

## 第四章 石质珠饰科学研究

### 第一节 绿柱石、石榴子石珠饰

#### 三、合浦九只岭汉墓出土石榴子石科学分析

石榴子石珠饰是海上丝绸之路贸易的一类重要半宝石珠饰。目前,考古发掘在合浦西汉晚期至东汉的多个墓葬中发现了系领状、球形、狮形等形状的石榴子石珠饰<sup>[1,2]</sup>。石榴子石有铝榴石和钙榴石两个系列,铝系石榴子石有铁铝榴石、镁铝榴石、锰铝榴石等,我国两广地区出土的汉代石榴子石珠饰经测试分析均为铁铝榴石质地。

石榴子石是古代流行的珠饰和研磨料之一,因其多呈紫红色,故又名紫牙乌。石榴石族宝石一般分为钙系和铝系两个系列,共六个品种,不同种类的石榴子石在色彩和外观上是相似的,与其他种类的紫色宝石和玻璃饰品也较为相似,不易区分。岭南出土的这类石榴石宝石珠饰,常与玻璃、琥珀、水晶、玛瑙、肉红石髓等海上丝绸之路相关的珠饰组成串饰。小型珠饰类文物的材质、形状、工艺、纹饰、组合形式和功用可以反映所蕴含的历史人文和文化交流信息。由于这类型器物存在着同器形不同材质的现象,目前缺乏相关珠饰原料信息及加工制作的史料,单凭肉眼很难辨别,对这类珠饰琢磨、钻孔等制作工艺也需要深入研究。

以合浦九只岭汉墓出土的8颗石榴子石珠为例,采用将X射线荧光光谱、激光共焦拉曼光谱和以及超景深三维显微系统三种方法对广西合浦九只岭汉墓出土的紫色珠饰进行综合科学分析,从矿物学特征、包裹体组合、痕迹信息及加工技法等方面,结合近年考古学和科技研究进展,探讨其制作技术和原料来源问题,阐述其对海上丝绸之路贸易的历史意义。

#### (一) 九只岭 M5 出土石榴子石珠

所分析的8颗珠饰,均出土于广西合浦县九只岭 M5。合浦汉墓已发掘近千座墓,其中出土的金银、琉璃、水晶和玛瑙等饰品的总数超过1万枚。<sup>[2]</sup>九只岭汉墓是一批典型的汉代墓葬,仅 M5g 一座就出土串珠 1380 枚,还有 3 座墓均超过千枚。M5 为东汉前期砖木合构墓,是这批墓葬中保存最好的一座墓。<sup>[3]</sup>这批墓葬随葬器物有陶器、青铜器、漆器以及一大批黄金、琉璃水晶和玛瑙等饰品,饰品材质和种类繁多,质地上乘,在长江以南地区亦属罕见。选用的样品特征如表 1 所示。

表 1 合浦九只岭 M5 墓出土东汉紫色宝石珠饰样品的基本情况

样品编号	器物	外观描述
G1	紫红色椭圆形珠	透明,宽 6265 $\mu\text{m}$ ,高 6474 $\mu\text{m}$ ,孔 1 直径 954 $\mu\text{m}$ ,孔 2 直径 1292 $\mu\text{m}$
G2	紫红色圆形珠	半透明,内含物多,直径 6011 $\mu\text{m}$ ,孔 1 直径 1131 $\mu\text{m}$ 孔 2 直径 1025 $\mu\text{m}$
G3	紫红色圆形珠	半透明,内含物多,直径 4772 $\mu\text{m}$ ,孔 1 直径 1212 $\mu\text{m}$ 孔 2 直径 1293 $\mu\text{m}$

样品编号	器物	外观描述
G4a	紫红色扁圆形珠	透明, 直径 4976 $\mu\text{m}$ , 孔 1 直径 1006 $\mu\text{m}$ , 孔 2 直径 1009 $\mu\text{m}$
G4b	紫红色圆形珠	半透明, 内含物多, 直径 4423 $\mu\text{m}$ , 孔 1 直径 1054 $\mu\text{m}$ , 孔 2 直径 1088 $\mu\text{m}$
G4c	紫红色圆形珠	半透明, 直径 4663 $\mu\text{m}$ , 孔 1 直径 1450 $\mu\text{m}$ , 孔 2 直径 1120 $\mu\text{m}$
G4d	紫红色扁圆形珠东汉	透明, 直径 4556 $\mu\text{m}$ , 孔 1 直径 1028 $\mu\text{m}$ , 孔 2 直径 965 $\mu\text{m}$
G4e	紫红色圆形珠	半透明, 有深裂纹, 直径 4196 $\mu\text{m}$ , 孔 1 直径 928 $\mu\text{m}$ , 孔 2 直径 1017 $\mu\text{m}$

注: 珠饰尺寸、孔径在基恩士 VHX-5000 型显微系统下测得

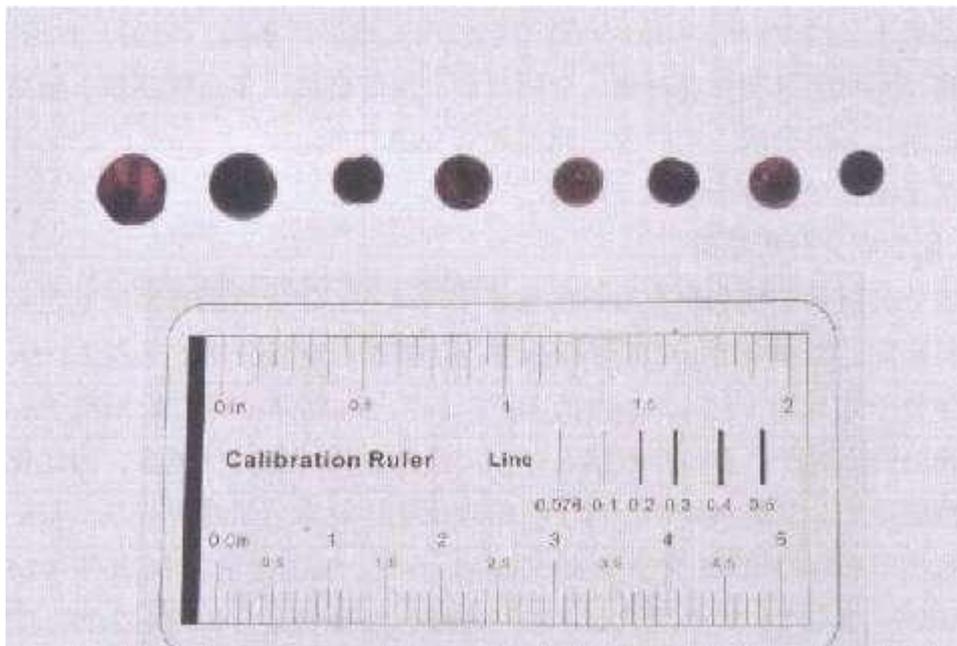


图 1 合浦九只岭 M5 出土石榴子石照片  
(自左至右依次为 G1, G2, G3, G4a, G4b, G4c, G4d, G4e)

## (二) 实验方法

### (1) 便携式能量色散型 X 射线荧光分析仪 (pXRF)

化学成分分析采用的是便携式能量色散型 X 射线荧光光谱仪 (pXRF), 仪器型号为 OURSTEX 100FA。本台谱仪采用钯元素 (Pd) 为 X 射线靶材, X 射线管的发电电压为 40 kV 或 15kV, 最高功率为 50 W, X 射线焦斑直径约为 2.5 mm。X 射线荧光探测器为可进行轻元素探测的 SDD 探测器, 能谱分辨率为 145 eV (Mn  $K\alpha$  线), 采用珀耳帖效应制冷装置使探测器保持在  $-28^{\circ}\text{C}$ 。为了降低空气对轻元素的特征谱线的吸收, 此次分析在低真空环境下测量, 样品腔的最低气压约为 400~600 Pa。

### (2) 可移动式 LabRAMxploRA 型共焦激光显微拉曼光谱仪

拉曼光谱分析采用法国 Horiba 公司生产的可移动式 LabRAMxploRA 型共焦激光显微拉曼光谱仪, 具有高稳定性研究级显微镜, 物镜包括 5 $\times$ 、10 $\times$ 、100 $\times$  和 LWD50 $\times$ 。内置 532 nm 高稳定固体激光器 (额定功率: 25 mW)、785 nm (额定功率: 90 mW) 高稳定固体激光

器。采用针孔共焦技术，与 100×物镜配合，空间分辨率横向好于 1 μm，纵向好于 2 μm。光谱仪拉曼频移范围：532 nm 激发时为 70~8000 cm<sup>-1</sup>，785 nm 激发时为 150~3100 cm<sup>-1</sup>；光谱分辨率≤2 cm<sup>-1</sup>，每次测定样品前均采用单晶 Si 标样分别对激光拉曼光谱进行校正。

### (3) 基恩士 VHX-5000 型超景深三维显微系统

日本基恩士公司生产的 VHX-5000 型超景深三维显微系统，可进行 20 倍至 1000 倍的显微观察。同时还具有自动对焦、全幅对焦、深度合成、多角度观察、超高分辨率和高清晰度显示、三维合成、实时及三维测量等先进功能。

## (三) 主要化学成分和物相

### (1) 化学成分分析结果

化学成分分析是鉴别和研究宝石的重要手段之一，分析结果有助于鉴定宝石的材质和分析矿料来源。实验采用 pXRF 对样品进行化学成分定量分析（见表 2）。天然的石榴子石的化学分子式 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>，A 为 Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等二价阳离子；B 为 Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 等三价阳离子，石榴石族宝石存在广泛的类质同象替代现象，因此化学成分和含量变化范围很宽，常见六大类石榴子石的理论化学元素含量参见表 3。从表 2 可以看出，这批石榴子石样品 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 13.93%~16.64%，SiO<sub>2</sub> 含量为 36.26%~44.55%，FeO 含量为 30.61%~38.40%，MgO 为含量 2.33~7.41%，MnO 含量为 0.86%~2.2%，其主量成分与铁铝榴石的 [Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] 的理论化学成分含量相近。此外，还检测到 Cr、Ni、Cu、Zn 等微量元素。

表 2 九只岭汉墓出土的石榴子石样品化学成分分析结果

编号	主量元素 (wt%)									微量元素 (ppm)							
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
G1	0.37	3.30	16.64	36.26	38.40	2.74	0.00	0.10	2.20	219	76	363	15	N.D.	N.D.	26	98
G2	1.03	3.27	16.36	40.02	37.84	0.00	0.55	0.07	0.86	104	16	342	20	N.D.	N.D.	34	58
G3	0.93	2.64	15.99	41.96	36.98	0.00	0.17	0.44	0.88	67	32	345	59	2.00	N.D.	31	51
G4a	1.44	2.80	13.93	44.55	36.25	0.00	0.07	0.01	0.95	233	101	298	47	N.D.	N.D.	28	39
G4b	0.96	7.41	15.86	42.11	30.61	0.00	0.97	0.56	1.52	1964	128	194	N.D.	N.D.	N.D.	28	67
G4c	1.20	2.73	14.50	42.39	36.49	0.00	0.12	0.94	1.62	81	46	335	77	N.D.	N.D.	27	57
G4d	1.29	2.50	15.59	41.61	37.10	0.00	0.82	0.00	1.10	190	37	262	N.D.	2	N.D.	20	63
G4e	1.24	2.33	14.25	43.58	37.30	0.00	0.20	0.01	1.09	64	N.D.	204	63	N.D.	N.D.	17	74

注：“N.D.”表示此种组分含量低于检出限，未检出。

纯净端元组分石榴子石矿物在自然界分布很少。就铝系石榴石来说，半径较小的二价阳离子如 Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 等之间易发生完全的类质同象替代，即不同端元组分能以任意比例混合，混合比例主要与地质环境中的压力条件有关，石榴子石在形成过程中 Mg<sup>2+</sup> 进入晶格时需很大的压力条件，Fe<sup>2+</sup> 次之，Mn<sup>2+</sup> 所需压力较小，Ca<sup>2+</sup> 的压力条件最小。<sup>[4]</sup>

样品 G4b 的 MgO 含量为 7.41%，属 8 件样品中含量最高者；FeO 含量为 30.61%，属 8

件样品中含量最低者，说明此件样品中  $Mg^{2+}$  和  $Fe^{2+}$  发生了一定程度的完全类质同象替代，即含有较多的镁铝榴石组分。这批石榴子石样品  $FeO$  含量很高，都含有少量的  $MgO$  和  $MnO$ ，除样品 G4b 外，其它样品的  $MgO$  含量都在 2.80% 左右， $MnO$  含量很低，均值 1.28%，最大值为 2.20%；每个样品的  $MgO$  含量均高于  $MnO$  的含量，且  $CaO$  的含量低于 1%，反映出它们的成分体系和成矿条件具有较高一致性。综合样品的  $MgO$ 、 $FeO$ 、 $MnO$  和  $CaO$  的含量，初步判断除 G4b 属于铁铝-镁铝榴石型外，其它样品均属于富铁铝榴石型石榴子石。

表 3 六大类石榴子石的理论化学元素含量

种类	氧化物含量 (wt%)							
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
Pyr	29.99	25.29	44.71	--	--	--	--	--
Alm	--	20.49	36.21	43.30	--	--	--	--
Spe	--	20.49	36.21	--	--	--	--	42.99
Gro	--	22.64	40.02	--	--	37.35	--	--
And	--	--	35.47	--	31.42	33.11	--	--
Uva	--	--	36.02	--	--	33.62	30.37	--

注：Alm=铁铝榴石；And=钙铁榴石；Gro=钙铝榴石；Pyr=镁铝榴石；SpP=锰铝榴石；Uva=钙铬榴石，“--”表示不存在。

## (2) 拉曼光谱物相分析结果

pXRF 定量分析只是获取了所测区域内的平均化学成分特征，无法确定珠饰的物相和矿物种类，检测结果需要拉曼光谱定性分析来补充和印证。拉曼光谱不仅能定性分析石榴子石的种属，还能辅助判别石榴中的金属离子含量比率。<sup>[5]</sup> 铝系榴石是等轴晶系的单晶体宝石，理论上随单一端元组分不同，特征拉曼位移有显著区别。铝系榴石中， $[SiO_4]$ 四面体的 Si-O 伸缩振动和 Si-O 弯曲振动产生的拉曼位移会因各端元组分的金属阳离子种类的不同发生规律性偏移，天然产出的石榴子石多是几个端元组分的混合物，因此峰值的强度取决于所含端元组分的摩尔质量。<sup>[6]</sup>

