

第四章 石质珠饰科学研究

第一节 绿柱石、石榴子石珠饰

一、合浦汉墓出土宝石和半宝石珠饰的原位无损分析

(一) 便携式分析技术方法

文物是人类社会活动中遗留下来的具有历史、艺术和科学价值的遗物和遗迹，研究各类文物可以获取不同时期人类的社会活动、社会关系、意识形态、利用自然、改造自然以及当时生态环境的状况。因其珍贵性，不允许或不适合常规取样分析和轻易搬运，这些不利因素长期制约着对文物的科学研究进程，因此无损和原位无损分析显得尤为重要。显微拉曼光谱技术具有快捷、准确、高灵敏度、空间和光谱分辨率高和所需样品少、样品无需特殊制备，甚至是非接触无损探测等优势，近年来，显微拉曼光谱广泛应用于科技考古领域^[1,2]，尤其是在古代文物如油画、壁画、陶器和瓦片中的颜料^[3-5]、瓷器^[6]、青铜器^[7]、玻璃^[8]、珠宝^[9]以及玉器^[10,11]的分析和研究中。便携式微型拉曼光谱仪虽然在空间分辨率和光谱分辨率方面逊于常规拉曼光谱仪，但它具有更高的灵活性，比较适合石质文物和古代玻璃器等文物的原位无损分析。

绿柱石、天河石、青金石、红宝石、玻璃和琥珀等珠饰在古代世界各国都非常流行，也是古代东西方经济贸易和文化交流的一类重要物证^[14,15]。过去几十年间，中国南方如广西合浦^[16]和广东广州^[17]等地出土了数千颗色彩瑰丽、晶莹剔透、透明或半透明的宝石珠^[16,17]。这些色彩绚烂的宝石珠饰引起了考古学家的广泛关注，截至目前，仅仅根据类型学和外观对这些珠饰进行了分类。事实上，许多矿物具有相似的硬度、颜色和透明度，单凭肉眼来很容易混淆。由于缺乏科技分析和缺少制作这些珠饰原料的矿物学知识，这些珠饰的来源目前尚不清楚。无损分析技术如拉曼光谱和X射线荧光光谱是解决这一问题的一个比较合适的途径。

利用便携式拉曼光谱仪和便携式X射线荧光光谱仪对广西合浦汉墓出土的一些宝石、半宝石珠饰进行原位无损科技分析，通过典型的拉曼振动峰成功鉴别了这些珠饰的矿物种类，这些珠饰中绿柱石和铁铝榴石约占57%。

(1) 微型便携式拉曼光谱仪 (MiniRam potable 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300mW)，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位模数转换仪，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5~10秒，光谱分辨率为 10cm^{-1} 。为了提高信噪比和降低积分时间，将激光输出功率在10%到100%

之间进行调整。

(2) 便携式能量色散型 X 射线荧光分析仪 (portable energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer, pXRF)

采用的是中国科学院上海光学精密机械研究所科技考古中心的 OURSTEX 100FA 便携式能量色散型 X 射线荧光光谱仪。本台谱仪的靶材为钯元素 (Pd), X 射线管的激发电压为 40kV 或 15kV, 电流为 0.5 或 1.0mA, 最大功率为 50W, X 射线焦斑直径约为 2.5mm。谱仪主要由四个部分族成, 分别是测量部、X 射线源高压单元、样品腔和数据处理单元 (PC) 族成。X 射线高压单元主要是用来产生 X 射线源所需的高压, 数据处理单元主要包括控制仪器运转的控制软件及进行定性、定量分析软件。使用的 X 射线荧光探测器为专门针对于轻元素探测的 SDD 探测器, 能谱分辨率为 145 eV。为了减少大气对于轻元素特征谱线的吸收, 本台谱仪配备了真空泵, 最低气压为 400~600 Pa^[18]。

