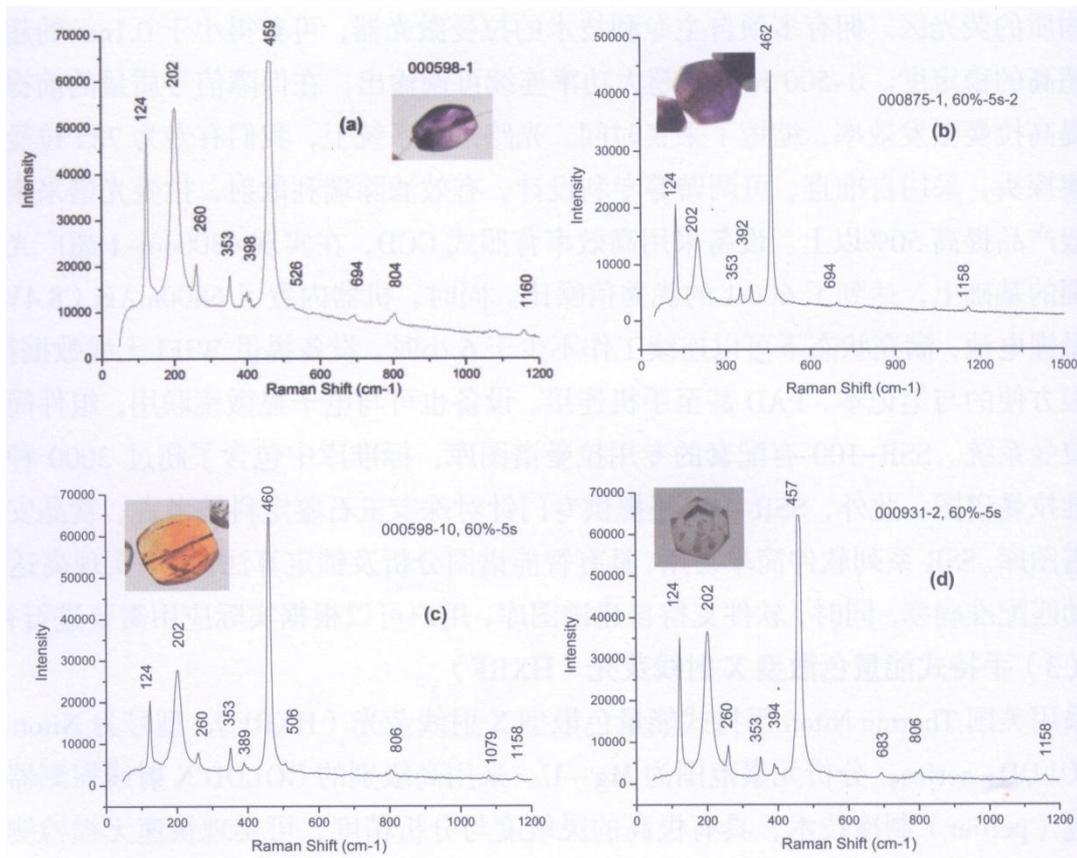
采用美国 Thermo Niton 手持式能量色散型 X 射线荧光 (HXRF), 型号为 Niton XL3t950 GOLDD+series, 分析元素范围为 Mg~U。采用高级别的 GOLDD X 射线探测器, 采样热电 (peltier) 制冷技术, 具有极高的灵敏度与分析精度, 可实现快速无损检测。配备 CamShot™ CCD 彩色摄像功能, 可以实时记录测试部位的照片。采用大面积硅漂移探测器 (SDD), 使其

与其它产品相比具有分辨率更高、精度更高的优点。其主要激发源为微型 X 射线管, Ag 靶, 50Kv/200  $\mu$ A 最大值。在补充氦气或非真空条件下, 具有杰出的轻元素(Mg~S)检测能力。具有极低的检测限, 可以有效分析夹杂物及痕量元素。

## 二、石英族珠饰分析结果

石英质类矿物是一大类矿物的总称, 其主要化学成分为二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )。根据其是否为晶体, 可分为晶质和非晶质两类。晶质类, 可细分为显品质类(包括各色水晶, 如无色水晶、紫水晶、黄水晶和烟水晶等)和隐晶质类(主要为玉髓), 玉髓颜色多变化, 其变种包括不透明的碧玉和玛瑙。通常所说的玉髓, 是狭义玉髓概念, 指具有单一颜色特征的玉髓, 常见有红玉髓、绿玉髓等。玛瑙, 根据其颜色、纹理等特征亦可分为多种类型, 如条纹玛瑙(也称作缟玛瑙, 具有平行条带纹理结构)、苔纹玛瑙(具有树枝状纹理结构)等。非品质类则为欧泊(Opal,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )。