本实验利用 LabRAMXploRA 型共焦激光显微拉曼光谱仪，选用 532 nm 的激发光源进行拉曼光谱分析，分析结果如图 2 所示。

上述拉曼光谱结果中，在  $912\text{ cm}^{-1}$  和  $915\text{ cm}^{-1}$  之间的最强拉曼峰归属于 Si-O 对称伸缩振动产生的拉曼位移。 $550\text{ cm}^{-1}$ ~ $553\text{ cm}^{-1}$  之间中等强度的拉曼峰是由 (O-Si-O) 的对称弯曲振动引起的。在  $339\text{ cm}^{-1}$  和  $368\text{ cm}^{-1}$  之间的次强峰归属于  $(SiO_4)^{4-}$ 四面体的旋转振动。在  $1034\text{ cm}^{-1}$ ~ $1044\text{ cm}^{-1}$  和  $494\text{ cm}^{-1}$ ~ $497\text{ cm}^{-1}$  范围内弱的拉曼峰分别归因于 (O-Si-O) 的反对称伸缩振动和 (O-Si-O) 反对称弯曲振动。从拉曼位移与晶格常数关系可知，随着晶格常数变小，分别归属于 (Si-O) 对称伸缩振动和 (O-Si-O) 弯曲振动的拉曼位移明显向长波方向偏移。<sup>[7]</sup> 在 G4b 的拉曼光谱中，(Si-O) 对称伸缩振动产生的拉曼特征峰位于  $915\text{ cm}^{-1}$

处，发生了明显的右移，但 (O-Si-O) 弯曲振动产生的拉曼特征峰  $552\text{ cm}^{-1}$  未见明显偏移，说明 G4b 样品中  $\text{Mg}^{2+}$  取代了部分  $\text{Fe}^{2+}$ ，应与镁铝榴石组分存在有关，与前文所获得的化学成分结果一致。 $(\text{SiO}_4)^{4-}$  旋转振动和 (O-Si-O) 对称伸缩振动产生的拉曼特征峰发生的偏移原因尚不明确，但样品 G4d 可能受到样品表面状态的影响，导致某些弱吸收未能完全显示。根据比较纯净端元铁铝榴石的拉曼特征峰<sup>[8]</sup>，认为石榴子石在  $1036\text{ cm}^{-1}$ 、 $912\text{ cm}^{-1}$ 、 $860\text{ cm}^{-1}$ 、 $552\text{ cm}^{-1}$ 、 $339\text{ cm}^{-1}$  附近处出现强吸收峰，结合 pXRF 分析结果，判定九只岭 M5 出土的这 8 颗紫红色石榴子石样品的属于铁铝榴石亚种。

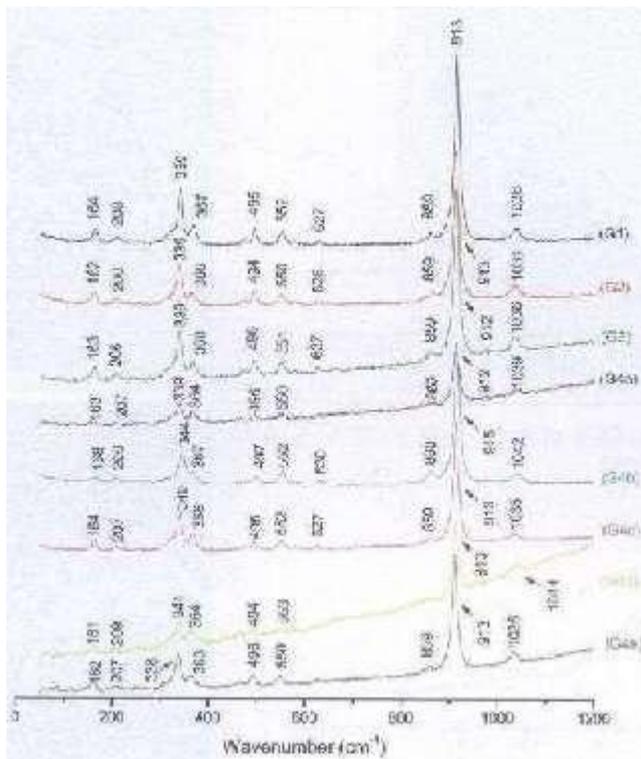


图 2 合浦九只岭 M5 出土石榴子石样品的拉曼图谱

#### (四) 包裹体分析

##### (1) 共焦拉曼分析结果

九只岭 M5 出土的这 8 颗石榴子石珠饰中均检测出了包裹体，但由于包裹体分布不均，表层分布有限，为获取更确切和丰富的包裹体信息，选取了 G1、G2、G3、G4A 和 G4B 这 5 件样品先进行了局部的磨抛处理，然后在处理后的光滑表面上进行共焦显微拉曼光谱分析，通过与仪器数据中相关标准拉曼图谱进行比对，对样品中的包裹体进行了识别，典型拉曼图谱见图 3~图 30，详细分析结果见表 4。

##### ① 样品 G1 中的包裹体组合

样品 G1 中的包裹体有磁铁矿 (magnetite)、锐钛矿 (anatase) 和石英 (quartz)。图 3 展示了 G1 中磁铁矿包裹体的拉曼图谱和显微照片，其主要拉曼峰在  $219$ 、 $311$  和  $675\text{ cm}^{-1}$  附近，与数据库中的磁铁矿特征峰吻合。图 4 展示了 G1 中锐钛矿包裹体的拉曼图谱和显

微照片，其主要拉曼峰在  $136\sim 137\text{ cm}^{-1}$ 、 $136\sim 190\text{ cm}^{-1}$ 、 $390\text{ cm}^{-1}$ 、 $508\sim 517\text{ cm}^{-1}$  和  $631\sim 633\text{ cm}^{-1}$  附近，与数据库中的锐钛矿特征峰吻合。图 5 展示了石榴子石样品 G1 中石英包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及其显微图像，其中  $126$ 、 $202$ 、 $258$ 、 $350$ 、 $398$ 、 $461$ 、 $493$ 、 $552$ 、 $1038$  和  $1159\text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼峰归属于石英的特征峰，而  $340$ 、 $367$ 、 $858$  和  $912\text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼峰为铁铝榴石基体的特征峰。

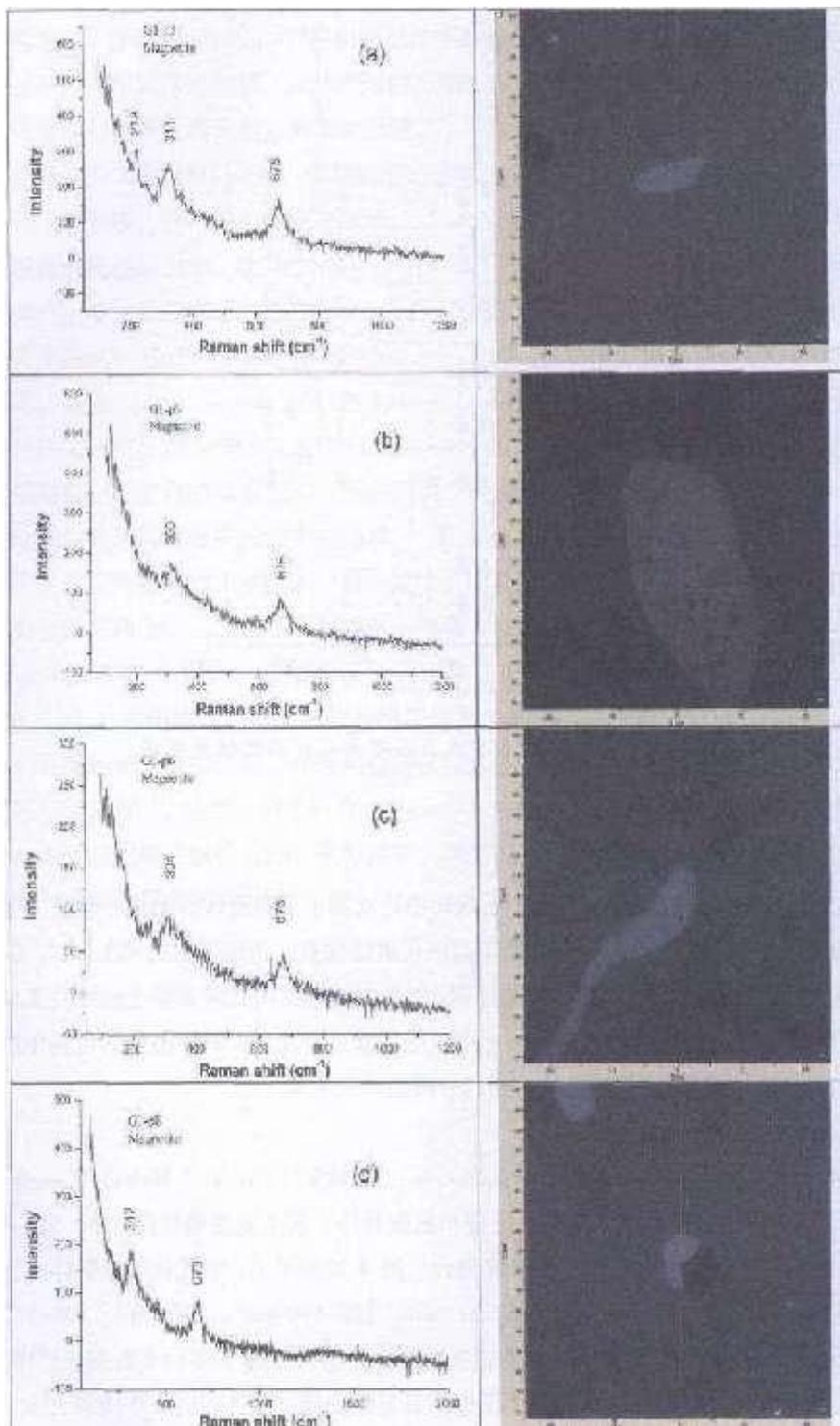


图 3 样品 G1 中磁铁矿包裹体的拉曼图谱和显微图像

仅供阅读

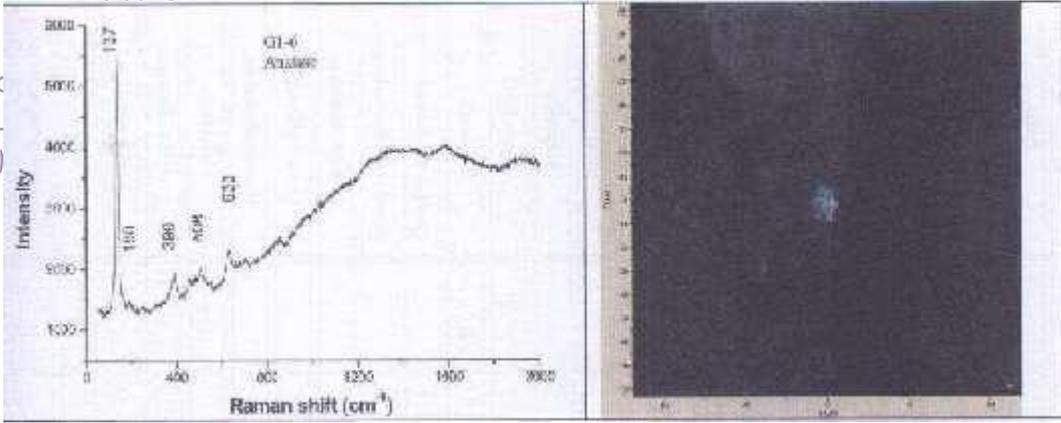


图 4 样品 G1 中锐钛矿包裹体的拉曼图谱和显微图像

表4 九只岭 M5 出土石榴子石包裹体拉曼

样品编号	拉曼峰 (cm-1)													物相		
G1-1					671 s											Magnetite
G1-2					671 s											Magnetite
G1-p-2		219 w	311 w		675 s											Magnetite
G1-p3			309 w		676 s											Magnetite
G1-p6			304 w		676 s											Magnetite
G1-p8			312 w		673 s											Magnetite
G1-6	137 vs		188 vw	390 m	508 w	633 m										Anatase
G1-6s	136 vs		190 vw	390 w	517 w	631 w										Anatase
G1-3		161 w	207 vw	337 s	367 w	494 w	551 w		860 w	912 vs	1037 m					Almandine
G1-4		162 w	206 vw	338 s	365 m	495 w	550 w	626 vw	862 w	912 vs	1037 w					Almandine
G1-5		162 w	208 vw	338 s	366 m	493 w	549 w	626 vw	863 w	912 vs	1037 w					Almandine
G1-p4		162 w	208 vw	340 s	368 m	495 w	550 w	628 vw	861 w	913 vs	1035 w					Almandine
G1-p9		163 w	211 vw	340 s	369 w	495 w	554 w		860 w	913 vs	1037 m					Almandine
G1-pl	123 s		202 s	258 w	337 w	397 vw	460 vs	548 vw	796 vw	910 m	1154 vw					Quartz+Almandine
G1-pls	123 s		202 s	258 w	337 w	397 vw	460 vs		790 vw	910 m	1156 vw					Quartz+Almandine
G1-plt	123 s		202 s	258 w	337 vw	398 vw	460 vs		791 vw	912 m	1156 vw					Quartz+Almandine
G1-p5	124 s		202 s	259 w	350 vw	398 vw	460 vs		804 vw	912 m	1078 vw	1156 vw				Quartz+Almandine
G1-p7	126 m		202w	258 w	340 s	367 w	461 vs	493 w	552 w	858 vw	912 vs	1038 w	1159 vw			Quartz+Almandine
G2-pl		215 s	280 s	394 vw	488 vw	598 w			1298 m							Hematite
G2-p5		209 s	264 s	327 vw					1273 w							Hematite
G2-p20		310w			666 w											Magnetite
G2-p22		330w			670 w											Magnetite
G2-p23		322w		455 w	671 w											Magnetite
G2-p24		322w			670 w											Magnetite
G2-p28				322W	672 w											Magnetite
G2-p26		219 S		325 w	669 m											Magnetite+Hematite