(二) 分析样品简介

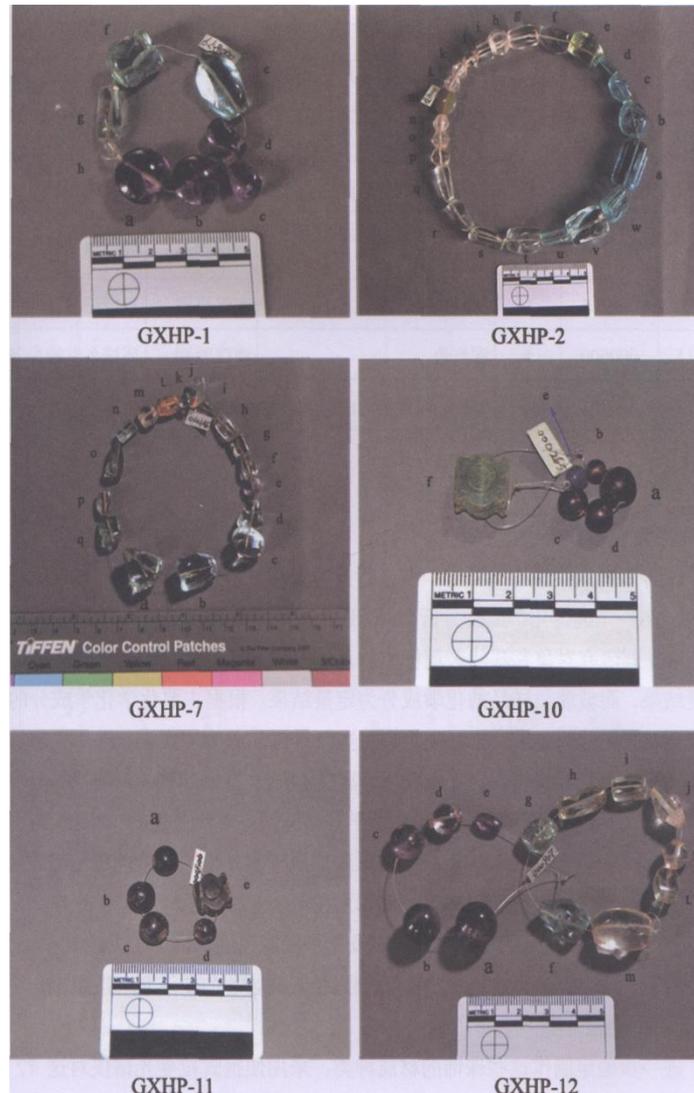


图 4.1 合浦汉墓出土汉代珠饰照片

所分析的珠饰有共有 6 串，总计 72 颗，颜色多样（见图 4.1 和表 4.1），大多呈透明或半透明状。其中，70 件样品是光滑的珠饰，另有 2 件方形的胜形器。均出土于广西合浦汉墓（206 BC~220 AD），现藏于合浦汉代文化博物馆。合浦是古代海上丝绸之路上的一个重要港口，据调查，合浦地区分布有 1200 余座汉墓，目前已经发掘的汉墓约 400 座。出土的器物主要有玉石器、玻璃器、青铜器、陶器、琥珀、金器和银器等。

表 4.1 合浦汉代文化博物馆提供广西省合浦县汉墓出土珠饰样品简况

实验编号	样品编号	数量	颜色	年代	出土地点
GXHP-1	000879	8	无色、淡蓝色、紫色	东汉早期	黄泥岗 M1
GXHP-2	000879	23	白色、黄色、淡蓝色、无色	东汉早期	黄泥岗 M1
GXHP-7	000145	17	黄色、无色、淡蓝色、白色、紫色、淡黄色	西汉晚期	廉州镇北插江盐堆 M1
GXHP-10	000265	6	深红色	东汉早期	机械厂 M1
GXHP-11	000600	5	深红色	西汉晚期	环城乡红岭头 M1
GXHP-12	000907	13	紫色、浅蓝色、白色、无色	汉	凸鬼岭汽齿厂 M17