采用便携式 Raman 光谱仪分析了 12 件珠饰中的 36 颗, 测试结果及主要拉曼峰归属见表 1 和表 2, 典型拉曼图谱见图 1。采用手持式 HXRF 对 9 件珠饰中的 13 颗进行化学成分分析, 分析结果见表 3 和表 4。根据拉曼和 HXRF 综合分析结果, 可将这些珠饰分为 4 类(见表 6)。



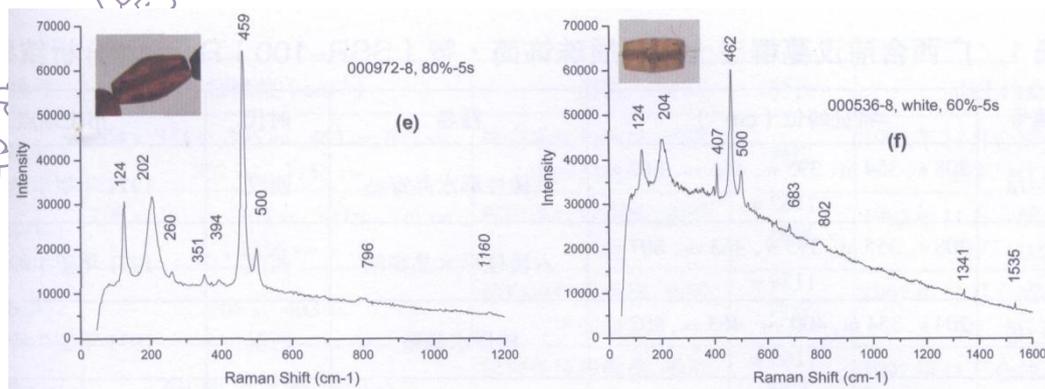


图1 石英族宝石珠饰拉曼图谱及照片

(a: 紫水晶 000598-1, b: 紫水晶 000875-1, c: 黄水晶 000598-10, d: 水晶 000931-2, e: 红玛瑙 000972-8, f: 白玉髓 000536-8)

拉曼光谱分析表明这些珠饰均为石英，根据和结构可分为紫水晶、黄水晶、水晶、玛瑙和玉髓等几种，典型拉曼图谱见图1。位于  $457\text{ cm}^{-1}\sim 462\text{ cm}^{-1}$  附近的最强峰归因于  $\text{O-Si-O}$  键的弯曲振动，位于  $124\text{ cm}^{-1}$ 、 $203\text{ cm}^{-1}\sim 265\text{ cm}^{-1}$ 、 $351\text{ cm}^{-1}\sim 396\text{ cm}^{-1}$  以及  $689\text{ cm}^{-1}\sim 1161$  之间中低强度的拉曼峰分别归属于  $\text{Si-O-Si}$  键的弯曲和摇摆振动、 $\text{O-Si-O}$  键的弯曲和伸缩振动以及  $\text{Si-O}$  键的伸缩振动模式<sup>[5]</sup>。

5件石英族珠饰的HXRF化学成分分析结果表明，主要组分皆为  $\text{SiO}_2$ ，含量皆在990%以上（见表3）。利用手持式XRF对广西汉墓出土的部分石英质珠饰进行化学成分分析，半定量化学成分分析结果如表4所示。由表4可以看出，石英质类珠饰样品其化学组成主要成分为硅(Si)，同时含有少量的杂质，如铁(Fe)、钙(Ca)、铝(Al)等元素。

## 参考文献:

- [1] Bernard Charoy, Philippe De Donato, Odile Baries, Cristina Pinto-Coelho. Channel occupancy in an alkaline. poor beryl from Serra Branca (Goias, Brazil): Spectroscopic characterization. *American Mineralogist*. 1996, 81:395-403.
- [2] J. Theo Klopogge; Ray L. Frost. Raman microscopic study at 300 and 77 K of some pegmatite minerals from the Iveland-Evje area, Aust-Agder, Southern Norway. *Spectrochimica Acta Part A*. 2000, 56(3):501-513.
- [3] A. M. Hofmeister; A. Chopelas. Vibrational Spectroscopy of End-Member Silicate Garnets. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1991, 17(6):503-526.
- [4] B. A. Kolesov; C. A. Geiger. Raman scattering in silicate garnets: Investigation of their resonance intensities. *Journal of Raman Spectroscopy* 1997, 28(9):659-662.
- [5] J. Etchepare, M. Merian, and L. Smetankine. Vibrational normal modes of  $\text{SiO}_2$ . 1.  $\alpha$  and  $\beta$  quartz. *Journal of Chemical Physics*. 1974, 60(5):1873-1876.