样品编号	拉曼峰 (cm <sup>-1</sup> )												物相	
G3-p3	338 m	494 vw	549 vw	667 m	912 s	1035 vw								Magnetite+Almandine
G3-p8	163 w	209 vw		339 s	365 w	493 m	550 w	627 vw	860 w	912 vs	1035 m			Almandine
G3-p11	161 w	210 vw	310 vw	337 s	367w	493 m	551 w	629 vw	862 w	912 vs	1037 m			Almandine
G3-p12	162 w	204 vw		337 s	364w	493 m	551 w	628 vw	864w	913 vs	1035 m			Almandine
G4A-4	1341 s	1600 s												Graphite
G4A-5	141 vw			368 m	503 vw	553 vw	915 vs	1360 s	1599 s					Almandine+Graphite
G4A-1	160 w	209 vw	338 s	366 w	491m	550 w	589 vw	862 w	912 vs	1041 vw				Almandine
G4A-2	161 w	208 vw	338 s	365 w	493 m	549 w	627 vw	858 w	912 vs	1032 w				Almandine
G4A-3	163 w	206 vw	341 s	368 w	497 m	51 w	629 vw	863 w	914 vs	1037 w				Almandine
G4A-6	163 w	207 vw	338 s	364 w	493 m	550 w	628 vw	861 w	912 vs	1037 w				Almandine
G4A-7	163 w	209 vw	340 s	365 w	493 m	551 w	628 vw	862 w	914 vs	1037 w				Almandine
G4B-1	155 vw	206 vw	344 s	476 vw	497w	553 m	632 vw	861 w	915 vs	1043 w				Almandine
G4B-2			343 m	476 vw	497 w	552 m	859w	913 vs	1041w					Almandine
G4B-7	200 vw	344m		495 vw	550w	629 vw	856w	913 vs	1041 w					Almandine
G4B-12	201 vw	343 m	365 vw	497 vw	550w	629 vw	856w	913 vs	1041 w					Almandine
G4B-13	199 vw	343 m	365 vw	496 vw	552w	628 vw	859w	914 vs	1041 w					Almandine
G4B-14	201 vw	342m	367 vw	497 vw	551 w	629 vw	858w	914 vs	1043w					Almandine
G4B-15	203 vw	344m	365 vw	496 vw	553 w	602 vw	860w	913 vs	1045w					Almandine
G4B-18	206 vw	343 m	365 vw	497 vw	552w	628 vw	859w	912 vs	1041w					Almandine
G4B-8	237w		439 s			611 vs								Rutile
G4B-9	241 w		442 s			604 vs								Rutile
G4B-p2	233 w		439 s			607 vs								Rutile
G4B-p3	233w		439 s			607 vs								Rutile
G4B-p11	237 w		439 s			608 vs								Rueile
G4B-11	231 vw	342 m	435 w	493 vw	552 w	604 s	854 w	913 vs	1039 w					Almandine+Rutile
G4B-15	203 vw	344 m	365 vw	496 vw	553 w	602 vw	860 w	913 vs	1045 w					Almandine+Rutile
G4B-p15		342 m	438 w	493 vw	552 w	604 m	858 vw	912 vs	1035 vw					Almandine+Rutile

样品编号	拉曼峰 (cm-1)														物相
G4B-p16		341 m	437w		549 w	602 w	856 vw	913 vs							Almandine+Rutile
G4B-16	140 s	344 vw	631 vw	857 vw	914 s	1346 m	1578.2 s								Almandine+hrookite+graphite
G4B-3		238 m	439 s	605 w	694 m										Rutile+Ilmenite
G4B-4		241 m	441 s	604 w	693 w										Rutile+Ilmenite
G4B-5		241 m	442 s	604 w	692 w										Rutile+Ilmenite
G4B-6		230m	440 vs	604 w	683 w										Rutile+Ilmenite
G4B-p4		237 m	437 vs	606 s	688 w										Rutile+ilmenite
G4B-p5		238m	439 vs	607 s	687 w										Rutile+ilmenite
G4B-p12			302 w												Magnetite
G4B-pl	122 s		200 s	258 w	347 vw	391 w	458 vs	692 vw	796 vw	911 vw	1061 vw			1156 vw	Quartz
G4B-p6			205 vw	312 vw	344 s	475 vw	497 w	551m	631 vw	858w	914 vs	1043 w			Almandine
G4B-p7		160 vw	202 vw	309 vw	343 s	473 vw	496 w	551m	630 vw	860w	913 vs	1040 w			Almandine
G4B-p7s		161 vw	204 vw	308 vw	344 s	473 vw	497 w	552m	631 vw	859w	913 vs	1040 w			Almandine
G4B-p13			202 vw	283 vw	340 m	438 w	493 w	551vw	604 m	858 vw	912 vs	1040 w			Almandine
GAB-p14			201 vw	283 vw	341 m	437 w		549 vm	602 vw	856 vw	910 vs	1040 w			Almandine
G4C-1			310 w		677 w										Magnetite
G4C-2			311 w		677 w										Magnetite
G4C-7			310 w		671 w										Magnetite
G4C-3		216 w	310 w		673 w										Magnetite+Hematite
G4C-6		220 s	312w		669 w										Magnetite+Hematite
G4C-8		163 w	210 vw	339 s	366 m	494 w	550 w	627 vw	864 w	913 vs	1037w				Almandine
G4C-4	140 s		164 vs	267 vw	309 m	333 w	353 w	416 m	526 w	576 W	636 w	913 w			Almandine+Brookite
G4C-5	140 s		163 vs	267 vw	307m	333 w	353 w	418 m	526w	575 W	636 vw	913 w	1358 s	1582 s	Almandine+Brookite
G4D-2		311 w	462.1 s	673 w											Magnetite+Quartz
G4D-1		162 w	210 vw	340 s	368 m	496w	551 w	626 vw	863 w	914 vs	1037 w				Almandine
G4D-3		163 w	205 vw	339 s	368 m	494w	552 w		861 w	912 vs	1038 w				Almandine
G4D-4		165 w	209 vw	339 s	367 m	495 w	551 w	630 vw	862 w	913 vs	1035 w				Almandine

样品编号	拉曼峰 (cm <sup>-1</sup> )													物相	
G4D-5	162w	207 vw	339 s	366 m	493w	550w	628 vw	861 w	913 vs	1036 w				Almandine	
G4D-6	161w	205 vw		339 m	493 w	550w		853 vw	914 vs	1035 w	1363 s	1593 m		Almandine+Graphite	
G4D-7	135 s			339 m	364 w	496 vw		637 vw		914 vs	1034 w			Almandine+Anatase	
G4E-2		310 w	659 w											Magnetite	
G4E-1	144 s		326 vw					678 w	835 vw			1341 s	1570 s	1925 vw	Anatase+Magnetite+graphite

P: afterpolishing, 磨抛处理后测试; 8: second; t: third

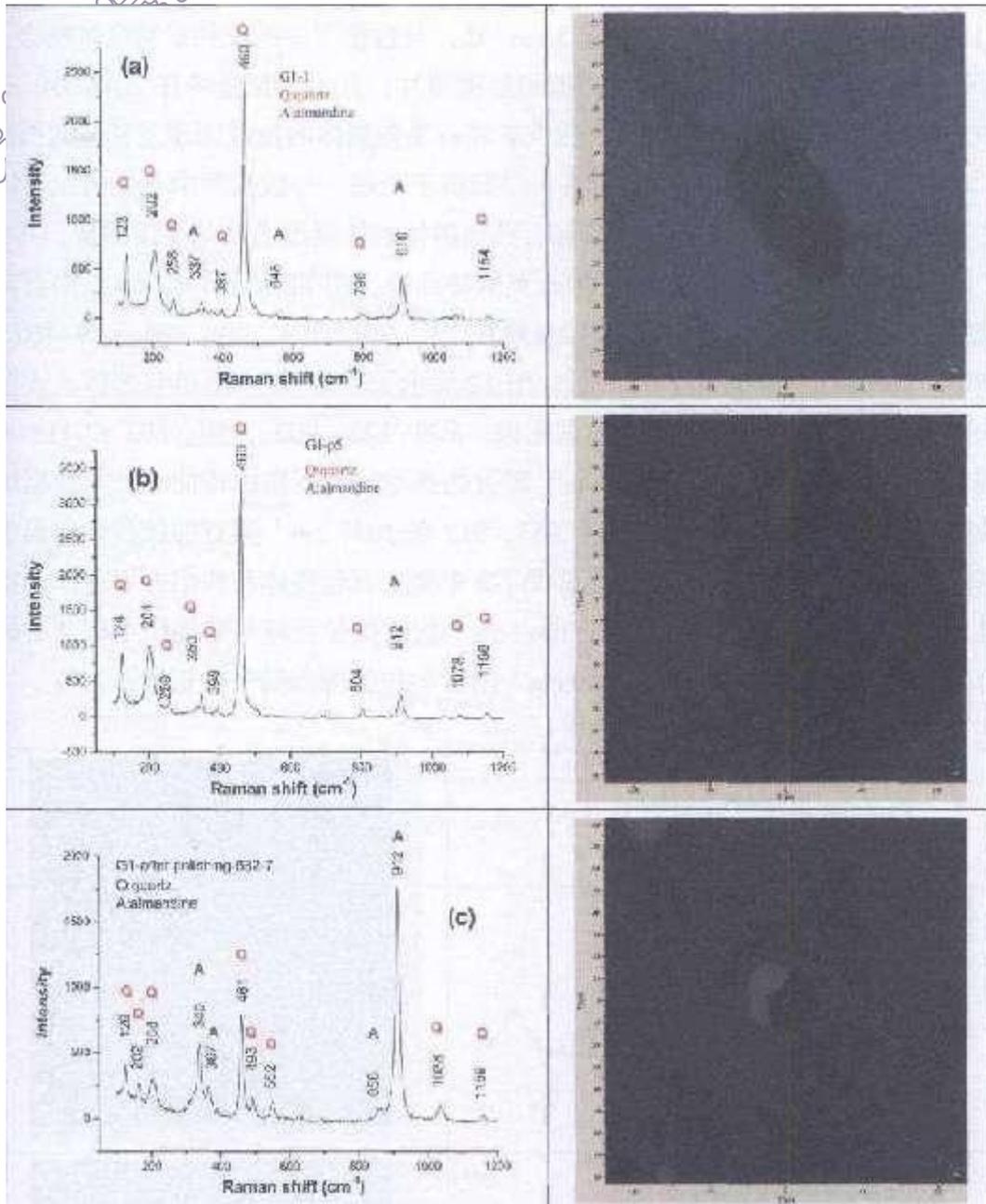


图5 n 样品 G1 中石英包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及显微图像

## ②样品 G2 中的包裹体组合

样品 G2 中的包裹体种类较多，有磁铁矿(magnetite)、赤铁矿(hematite)、锐钛矿(anatase)、钛铁矿(ilmenite)、磷灰石(apatite)、石英(quartz)和石墨(graphite)。图 6 展示了石榴子石样品 G2 中赤铁矿包裹体和显微图像，其主要拉曼峰在 209~215 cm<sup>-1</sup>、264~280 cm<sup>-1</sup>、394 cm<sup>-1</sup>、488 cm<sup>-1</sup>、589 cm<sup>-1</sup>、1273~1298 cm<sup>-1</sup>附近，与数据库中的赤铁矿特征峰吻合。图 7 展示了 G2 中钛铁矿包裹体的拉曼图谱和显微照片，其主要拉曼峰在 216~218 cm<sup>-1</sup>、311~322 cm<sup>-1</sup>和 672~675 cm<sup>-1</sup>处，与数据库中的钛铁矿特征峰吻合。图 8 展示了 G2 中磁铁矿包裹体的拉曼图谱和显微照片，其主要拉曼峰在 310~330 cm<sup>-1</sup>和

669~672  $\text{cm}^{-1}$ 。图 9 展示了样品 G2 中磁铁矿和石墨包裹体的拉曼图谱及其显微图像，其中 545 和 663  $\text{cm}^{-1}$  归属于磁铁矿，1571  $\text{cm}^{-1}$  归属于石墨，与数据库中石墨的拉曼特征峰吻合。图 10 展示了样品 G2 中磁铁矿和石英包裹体的拉曼图谱及其显微图像，其中 327 和 677  $\text{cm}^{-1}$  归属于磁铁矿，454  $\text{cm}^{-1}$  为石英的特征峰。图 11 展示了样品 G2 中石英包裹体的拉曼图谱及其显微图像，其主要拉曼峰在 123、201、258、349、396、459~460、512、692、803、908 和 1154~1155  $\text{cm}^{-1}$  附近。图 12 展示了样品 G2 中石英包裹体、石墨包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及其显微图像，其中 122、202、459、803 和 1154  $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰为石英的特征峰，1580  $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰为石墨的特征峰，与数据库中石墨的拉曼峰吻合，而 341、493、551、853、912 和 1037  $\text{cm}^{-1}$  附近的拉曼峰归属于铁铝榴石基体的拉曼特征峰。图 13 展示了样品 G2 中磷灰石包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及显微图像，其中 425、586、960、1049  $\text{cm}^{-1}$  附近的拉曼峰与数据库中磷灰石的特征峰吻合，337、492、546、910 和 1049  $\text{cm}^{-1}$  附近的拉曼峰归属于铁铝榴石基体。