（三）分析结果与讨论

（1）主要化学成分组成特点

为了初步了解这些珠饰的种类，在进行拉曼光谱分析之前，选取了 17 件代表性的样品采用 pXRF 先进行化学成分分析。pXRF 定量分析采用的是现代钠钙和钾硅酸盐玻璃标样，考虑到研究对象和现代玻璃标样的基体差异，所得到的矿物类样品的化学成分为半定量结果，而玻璃类样品的化学成分为定量结果。根据主要化学成分定性分析和半定量分析结果（见图 4.2 和表 4.2），可将这 17 件样品分为 4 大类，每一类都具有很大的相似性。它们分别具有富铝硅（Al-Si）、富硅（Si）、富铝硅铁（Al-Si-Fe）和富铝硅钾（Al-Si-K）的特点。其中，9 颗珠饰属于富铝硅型，如浅蓝色的 GXHP-2a、淡黄色的 GXHP-2e 和淡蓝绿色的 GXHP-7b；3 颗珠饰属于富硅型，如紫色珠 GXHP-1b 和无色珠 GXHP-2g；2 颗珠饰（GXHP-10a 和 GXHP-10c）属于铝硅铁型；此外，有 2 件方形的胜形器（GXHP-10f 和 GXHP-11e）以及 1 颗深蓝色的珠饰（GXHP-10e）含有较高的硅、钾和铝。图 4.2 展示了 9 件具有代表性的这 4 类珠饰的 pXRF 定性图谱。

（2）矿物物相种类

为了进一步确定制作这些珠饰的材质种类，采用便携式拉曼光谱仪对这 72 件珠饰一一进行了无损分析。富铝硅、富硅和富铝硅铁型样品的典型拉曼图谱分别示于图 4.3、图 4.4 和图 4.5。这些样品的拉曼特征峰的详细信息列分别见表 4.3、4.4 和 4.5。结合以往古代器物的 pXRF 定量分析结果，可以确定这些珠饰中有 69 颗是由绿柱石 [beryl, $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$]、石英 (quartz, SiO_2) 以及铁铝榴石 [almandine, $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$] 这 3 种宝石

制作。

另外，对3件富铝硅钾的样品（GXHP-10e，GXHP-10f和GXHP-11e）而言，未检测出明显的拉曼特征峰。定量分析结果显示，它们含有6.12%~13.07%的 Al_2O_3 、78.92%~84.50%的 SiO_2 和3.11%~4.94%的 K_2O 以及1.03%~1.37%的 Na_2O ，并含有的317ppm~379ppm的微量元素铷(Rb)。结合以往有关合浦出土的钾硅酸盐体系玻璃(K_2O-SiO_2 ，简称钾玻璃)研究结^[18-19]，认为这3件珠饰属于钾玻璃。由于表面风化的影响导致样品中的 K_2O 含量相对较低，而 Al_2O_3 和 SiO_2 的含量相对较高。