表1 广西合浦汉墓群出土石英质珠饰筒·智 (SSR-100) Raman 分析结果

样品编号	特征峰位 (cm <sup>-1</sup> )	器名	时代	出土地点
GXQB-1a	208 s、354 m、395 w、466 vs、 687 w、1162 w	六棱柱形水晶穿坠	西汉	1971 年望牛岭 M1
GXQB-1b	208 s、355 m、395 w、463 vs、 807 w、1159 w	六棱柱形水晶穿坠	西汉	1971 年望牛岭 M1
GXQB-2a	204 s、354 m、400 vw、463 vs、 802 w、1165 w	蝉形水晶坠	西汉	1971 年望牛岭 M1
GXQB-2b	208 s、354 m、402 vw、463 vs、 806 w、1164 vw	蝉形水晶坠	西汉	1971 年望牛岭 M1
GXQk-1	1370	六棱柱玻璃饰	西汉	87 合文 M77:36-32
000931-1	204 s、354 m、402 vw、463 vs、 809 w、1153vw	截角六方双锥水晶珠	西汉	1992 年 12 月 21 日凸鬼岭 M30A
000931-2	204 s、354 m、399 vw、463 vs、 806 w、1156 vw	截角六方双锥水晶珠	西汉	1992 年 12 月 21 日凸鬼岭 M30A
000599	208s、354m、399vw、463vs、806w、 1165 vw	微雕水晶龟?	新莽	1988 年 8 月红岭头 M3
000456-2	208 s、358 w、466 vs、809 w	紫水晶三宝佩	东汉晚期	1986 年合浦风门岭 M10
000456-2-2	208 s、351w、466 vs、809 w	紫水晶三宝佩	东汉晚期	1986 年合浦风门岭 M10
000456-4	204 s、354 w、466 vs、809 w	紫水晶珠	东汉晚期	1986 年合浦风门岭 M10
000456-5	208 s、354 vw、466 vs、809 vw、 1156 vw	紫水晶珠	东汉晚期	1986 年合浦风门岭 M10
000456-6	208 s、358 vw、463 vs	绿玉髓珠	东汉晚期	1986 年合浦风门岭 M10
000456-7	204 s、358 vw、399 vw、466 vs、 802 vw、1162 vw	紫水晶珠	东汉晚期	1986 年合浦风门岭 M10
000456-9-3	204w、463 s	圆形绿色玻璃珠	东汉晚期	1986 年合浦风门岭 M10
000906-42-1	208 s、351vw、463 vs、790 vw	红玉髓珠，榄形，红色部位	西汉	1992 年 11 月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-42-2	466 s	红玉髓珠，榄形，白色部位	西汉	1992 年 11 月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-42-3	463 s	红玉髓珠，榄形，顶端白色部位	西汉	1992 年 11 月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-1-1	204 s、358 vw、463 vs	红玉髓珠榄形，红色，大	西汉	1992 年 11 月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-1-2	204 s、463 vs	红玉髓珠榄形，中间白色，大	西汉	1992 年 11 月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-1-3	463 s	红玉髓珠榄形，顶端白色，大	西汉	1992 年 11 月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-2-1	208 s、463 vs	棕白条纹玛瑙珠，榄形，棕色	西汉	1992 年 11 月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-2-2	204 s、51 w、395 vw、463 vs、 697 vw、802 vw、1156 vw	棕白条纹玛瑙珠，榄形，中间白色部位	西汉	1992 年 11 月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17