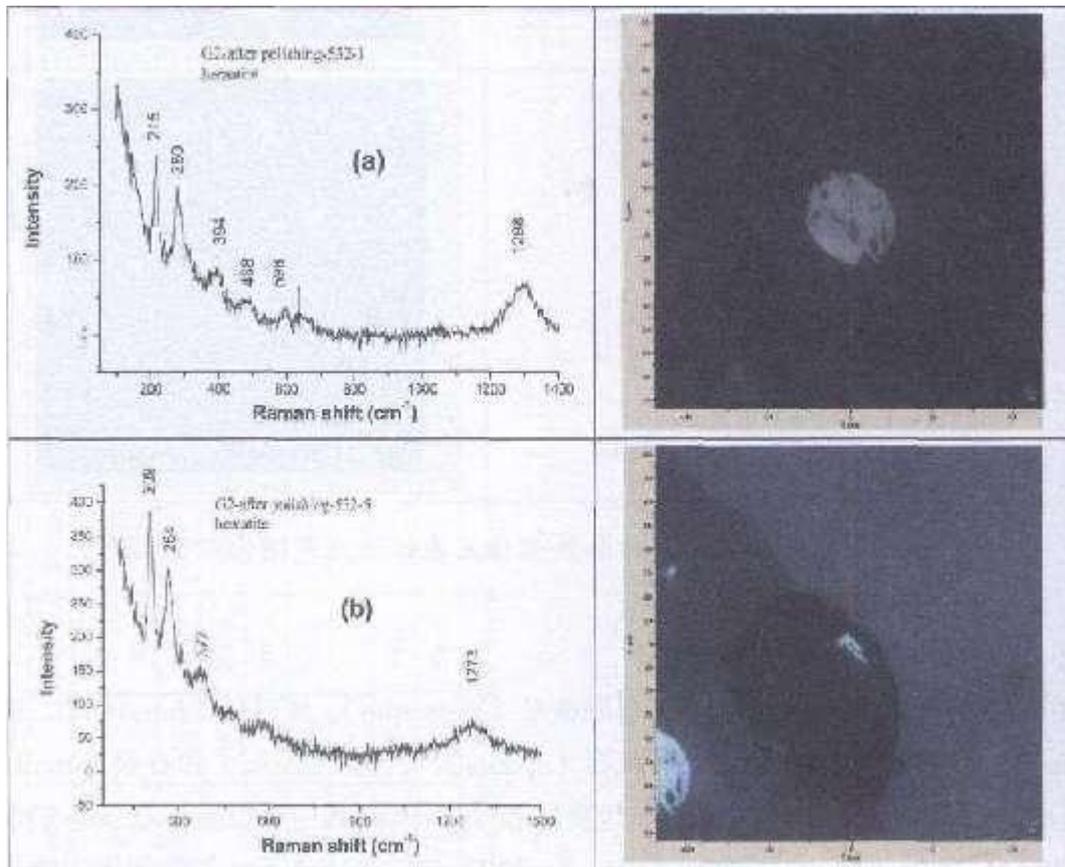


图 6 样品 G2 中赤铁矿包裹体的拉曼图谱和显微图像

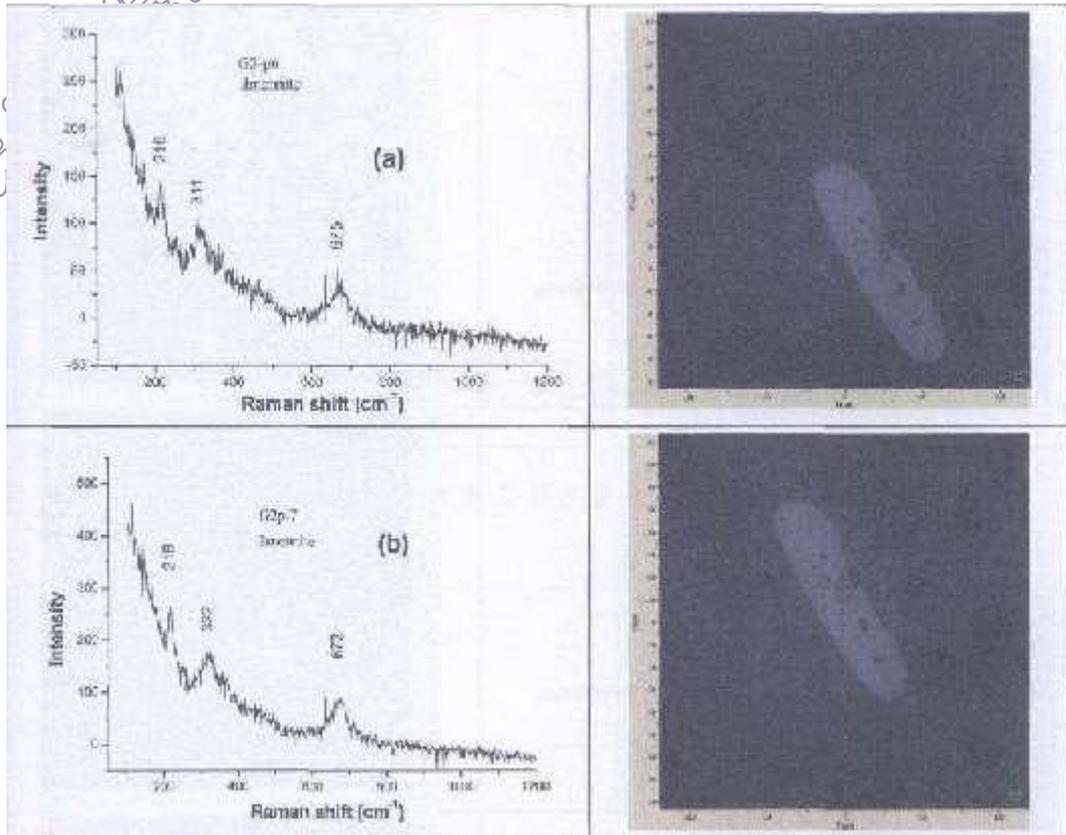
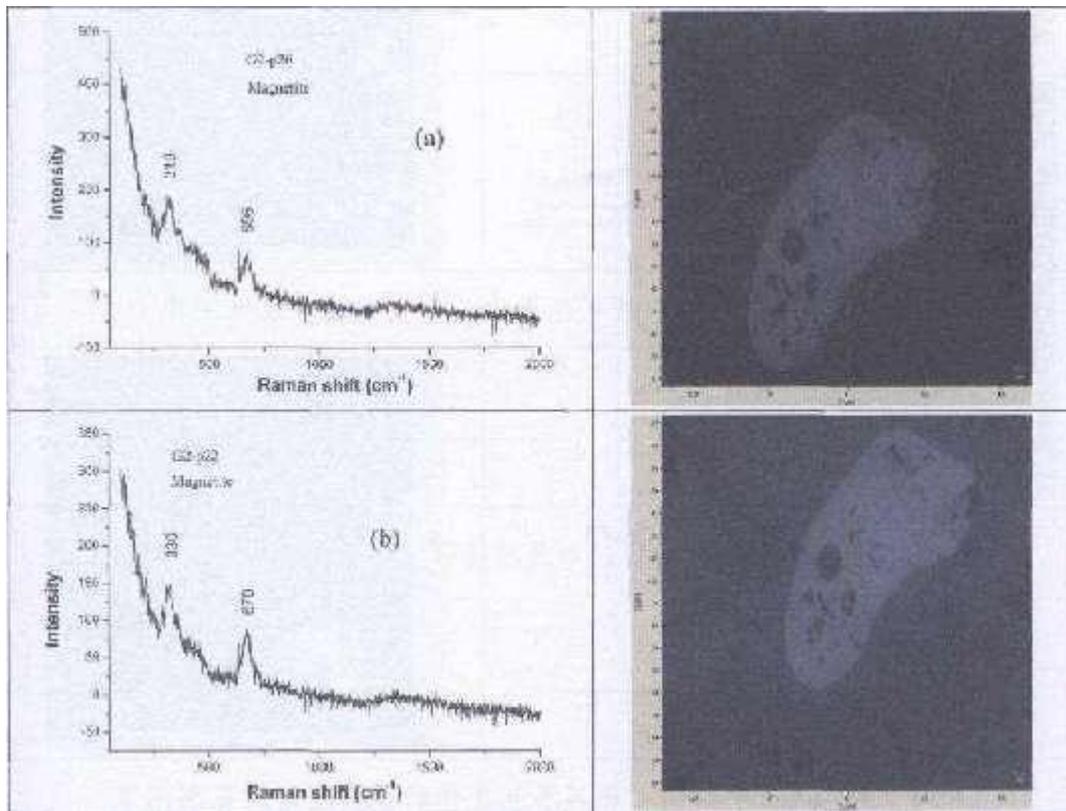


图7 样品G2中钛铁矿包裹体的拉曼图谱及显微图像



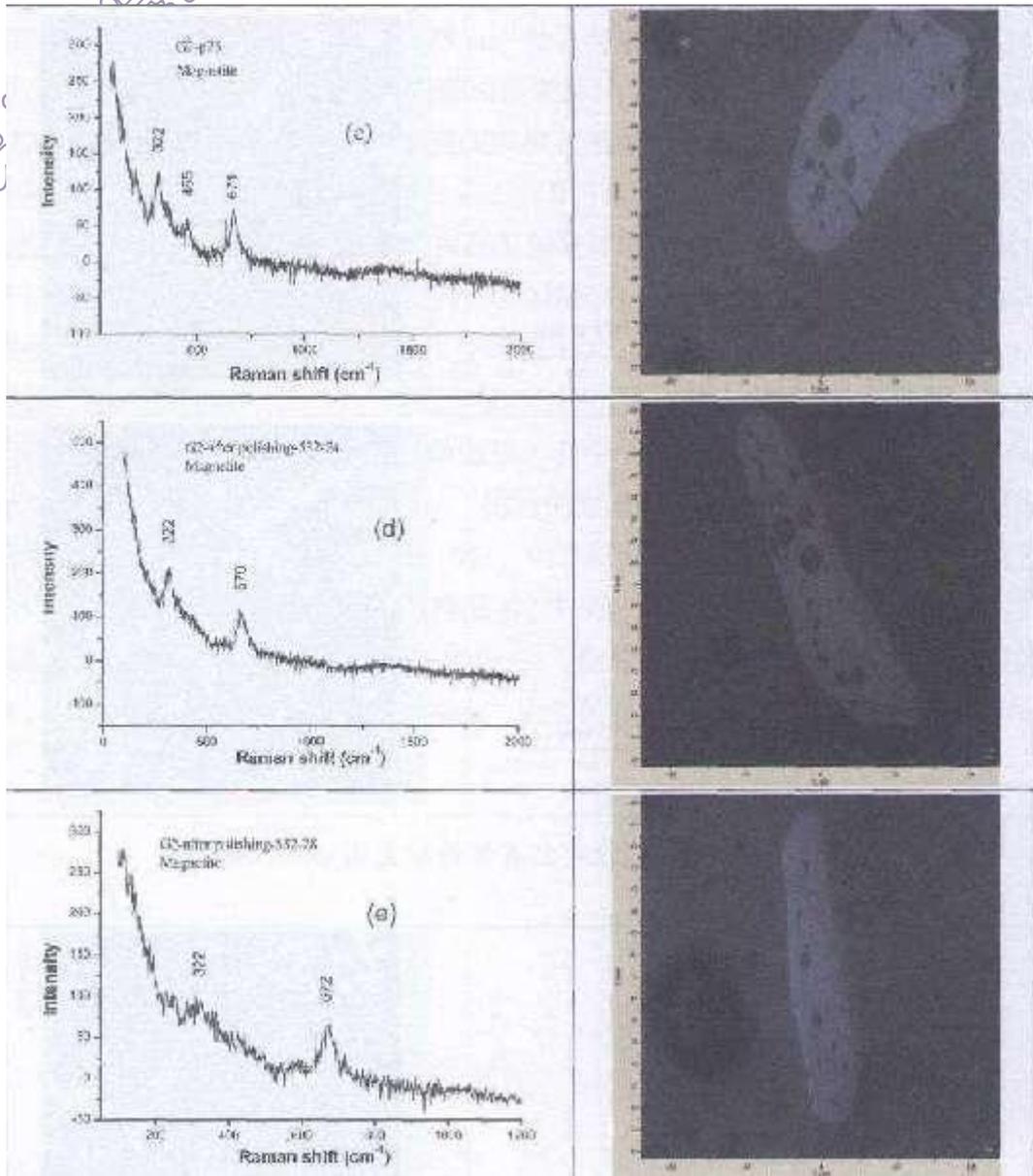


图8 样品G2中磁铁矿包裹体的拉曼图谱和显微图像

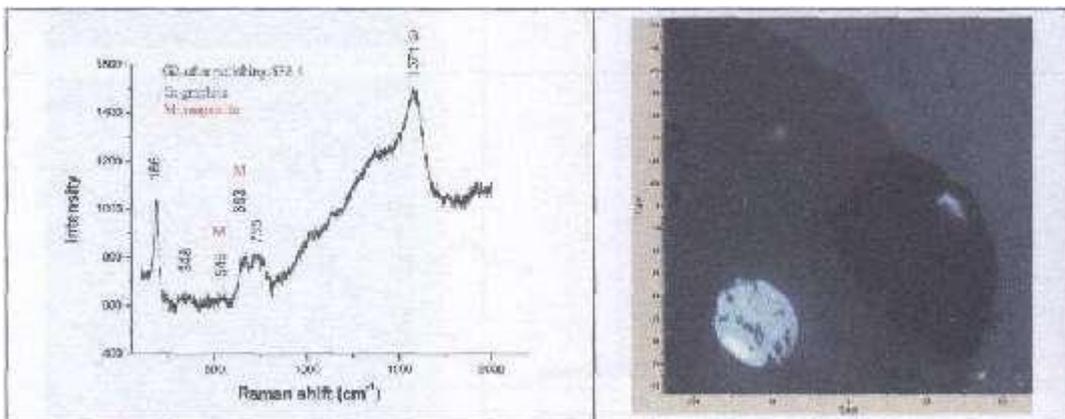


图9 样品G2中磁铁矿和石墨包裹体的拉曼图谱及显微图像

仅供阅读

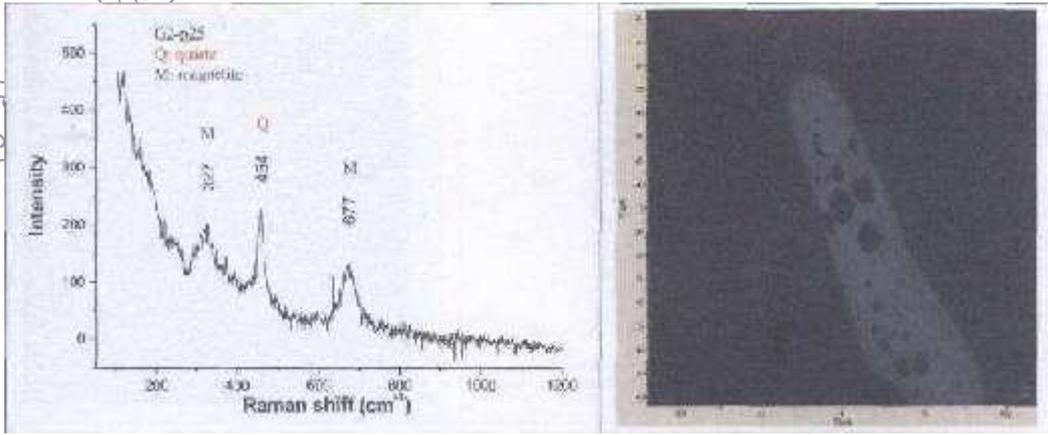


图 10 样品 G2 中磁铁矿和石英包裹体的拉曼图谱及显微图像

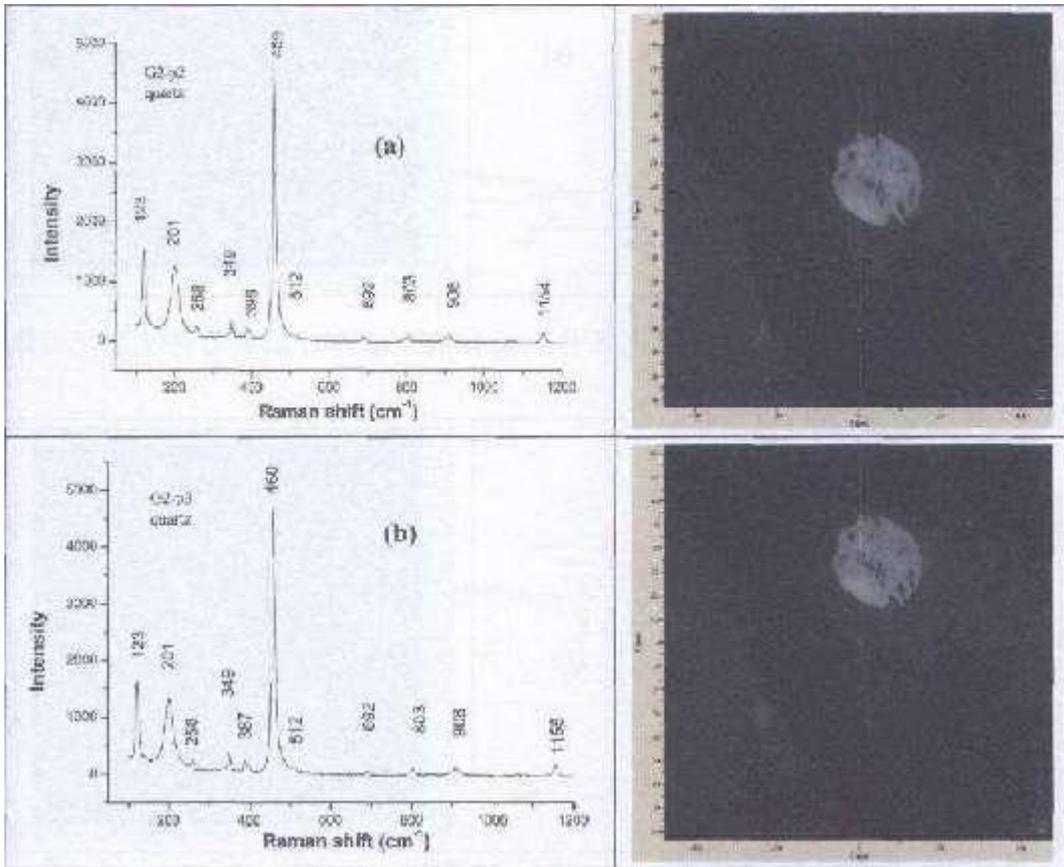


图 11 样品 G2 中石英包裹体的拉曼图谱及显微图像

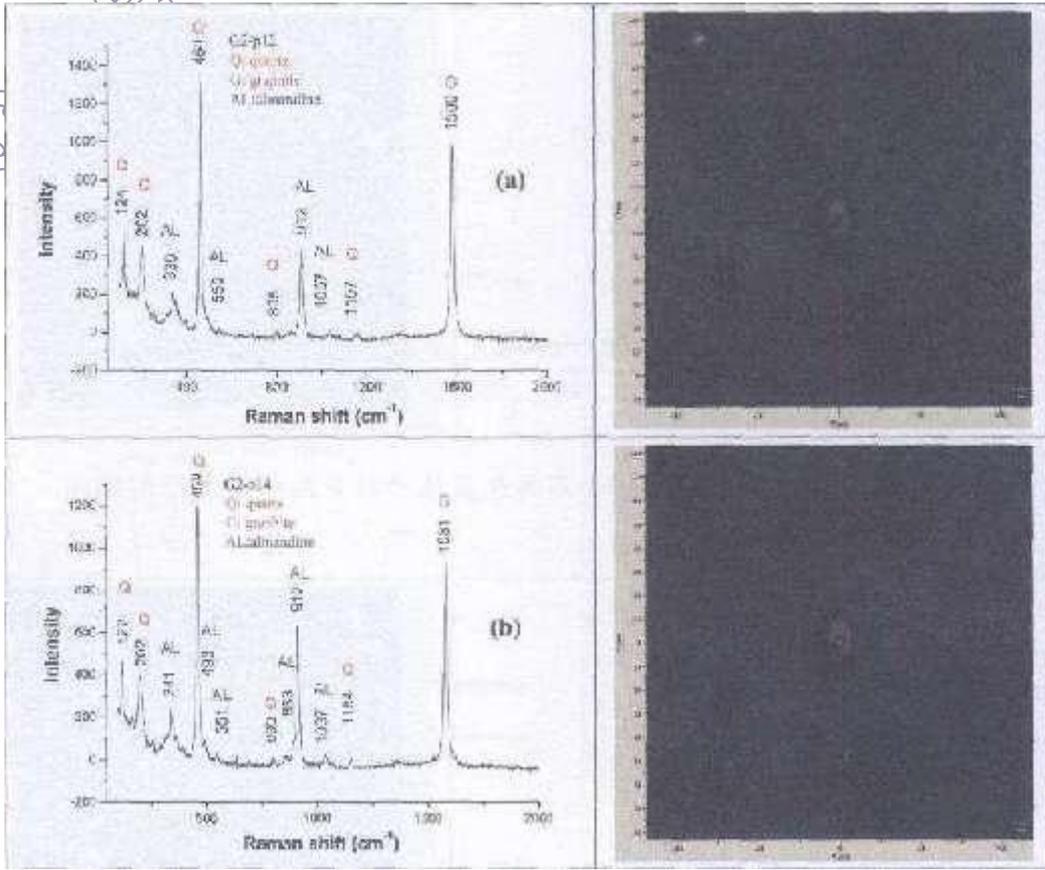


图 12 样品 G2 中石英、石墨包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及显微图像

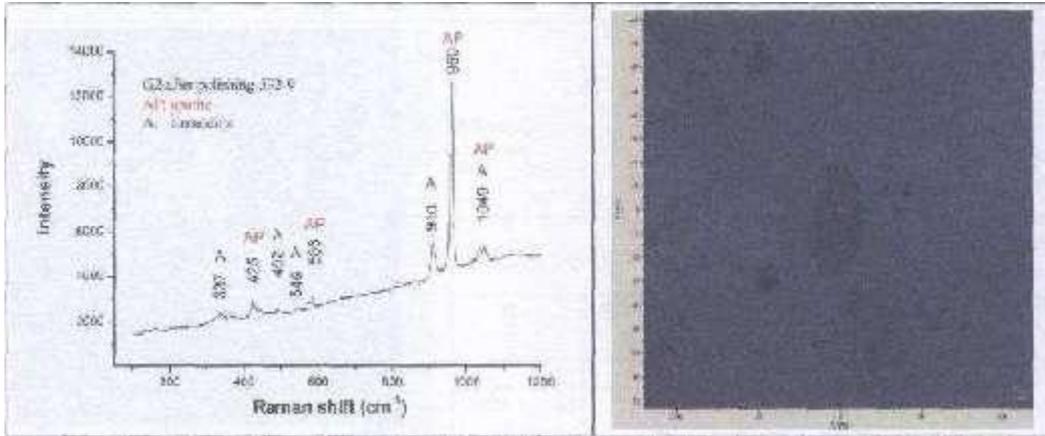


图 13 样品 G2 中磷灰石包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及显微图像

### ③样品 G3 中的包裹体

在样品 G3 中主要检测到磁铁矿一种包裹体，见图 14，其主要拉曼峰在  $309\sim 321\text{cm}^{-1}$ 、 $662\sim 676\text{cm}^{-1}$  附近，样品中  $338$ 、 $494$ 、 $912$  和  $1035\text{cm}^{-1}$  的拉曼峰归属于铁铝榴石基体(图 14d)。

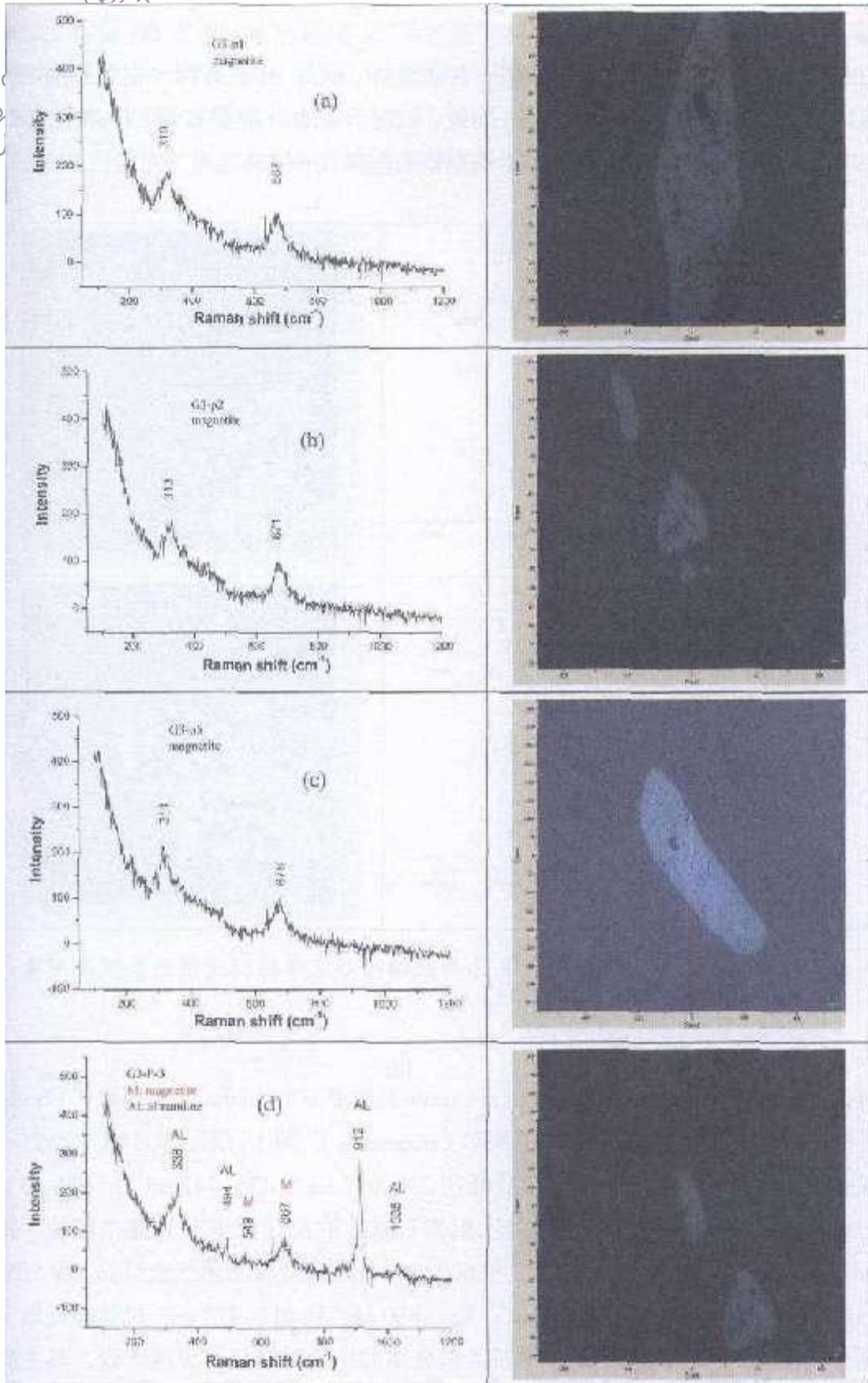


图 14 样品 G3 中赤铁矿包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及显微图像

#### ④样品 G4A 中的包裹体

在样品 G4A 中主要检测到石墨碳一种包裹体, 见图 15, 有两个主要拉曼峰, 分别在  $1341\sim 1360\text{ cm}^{-1}$  和  $1599\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  附近, 归属于碳的 D 峰和 G 峰, 样品在  $368$ 、 $503$ 、 $550$ 、 $915$  和  $1035\text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰归属于铁铝榴石基体 (图 15b)。

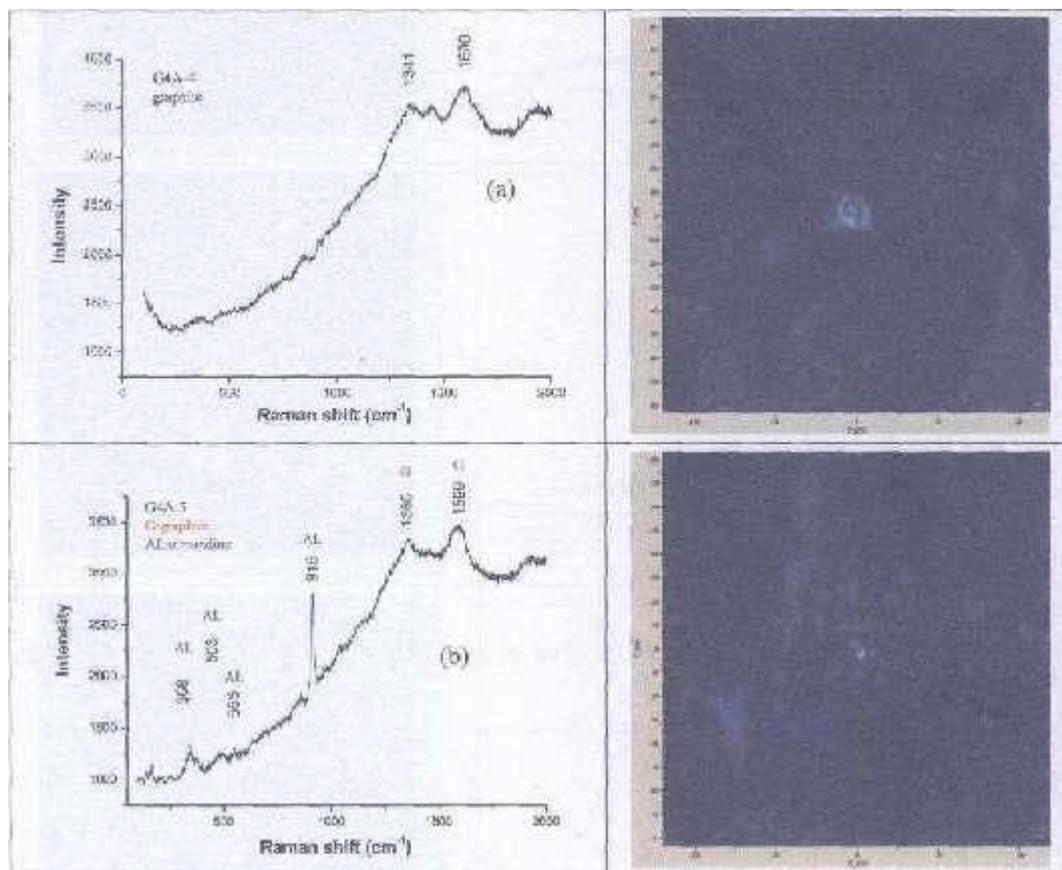
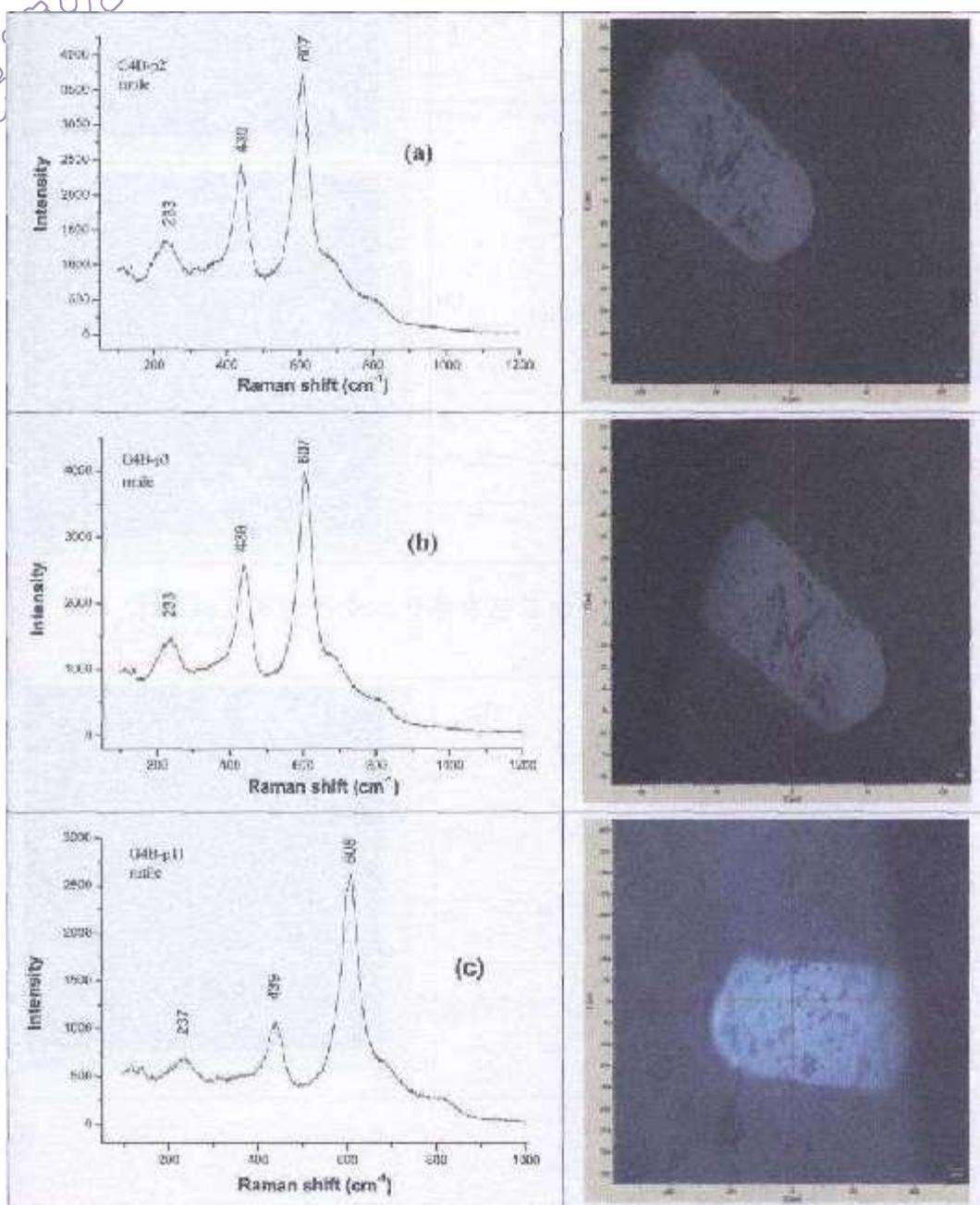