样品编号	特征峰位 (cm <sup>-1</sup> )	器名	时代	出土地点
000906-3-1	208 s、361 vw、463 vs、500 m、796 vw、1156 vw	棕白条纹玛瑙珠，榄形，棕色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-3-2	208 s、463 vs	棕白条纹玛瑙珠，榄形，中间白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-4-2	201 m、354 vw、463 vs	棕白条纹玛瑙珠，榄形，白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-5-1	208 s、358 vw、463 vs、799 vw、1153 vw	棕白条纹玛瑙珠，榄形，中间白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-5-2	204 s、354 vw、463 vs、500 m、694 vw、799 vw、1156 vw	棕白条纹玛瑙珠，榄形，中间白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-6-1	208 s、395 vw、463 vs、500 m、694 w	棕白条纹玛瑙珠，榄形，深棕色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-6-2	204 s、354 w、395 vw、463 vs、500 m、697 w、799 vw、1162 w	棕白条纹玛瑙珠，榄形，中间白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-6-3	204 s、354 vw、463 vs、500 m、694 w	棕白条纹玛瑙珠，榄形，浅棕色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-7-1	208 s、463 vs、500 m	棕白条纹玛瑙珠，榄形，棕色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-7-2	208 s、354 vw、463 vs、796 vw、1162 vw	棕白条纹玛瑙珠，榄形，白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-7-3	208 s、354 vw、399 vw、463 vs、500 m、694 vw、796 vw、1156 vw	棕白条纹玛瑙珠，榄形，浅棕色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-8-1	204 s、354 vw、463 vs、500 m、793 vw、1156 vw	棕白条纹玛瑙珠，榄形，棕色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-8-2	208 s、264 vw、351 vw、395 vw、463 vs、691 vw、799 vw、1156 vw、1287 vw、1609 w、1720 vw	棕白条纹玛瑙珠，榄形，中间白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-9-1	211 s、463 vs、500 m	棕白条纹玛瑙珠，榄形，棕色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-9-2	208 s、463 vs、799 vw、1162 vw	棕白条纹玛瑙珠，榄形中间白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-10-1	201 s、351 vw、463 vs、674 vw、796 vw、1153 vw	黑白条纹玛瑙珠，榄形，中间白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-10-2	201 s、463 vs	黑白条纹玛瑙珠，榄形，中间白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-10-3	463 w	黑白条纹玛瑙珠，榄形，黑色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-10-4	456 w	黑白条纹玛瑙珠，榄形，黑色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-11-1	204 s、261vw、354 vw、395 vw、463 vs、1156 vw	白色玛瑙珠，榄形	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-12-1	204 s、463 vs、500 m、694 vw、799 vw、1156 vw	棕白条纹玛瑙珠，榄形，白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-12-2	208 s、463 vs、497 m	棕白条纹玛瑙珠，榄形，浅棕色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17

样品编号	特征峰位 (cm <sup>-1</sup> )	器名	时代	出土地点
000906-13-1	201s、463 vs、500 m、1125 vw、1606 w	棕白条纹玛瑙珠，榄形，浅棕色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-13-2	201s、358 vw、463 vs、691vw、799vw、1153 vw	棕白条纹玛瑙珠，榄形，白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-14-1	204 s、463 vs	棕白条纹玛瑙珠，榄形，白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-14-2	211 w、463 s	黑白条纹玛瑙珠，榄形，黑色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-14-3	204 w、463 s、500 w	黑白条纹玛瑙珠，黑色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-15-1	208 w、463 vs、697 w、799 vw、1155 vw	葫芦形红玉髓珠，红色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-16-1	208 w、354 vw、399 vw、466 vs、802w、1073 vw、1156 vw	串饰，菱形红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-17-1	208 w、354 vw、466 vs	串饰，菱形红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-18-1	211w、354 vw、463 vs、694 vw、796 vw、1159 vw	串饰，菱形红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-19-1	208 s、466 vs、799 vw	串饰，菱形红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭日汽齿厂 M17
000906-20-1	208 s、466 vs	串饰，菱形红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-21-1	208 s、361vw、466 vs、796 vw、1153vw	串饰，菱形红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-22-1	204 s、358 vw、466 vs、796 vw、1159 vw	串饰，菱形红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-23-1	208 s、466 vs	串饰，菱形红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-24-1	204 s、463 vs	串饰，菱形红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-25-1	211s、358 vw、466 vs、806 vw、1162 vw	串饰，菱形红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-26-1	208 s、466 vs	串饰，菱形红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-27-1	208 s、466 vs	串饰，圆形红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000906-28-1	208 s、466 vs、809 vw	串饰，菱形红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
00906-29-1	211 m、466 vs、809 vw	串饰，多面体红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
00906-30-1	208 s、354 vw、466 vs、796 vw、1159 vw	串饰，榄形红玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
00906-31-1	204 s、351vw、463 vs、799 vw、1159 vw	串饰，榄形红玉髓珠，白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17