图 15 样品 G4A 中石墨碳包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及显微图像

#### ⑤样品 G4B 中的包裹体组合

样品 G4B 中的包裹体种类有金红石(rutile)、钛铁矿(ilmenite)、板钛矿(brookite)、石英(quartz)、石墨(graphite)和磁铁矿(magnetite)。图 16 展示了 G4B 中金红石包体的拉曼图谱和显微照片, 其主要拉曼峰在  $231\sim 241\text{ cm}^{-1}$ 、 $435\sim 442\text{ cm}^{-1}$  和  $604\sim 611\text{ cm}^{-1}$ 。图 18 展示了 G4B 中金红石包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及其显微图像, 其中在  $231\text{ cm}^{-1}$ 、 $341\sim 344\text{ cm}^{-1}$ 、 $435\sim 438\text{ cm}^{-1}$  和  $602\sim 604\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰归属于金红石, 而  $203\text{ cm}^{-1}$ 、 $365\text{ cm}^{-1}$ 、 $493\sim 496\text{ cm}^{-1}$ 、 $549\sim 553\text{ cm}^{-1}$ 、 $854\sim 860\text{ cm}^{-1}$  和  $910\sim 913\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰归属于铁铝榴石基体。图 20 展示了样品 G4B 中石英包裹体的拉曼图谱及其显微图像, 其主要拉曼峰在  $122$ 、 $200$ 、 $258$ 、 $347$ 、 $391$ 、 $458$ 、 $512$ 、 $692$ 、 $796$ 、 $911$ 、 $1061$  和  $1156\text{ cm}^{-1}$  附近。图 21 展示了样品 G2 中板钛矿包裹体、石墨包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及其显微图像, 其中  $140$ 、 $245$  和  $631\text{ cm}^{-1}$  归属于板钛矿, 与数据库中板钛矿的拉曼特征峰吻合;  $1346$  和  $1598\text{ cm}^{-1}$  归属于石墨; 而  $344$ 、 $875$ 、 $914\text{ cm}^{-1}$  为铁铝榴石基体的特征峰。此外, G4B 中仅检测到磁铁矿包

裹体的一个拉曼振动峰，位于  $302\text{ cm}^{-1}$  (见表 4)。



只供阅读

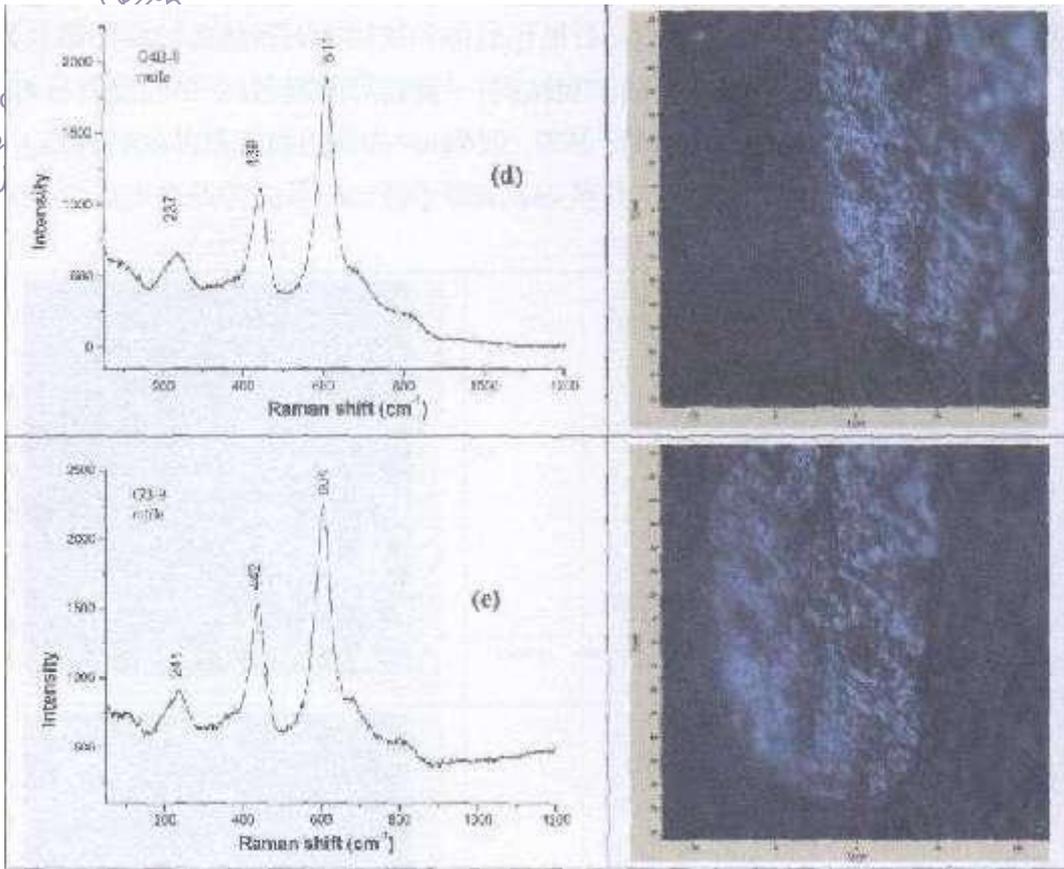
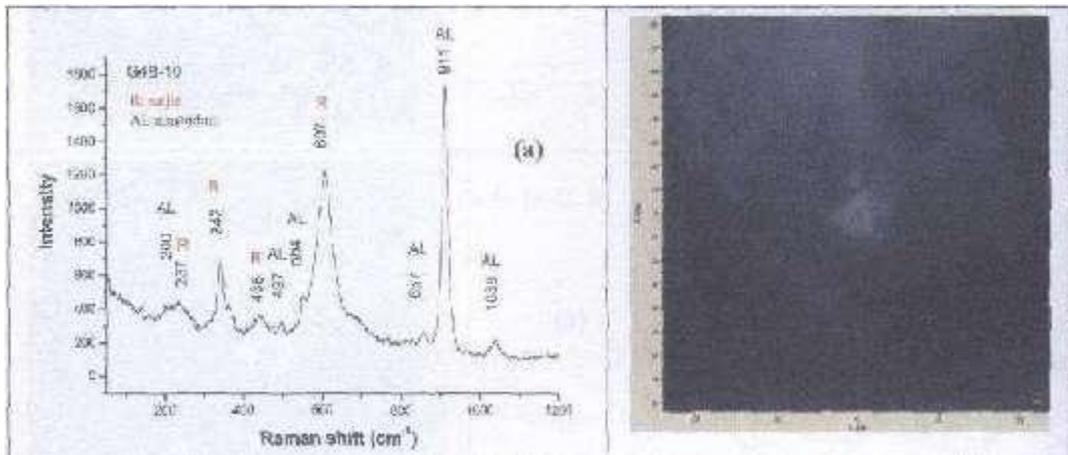


图 16 样品 G4B 中金红石包裹体的拉曼图谱及显微图像



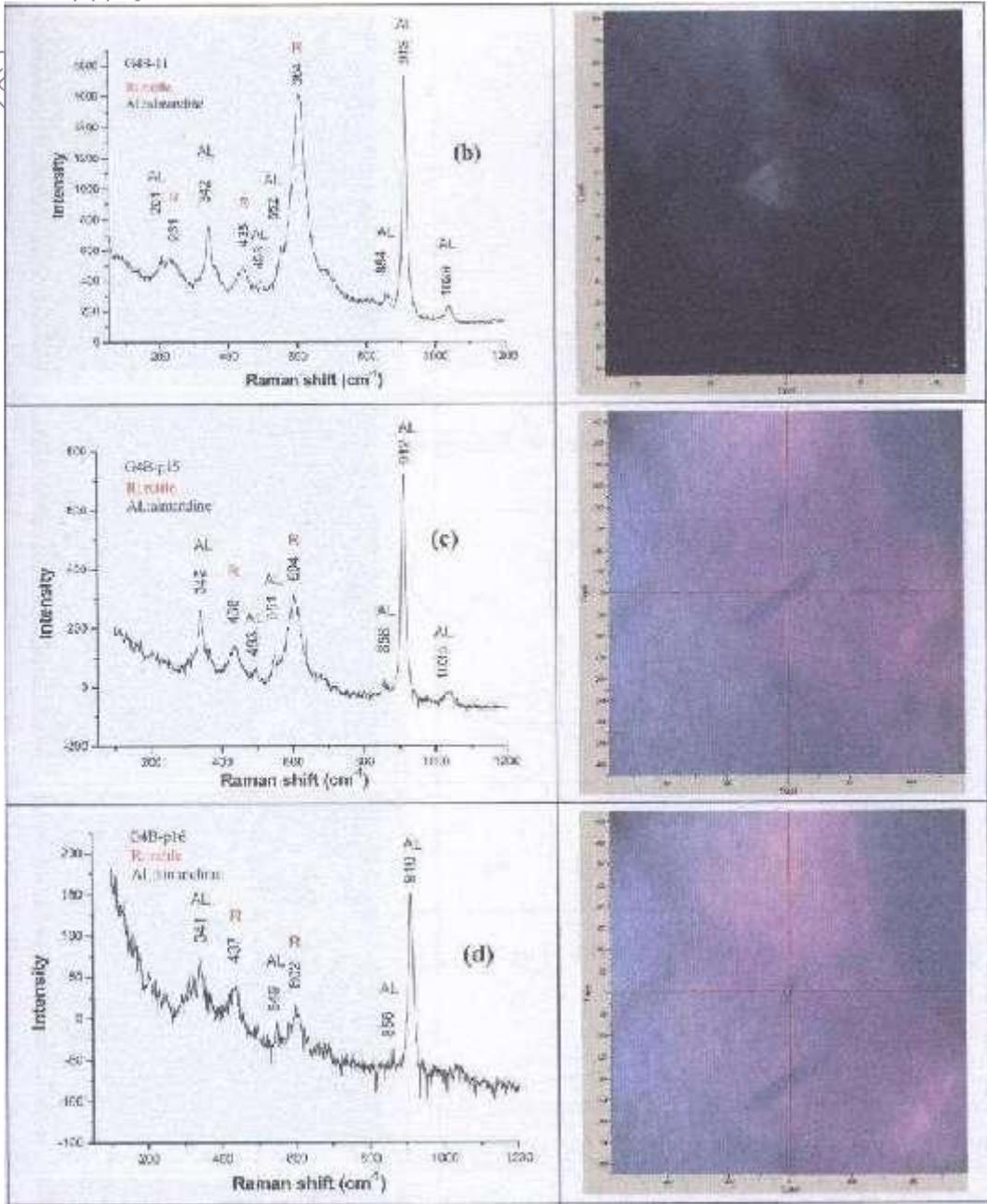


图 18 样品 G4B 中金红石包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及显微图像

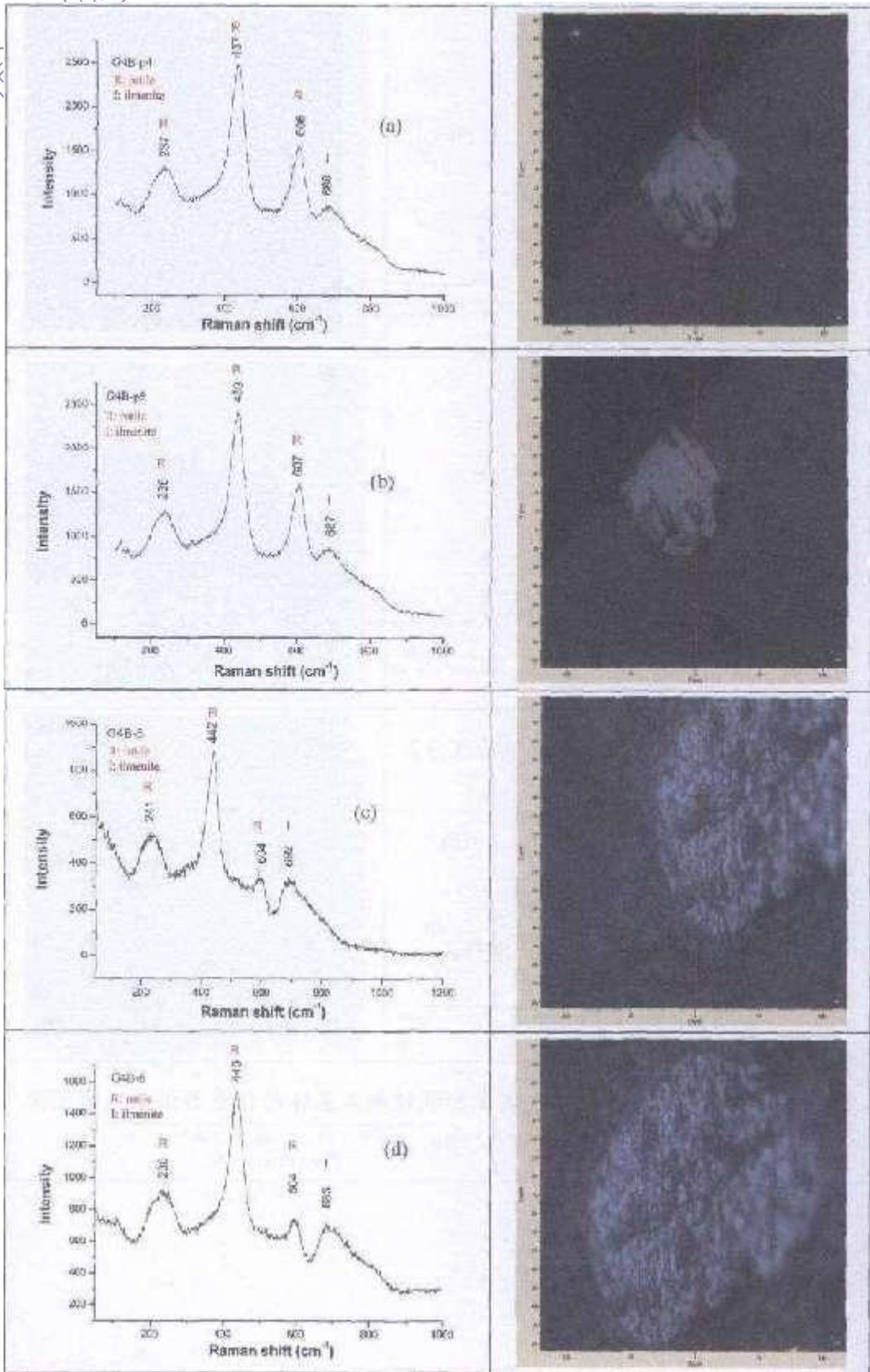


图 19 样品 G4B 中金红石包裹体和钛铁矿包裹体的拉曼图谱及显微图像

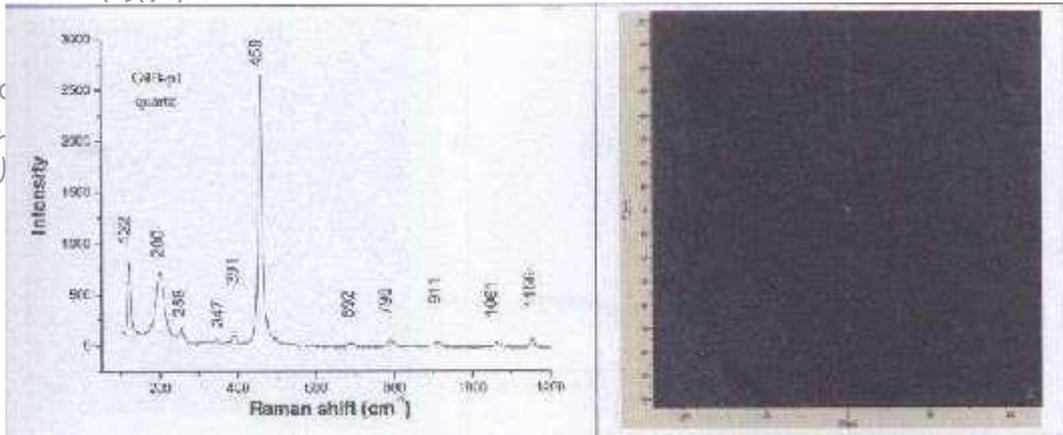


图 20 样品 G4B 中石英包裹体的拉曼图谱及显微图像

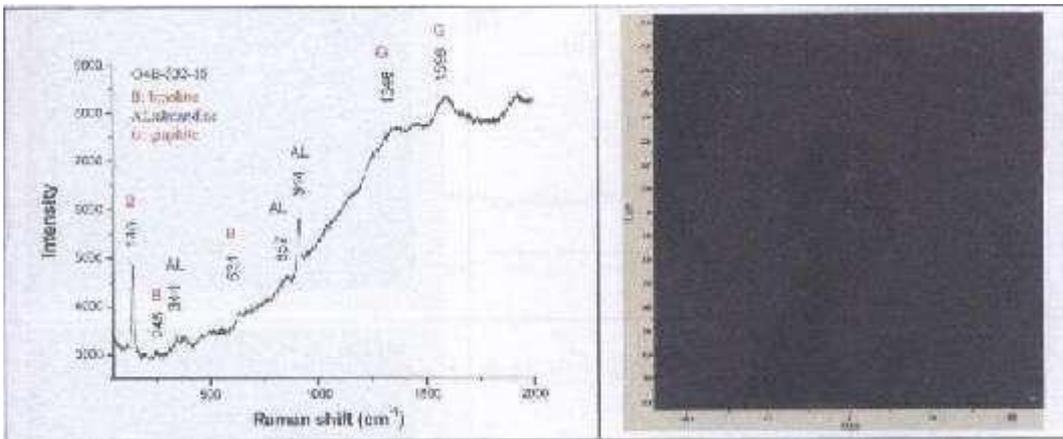


图 21 样品 G4B 中板钛矿、石墨包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及显微图像

### ⑥样品 G4C 中的包裹体组合

样品 G4C 中的包裹体种类有磁铁矿 (magnetite)、赤铁矿 (hematite) 和板钛矿 (brookite)。图 22 展示了 G4C 中磁铁矿包裹体的拉曼图谱和显微照片，其主要拉曼峰在  $310\sim 311\text{ cm}^{-1}$  和  $671\sim 677\text{ cm}^{-1}$ 。图 23 展示了 G4C 中磁铁矿和赤铁矿包裹体的拉曼图谱及其显微图像，其中在  $310\sim 312\text{ cm}^{-1}$  和  $669\sim 673\text{ cm}^{-1}$  归属于磁铁矿，而  $216\sim 220\text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼峰归属于赤铁矿。图 24 展示了样品 G4C 中板钛矿包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及其显微图像，其中  $140$ 、 $164$ 、 $267$ 、 $333$ 、 $416$ 、 $576$  和  $636\text{ cm}^{-1}$  归属于板钛矿；而  $353$ 、 $636$  和  $913\text{ cm}^{-1}$  为铁铝榴石基体的特征峰。图 25 展示了样品 G4C 中板钛矿包裹体、石墨包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱，其中  $140$ 、 $163$ 、 $267$ 、 $333$ 、 $418$ 、 $575$  和  $637\text{ cm}^{-1}$  归属于板钛矿； $1358$  和  $1582\text{ cm}^{-1}$  归属于石墨；而  $353$ 、 $637$  和  $913\text{ cm}^{-1}$  为铁铝榴石基体的特征峰。