样品编号	特征峰位 (cm <sup>-1</sup> )	器名	时代	出土地点
00906-31-2	211 s、466 vs	串饰, 榄形红玉髓珠, 红色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
00906-32-1	204 s、466 vs、796 vw	串饰, 榄形红玉髓珠, 红色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
00906-32-2	208 s、463 vs	串饰, 榄形红玉髓珠, 白色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
00906-33-1	208 s、463 vs、793 vw、1159 vw	串饰, 多面体形红玉髓珠, 红色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
00906-34-1	208 s、361vw、466vs、694 vw、799 vw、1162 vw	串饰, 榄形红玉髓珠, 红色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
00906-35-1	208 w、463 vs、796 vw	串饰, 榄形红玉髓珠, 深红色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
00906-36-1	208 s、354 vw、463 vs、691vw、790 vw、1162 vw	串饰, 榄形红玉髓珠, 深红色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
00906-37-1	208 w、354 vw、466 vs、684 vw、802 vw、1159 vw	串饰, 榄形红玉髓珠, 红色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
00906-38-1	208 w、354 vw、399 vw、463 vs、691vw、799 vw、1156 vw	串饰, 榄形红玉髓珠, 红色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
00906-39-1	204 w、395 vw、463 vs、691 vw、802 vw、1153 vw	串饰, 榄形红玉髓珠, 红色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
00906-40-1	204 w、354 vw、463 vs、802 vw、1067 vw、1153 vw	串饰, 榄形红玉髓珠, 深红色	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
00906-41-1	208 w、361vw、463 vs、697 vw、796 vw、1067 vw、1159 vw	串饰, 圆形浅绿色玉髓珠	西汉	1992年11月合浦凸鬼岭汽齿厂 M17
000368-1	463 vs、678 vw、799 vw	黑白扁平壶形蚀刻石髓珠, 黑色	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1
000368-2	463 s、684 vw、806vw	黑白扁平壶形蚀刻石髓珠, 黑色	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1
000368-3	208 s、354 vw、463 vs、796 vw、918 vw	黑白扁平壶形蚀刻石髓珠, 白色条纹	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1
000368-1	204 s、354 vw、463 vs、691vw、796vw、1156 vw	玛瑙串饰, 肉红菱形玛瑙珠	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1
000368-2	204 s、354 vw、463 vs、694 vw、799 vw、1153 vw	玛瑙串饰, 肉红菱形玛瑙珠, 最长	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1
000368-3-2	201s、354 vw、399 vw、463 vs、796 vw、1067 vw、1159 vw	玛瑙串饰, 肉红菱形玛瑙珠	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1
000368-4-1	211m、463 vs、1138 vw	玛瑙串饰, 肉红菱形玛瑙珠	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1
000368-4-2	204 s、463 vs	玛瑙串饰, 肉红菱形玛瑙珠, 深红色	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1
000368-5-2	204 s、463 vs	玛瑙串饰, 水滴形玛瑙片饰, 红色	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1
000368-6-1	204 s、354 vw、463 vs、806 vw、1085vw	玛瑙串饰, 水滴形玛瑙片饰, 白色	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1

样品编号	特征峰位 (cm <sup>-1</sup> )	器名	时代	出土地点
000368-6-2	208 s、463 vs	玛瑙串饰, 水滴形玛瑙片饰, 红色	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1
000368-7-1	204 s、264 vw、354 vw、463 vs、802vw、1085 vw	玛瑙串饰, 水滴形玛瑙片饰, 白色	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1
000368-7-2	208 m、463 vs、1159 vw	玛瑙串饰, 水滴形玛瑙片饰, 红色	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1
000368-8-1	204w、463 vs	玛瑙串饰, 水滴形玛瑙片饰, 白色	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1
000368-8-2	208 s、463 vs	玛瑙串饰, 水滴形玛瑙片饰, 残, 红色	汉	1980年9月文昌塔生资仓 M1
000921	208 s、358 vw、466 vs、799 vw、1156vw	红玛瑙鱼龙	西汉	1992年12月合浦县凸鬼岭汽齿厂 M16A