仅供阅读

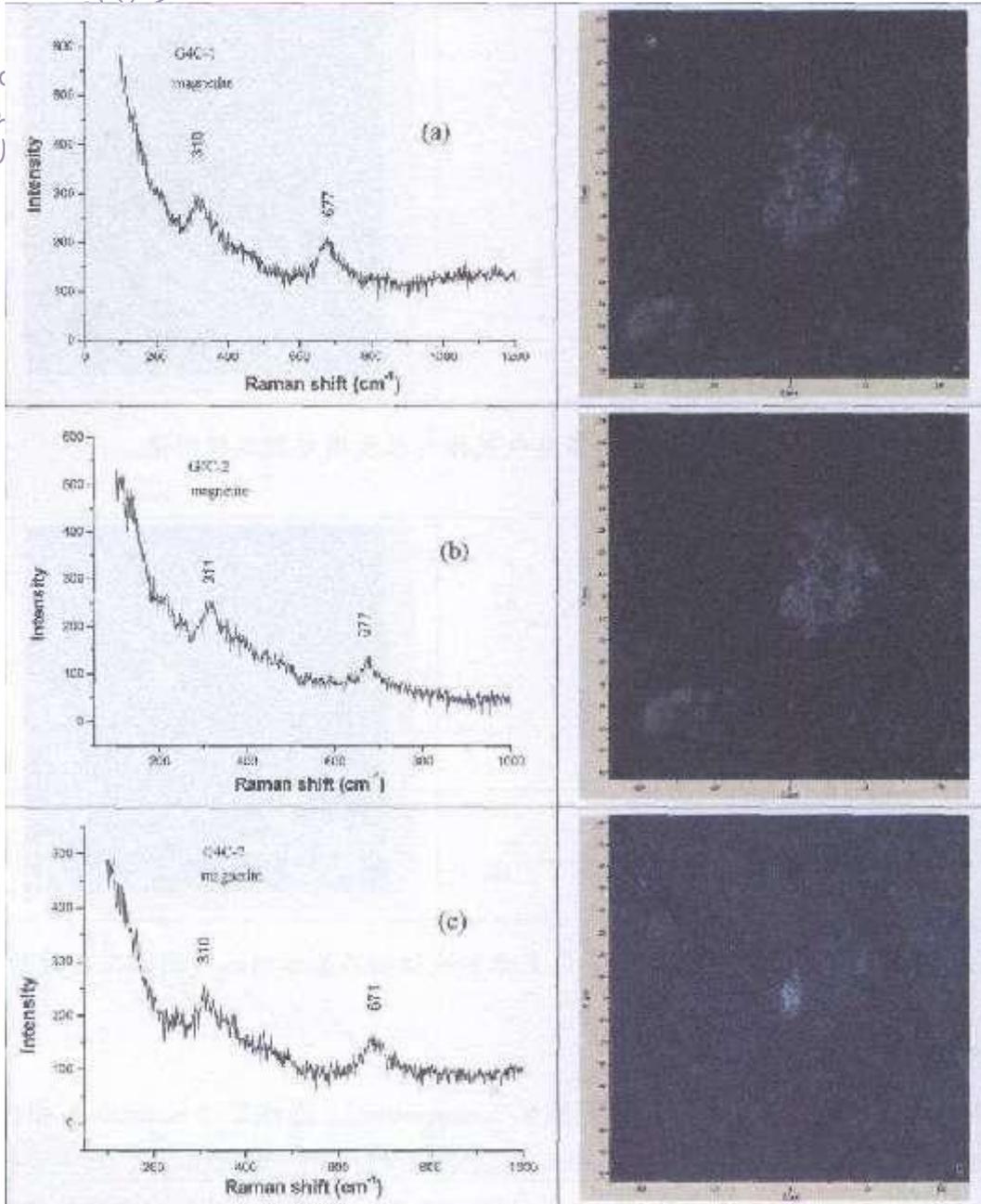


图 22 样品 G4C 中磁铁矿包裹体的拉曼图谱及显微图像

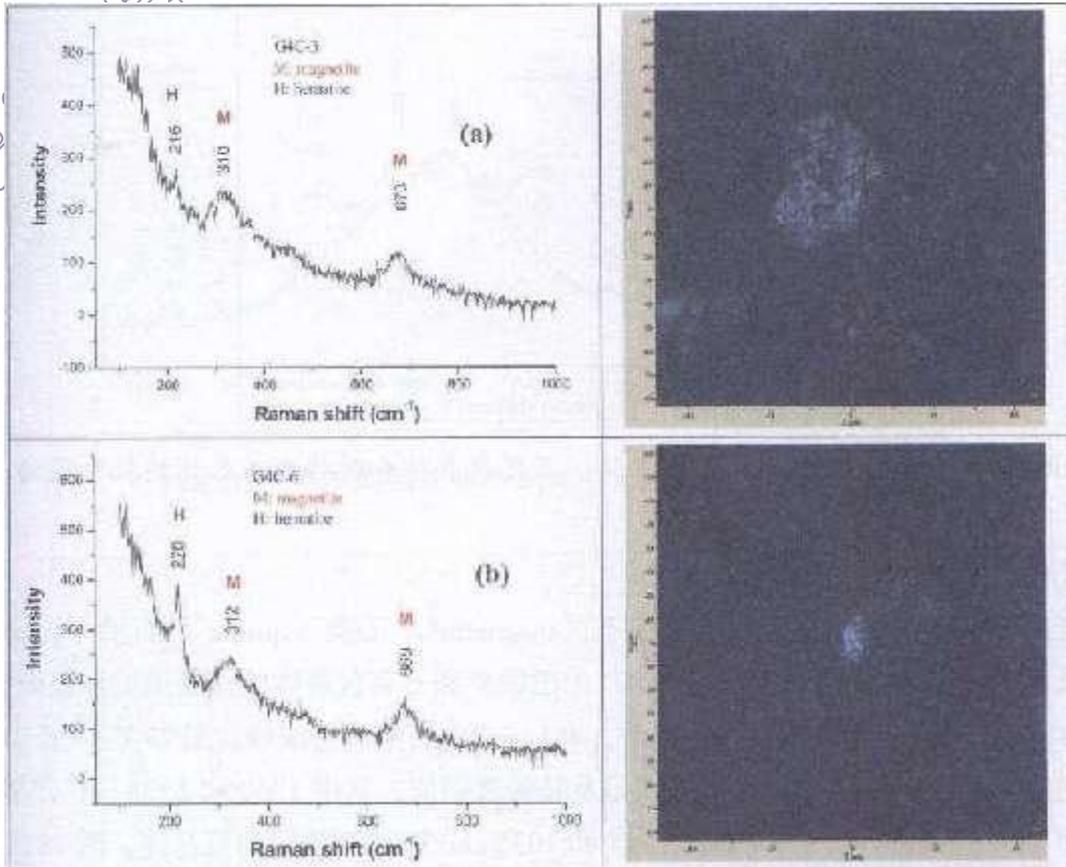


图 23 样品 G4C 中磁铁矿和赤铁矿包裹体的拉曼图谱及显微图像

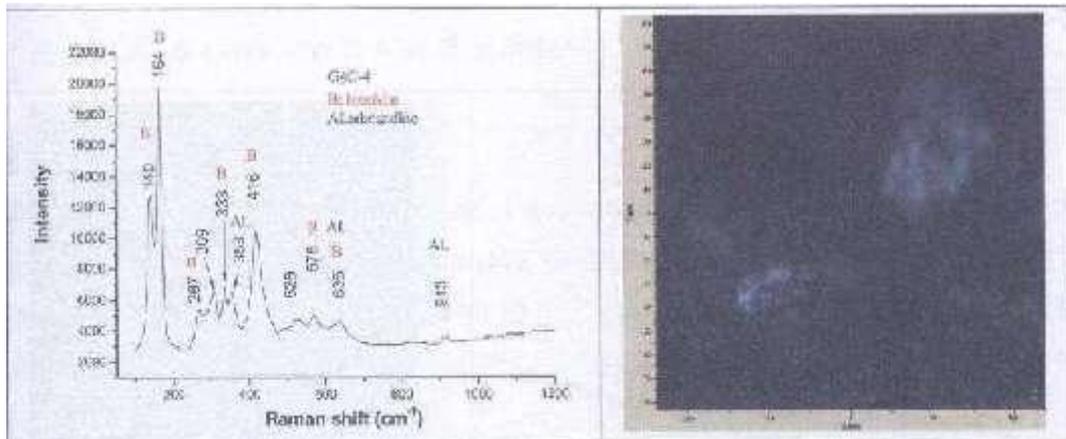


图 24 样品 G4C 中板钛矿包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及显微图像

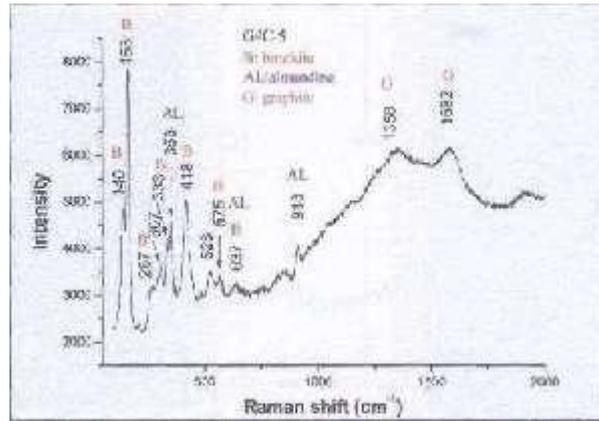


图 25 样品 G4C 中板钛矿包裹体、石墨包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱

### ⑦样品 G4D 中的包裹体组合

样品 G4D 中的包裹体种类有磁铁矿(magnetite)、石英(quartz)、石墨(graphite)和锐钛矿(anatase)。图 26 展示了 G4D 中磁铁矿和石英包裹体的拉曼图谱和显微照片，其中  $311\text{ cm}^{-1}$  和  $673\text{ cm}^{-1}$  归属于磁铁矿， $461\text{ cm}^{-1}$  为石英的特征峰。图 27 展示了 G4D 中石墨包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及其显微图像，其中  $1363$  和  $1593\text{ cm}^{-1}$  归属于石墨，而  $205$ 、 $339$ 、 $493$ 、 $551$ 、 $853$ 、 $914$  和  $1035\text{ cm}^{-1}$  归属于铁铝榴石基体。图 28 展示了样品 G4D 中锐钛矿包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及其显微图像，其中  $135$ 、 $364$  和  $637\text{ cm}^{-1}$  与数据库中锐钛矿的特征峰相符，而  $339$ 、 $364$ 、 $494$ 、 $637$  和  $914\text{ cm}^{-1}$  为铁铝榴石基体的特征峰。

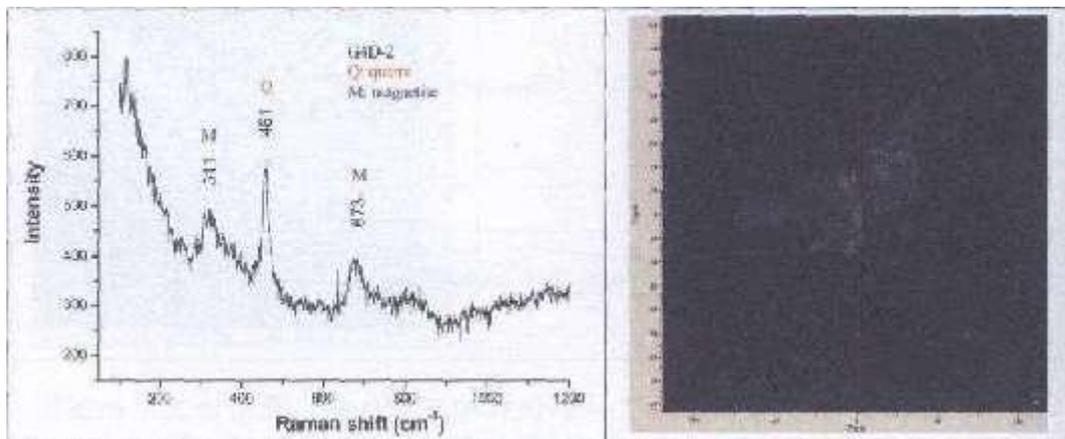


图 26 样品 G4D 中磁铁矿和石英包裹体的拉曼图谱及显微图像

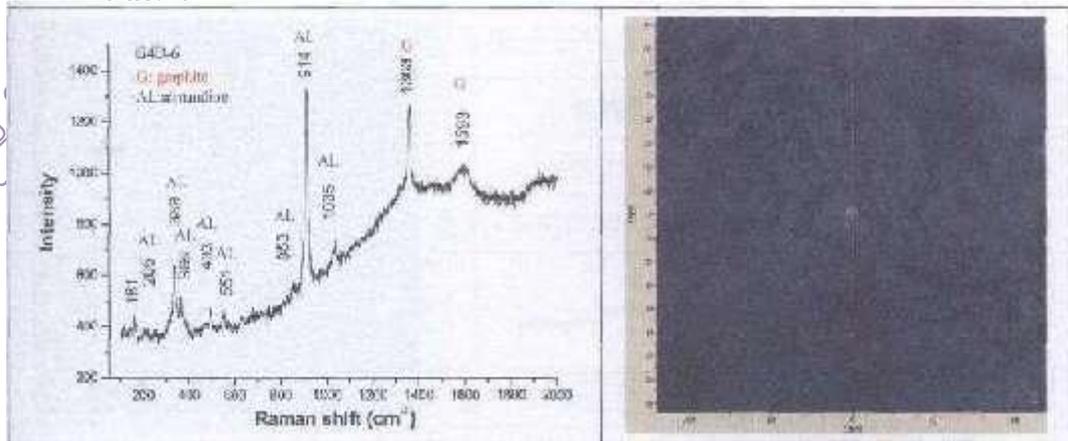


图 27 样品 G4D 中石墨包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及显微图像

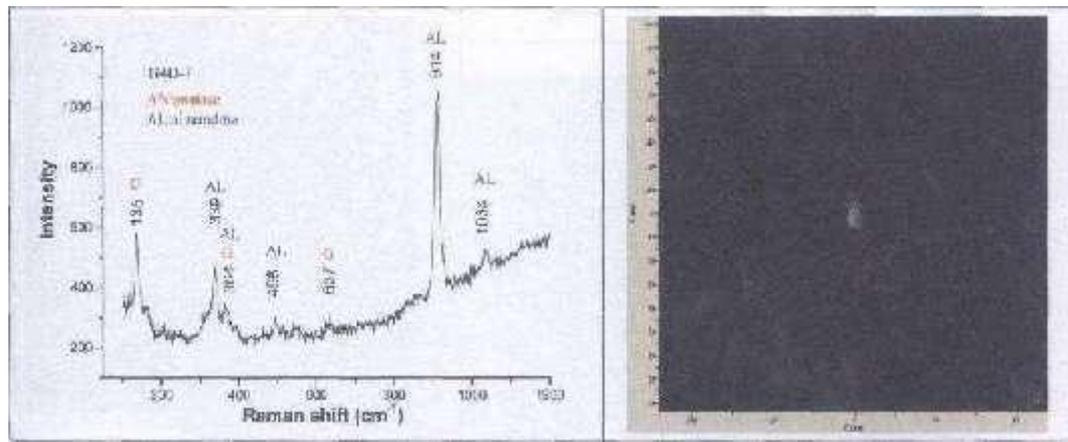


图 28 样品 G4D 中锐钛矿包裹体和铁铝榴石基体的拉曼图谱及显微图像

### ⑧样品 G4E 中的包裹体组合

样品 G4E 中的包裹体种类有磁铁矿 (magnetite)、石英 (quartz)、石墨 (graphite) 和锐钛矿 (anatase)。图 29 展示了样品 G4E 中磁铁矿包裹体的拉曼图谱及显微图像，主要拉曼峰在 310 和 659  $\text{cm}^{-1}$  附近。图 30 展示了 G4E 中磁铁矿、锐钛矿和石墨包裹体的拉曼图谱和显微照片，其中 309  $\text{cm}^{-1}$  和 678  $\text{cm}^{-1}$  归属于磁铁矿，141  $\text{cm}^{-1}$  为锐钛矿的特征峰，1341 和 1570  $\text{cm}^{-1}$  归属于石墨。

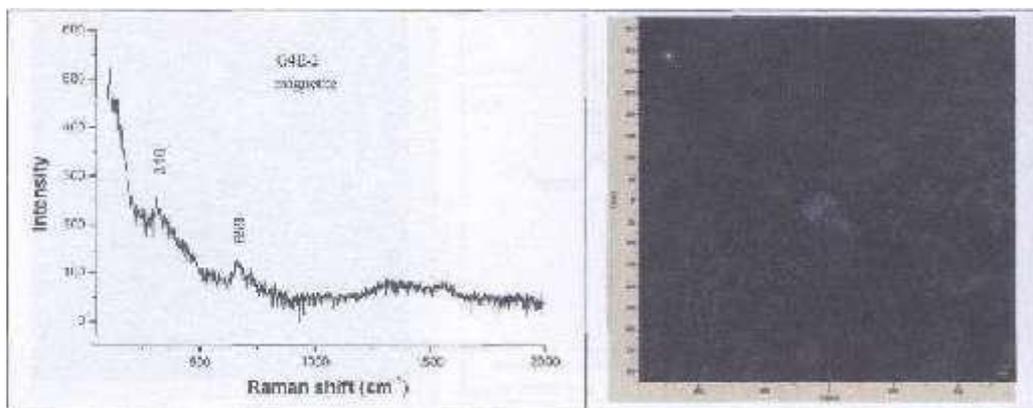


图 29 样品 G4E 中磁铁矿的拉曼图谱及显微图像

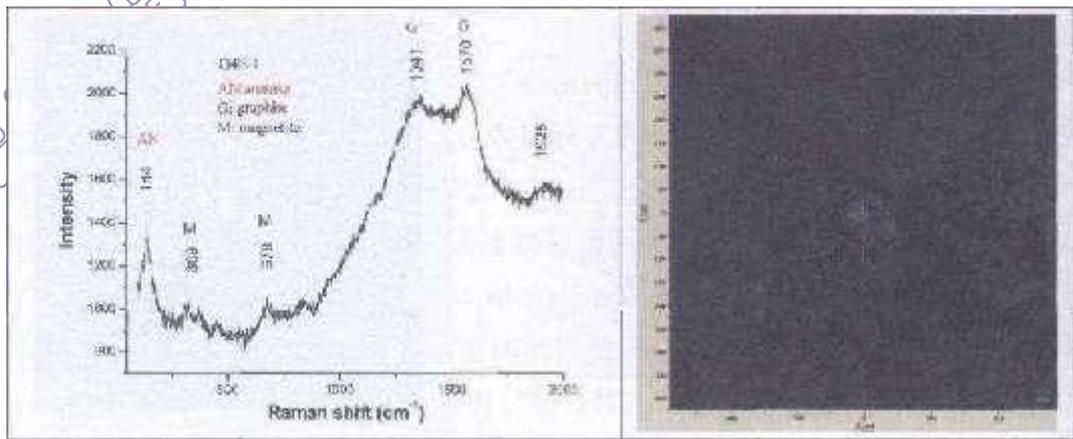


图 30 样品 G4E 中锐钛矿、石墨和磁铁矿包裹体的拉曼图谱及显微图像

通过以上分析可以看出，在合浦九只岭 M5 出土的石榴子石珠饰中，包裹体种类有石英、金红石、锐钛矿、板钛矿、赤铁矿、晶体石墨、石墨碳、磁铁矿、钛铁矿、磷灰石等包裹体，图 31 展示了 G4B 样品中部分包裹体的分布情况，每件样品检测到的包裹体组合见表 5。

表 5 九只岭 M5 石榴子石包裹体拉曼物相统计表

样品编号	包裹体物相组合
G1	磁铁矿+锐钛矿+石英
G2	磁铁矿+赤铁矿+磷灰石+石墨+石英+钛铁矿
G3	磁铁矿
G4A	石墨
G4B	金红石+钛铁矿+石墨+石英+磁铁矿
G4C	磁铁矿+赤铁矿+板钛矿
G4D	石英+锐钛矿+石墨
G4E	磁铁矿+锐钛矿+石墨



图 31 样品 G4B 中包裹体的显微图像（赤铁矿、金红石、钛铁矿、石英）

## 参考文献:

- [1] Peter Francis, Jr. Asia's Maritime Bead Trade from: 300 BC to the Present, University of Hawai'i Press, Honolulu, 2002: 1-126.
- [2] 彭书琳. 合浦汉墓出土的佩饰品. 见: 吴传钧主编. 海上丝绸之路研究, 中国·北海合浦海上丝绸之路始发港理论研讨会论文集. 北京: 科学出版社, 2006: 196-207.
- [3] 广西壮族自治区文物工作队, 合浦县博物馆. 考古, 2003, 10: 57-77.
- [4] 陈武, 钱汉东. 石榴石族宝石矿物的产状和成因. 宝石和宝石学杂志, 2000, 2(4): 33-37.
- [5] 吴菲, 张晓超, 朱仲良. 石榴石金属离子含量与拉曼位移的定量关系研究. 光散射学报, 2015, 27(4): 350-354.
- [6] Danilo Bersani, Sergio Ando, Pietro Vignola, et al. Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2009, 73(3): 484-491.
- [7] B. A. Kolesov, C. A. Geiger. Raman scattering in silicate garnets: an investigation of their resonance intensities. Journal of Raman Spectroscopy, 1997, 28(9): 659-662.
- [8] A. M. Hofmeister, A. Chopelas. Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets. Physics and Chemistry of Minerals, 1991, 17(6): 503-526.