表 2 石英族宝石珠饰的主要拉曼特征峰（必达泰克拉曼）及 RRUFF 数据库中绿柱石标样的参考拉曼峰及其归属

样品编号	色泽	拉曼峰 (cm <sup>-1</sup> )													种类
		124 s	202 s	260 vw	351 w	407 w	464 vs	500 w	683 vw	806 vw		1156 vw	1341 vw	1535 vw	
000536-1	红色	124 s	202 s	260 vw	351 w	407 w	464 vs	500 w	683 vw	806 vw		1156 vw	1341 vw	1535 vw	红玛瑙
000536-2	红色	124 s	202 s	260 vw	353 w	407 w	462 vs	500 w	683 vw				1341 w	1535 w	
000536-3	红色	124 s	204 s	256 vw	353 vw	407 w	464 vs	500 w	683 vw	808 vw		1160 vw	1341 w		
000536-4	红色	124 s	204 s	260 vw	353 vw	407 w	462 vs	500 w	683 vw	806 vw		1158 vw	1341 w		
000536-5	红色	124 s	204 s	260 vw	351 vw	407 w	459 vs	500 m	683 vw	800 vw		1160 vw	1341 w	1535 vw	
000536-6	红色	124 s	204 s	260 vw	351 vw	407 w	462 vs	500 m	683 vw	800 vw		1160 vw	1341 w	1535 vw	
000536-7	红色	124 s	204 s	260 vw	353 vw	407 m	462 vs	500 w	683 vw	802 vw		1162 vw	1341 vw	1535 vw	
000536-8	白色	124 s	204 s			407 m	462 vs	500 m	683 vw	802 vw			1341 vw	535 vw	玉髓
000598-1	紫色	124 s	204 vs	260 w	353 w	398 w	459 vs		694 vw	804 vw		1160 vw			紫水晶
000598-7a	黄色	124 m	202 s	260 ww	351 w	389 vw	462 vs	506 vw		806 vw		1156 vw			黄水晶
000598-7b	黄色	124 m	202 s	260 ww	351 w	389 vw	462 vs	506 vw		806 vw		1156 vw			黄水晶
000598-10	黄色	124 s	204 s	260 w	353 w	398 vw	460 vs	506 vw		806 vw	1079 vw	1158 vw			黄水晶
000875-1	紫色	124 s	202 m		353 w	392 w	462 vs		694 vw			1158 vw			紫水晶
000875-2	紫色	124 m	202 s	260 w	353 w	389 vw	462 vs			806 vw		1161 vw			紫水晶
000875-3	紫色	124 m	202 s	260 w	353 w	389 w	462 vs			806 vw		1158 vw			紫水晶
000875-4	紫色	124 s	202 m	260 w	353 w	389 w	462 vs			806 vw		1160 vw			紫水晶
000875-5	紫色	124 s	202 m	260 vw	351 w	392w	462 vs		694 vw	794 vw		1158 vw			紫水晶
000931-1	白色	124 m	202 s	260 w	353 w	394w	457 vs	511 vw	683 vw	806 vw	1079 vw	1158 vw			水晶
000931-2	白色	124 s	202 s	260 w	353 w	394 vw	457 vs		683 vw	806 vw		1158 vw			水晶
000967-1	十四面体	124 s	202 m	260 vw	351 vw	407 w	462 vs		683 vw	806 vw		1160 vw			水晶
000972-1	红色耳珰	124 w	204 w	260 s	351 w	407 vw	462 s	500 vw	683 vw	802 vw		1160 vw			玛瑙
000972-2	红色	124 w	204 s	260 vw	351 vw	407 w	462 vs	500 vw		802 vw		1160 vw			玛瑙
000972-3	红色	124 s	202 s	260 vw	351 vw	407 w	459 vs	500 w	683 vw	802 vw		1160 vw			玛瑙
000972-4	红色	124 s	202 s	260 vw	351 vw	407 w	459 vs	500 w	683 vw	802 vw		1160 vw			玛瑙
000972-5b	黑色	124 s	204 s	260 vw	351 vw	407 vw	459 vs	500 m	683 vw	802 vw		1160 vw			玛瑙
000972-5w	白色	124 s	204 s	260 vw	351 vw	399 vw	459 vs	500 m	683 vw	791 vw					玛瑙
000972-6	红色	124 s	204 s	260 vw	351 vw	392 vw	462 vs	500 w	683 vw	791 vw		1160 vw			玛瑙
000972-7w	白色	124 s	197 s				462 vs								玛瑙
00097275b	黑色														玛瑙
000972-8	红色	124 s	202 s	260 vw	351 vw	392 vw	459 vs	500 m		796 vw		1160 vw			玛瑙
000972-9	红色	124 s	202 s	256 vw	351 vw	394 vw	462 vs	500 w		796 vw		1158 vw			玛瑙
000972-10	红色	124 s	202 s	256 vw	351 vw	392 vw	459 vs	500 w		791 vw		1158 vw			玛瑙
000972-11	红色	124 s	202 s	258 vw	351 vw	392 vw	462 vs	500 w		791 vw		1155 vw			玛瑙
000972-11	红色	124 s	204 s	260 vw	351 vw	392 vw	457 vs	500 m		791 vw		1156 vw			玛瑙
Quartz, RRUFFID=X080015			206 s	265 vw	356 w	394 vw	465 vs		697 vw	809 vw	1083 vw	1161 vw			石英
Assignment [5]			T (Si-O-Si)		v (O-Si-O)				v (Si-O)						

表 3 石英质珠饰的 HXRF 化学成分分析结果

编号	颜色	类别	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	BaO	Cr	v
			%	%	%	%	%	%	ppm	ppm
000163-1	浅紫色	紫水晶	< LOD	100	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
000931-1	黄色(长)	黄水晶	< LOD	99.56	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	1700	1300
000598-7	黄色(大)	黄水晶	< LOD	100.00	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
000163-2	深色	水晶	< LOD	100.00	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	1400	< LOD
000163-3	浅色	水晶	< LOD	99.96	0.01	< LOD	< LOD	0.03	< LOD	300

注：主要化学成分为归一化结果，< LOD 表示低于检出限，下同。

表 4 广西合浦汉墓出土石英质珠饰 HXRF 化学成分半定量分析结果(wt%)

样片编号	样品名称	年代	出土地点	材质	Mg	Al	sl	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe
000599	绿玉髓龟	新莽时期	合浦县红岭头 3 号墓	绿玉髓	n. d.	n. d.	34.19	n. d.	n. d.	0.03	n. d.	n. d.	0.02
	六棱柱水晶饰	西汉	合浦县望牛岭 1 号墓	无色水晶	n. d.	n. d.	44.97	n. d.					
000931	短六方双锥形水晶珠	西汉	合浦县凸鬼岭 M30A	无色水晶	n. d.	n. d.	37.14	n. d.	n. d.	0.01	n. d.	n. d.	n. d.
000931	不规则多面体黄水晶珠	西汉	合浦县凸鬼岭 M30A	黄水晶	n. d.	n. d.	46.12	n. d.	n. d.	n. d.	0.002	n. d.	n. d.
000456	三宝佩	东汉晚期	1986 年合浦风门岭 M10	紫水晶	n. d.	0.15	44.47	n. d.	n. d.	0.01	0.01	n. d.	0.03
000456	扁圆形绿玉髓珠	东汉晚期	1986 年合浦风门岭 M10	绿玉髓	n. d.	n. d.	29.26	n. d.	n. d.	0.02	n. d.	n. d.	0.03
000921	红玉髓鱼龙	西汉	合浦县凸鬼岭汽齿厂 M16A	红玉髓	n. d.	0.74	38.21	0.09	n. d.	0.05	0.01	n. d.	0.07
000368	系领蚀刻玛瑙珠一黑色	汉代	文昌塔生资仓 M1	玛瑙	n. d.	n. d.	44.28	0.17	n. d.	0.02	n. d.	n. d.	n. d.
000368	系领蚀刻玛瑙珠一白色	汉代	文昌塔生资仓 M1	玛瑙	n. d.	n. d.	44.17	0.16	n. d.	0.04	n. d.	n. d.	n. d.
000368-5	叶子形饰	汉代	文昌塔生资仓 M1	玛瑙	n. d.	n. d.	39.87	n. d.	n. d.	0.03	n. d.	n. d.	n. d.
000368-2	短双锥形红玉髓珠	汉代	文昌塔生资仓 M1	红玉髓	n. d.	n. d.	41.63	0.09	n. d.	0.01	n. d.	n. d.	n. d.
000368-1	短双锥形红玉髓珠	汉代	文昌塔生资仓 M1	红玉髓	n. d.	0.29	36.95	0.22	n. d.	0.07	n. d.	n. d.	0.02