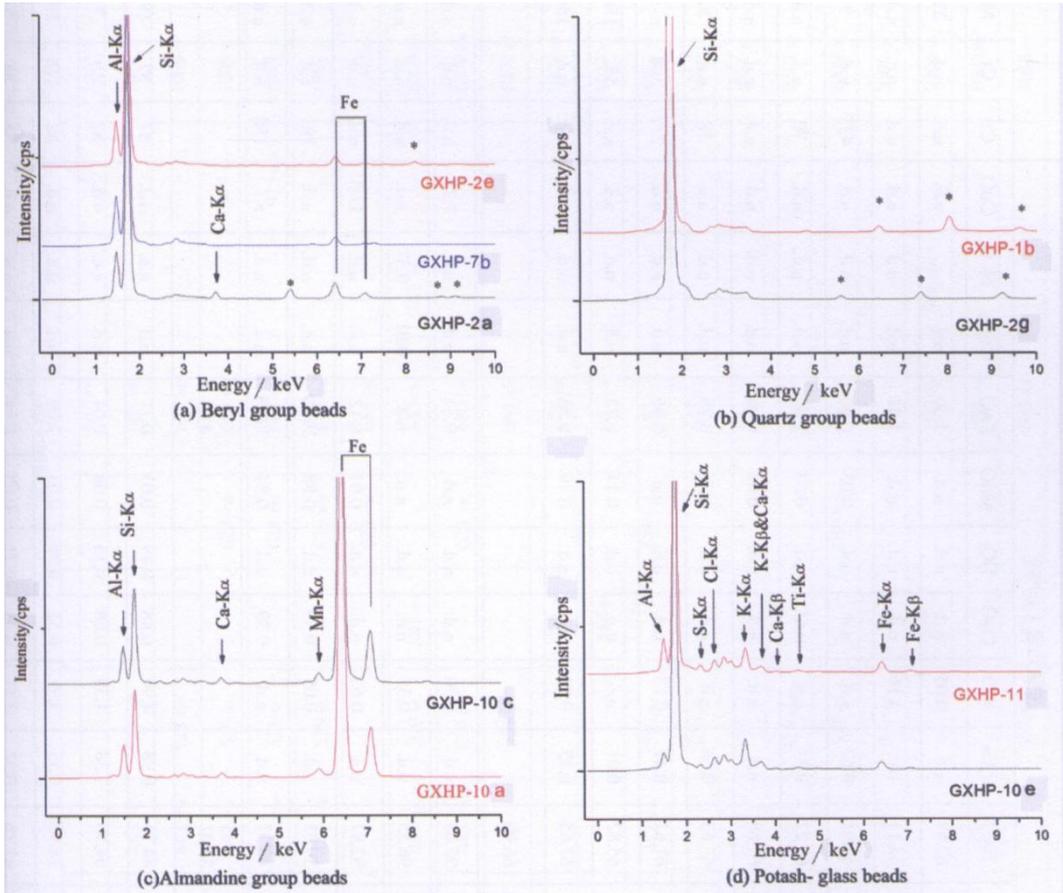


图 4.2 合浦汉墓出土珠饰的 pXRF 主量元素定性图谱
(a: 绿柱石珠, b: 石英珠, c: 铁铝榴石珠, 钾硅酸盐玻璃珠)

表 4.2 合浦汉墓出土珠饰的 pXRF 化学成分半定量和定量分析结果

类别	样品	颜色	主量元素 (wt%)													微量元素 (ppm)									
			Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	Cr ₂ O ₃	NiO	CuO	Cu	Cr	Ni	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb		
绿柱石	GXHP-1-e	浅蓝色	0.72	1.39	18.96	62.58	n. d.	0.05	n. d.	n. d.	n. d.	1.00	n. d.		n. d.	n. d.	n. d.	23	666	115	n. d.	n. d.	N. d.		
	GXHP-1-f	浅蓝色	0.86	0.83	19.73	64.11	n. d.	3.16	n. d.	n. d.	n. d.	1.34	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	297	120	n. d.	n. d.	n. d.			
	GXHP-1-g	淡黄色	1.09	0.52	18.93	60.91	0.67	n. d.	n. d.	n. d.	0.03	0.90	n. d.	n. d.	n. d.	435	n. d.	5	344	199	n. d.	n. d.	n. d.		
	GXHP-2-a	浅蓝色	0.66	0.85	19.58	65.22	0.31	n. d.	0.61	n. d.	0.03	1.60	n. d.	n. d.	n. d.	70	n. d.	n. d.	420	127	n. d.	n. d.	n. d.		
	GXHP-2-e	淡黄色	1.01	0.83	19.48	62.68	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.02	0.86	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	279	127	n. d.	n. d.	n. d.		
	GXHP-2-v	淡黄色	0.78	0.81	21.38	67.63	0.66	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.78	n. d.	n. d.	n. d.	38	n. d.	20	193	226	n. d.	n. d.	n. d.		
	GXHP-7-a	淡蓝绿色	0.38	0.87	21.29	67.67	0.41	0.13	n. d.	n. d.	n. d.	0.86	n. d.	n. d.	n. d.	277	308	n. d.	2951	152	n. d.	n. d.	n. d.		
	GXHP-7-h	淡蓝绿色	0.88	0.69	20.50	65.82	0.01	n. d.	n. d.	n. d.	0.14	0.72	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	552	186	295	210	n. d.	n. d.	n. d.		
	GXHP-7-d	浅蓝色	0.79	0.89	21.55	67.65	0.25	0.04	n. d.	n. d.	0.10	0.56	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	186	552	210	n. d.	n. d.	n. d.		
	绿柱石, Beryl [Be ₃ Al ₂ (SiO ₃) ₆]			BeO14.10		19.00	66.90																		
石英	GXHP-1-b	紫色	0.91	0.52	1.63	95.03	n. d.	0.30	n. d.	n. d.	n. d.	0.34	n. d.	n. d.	1.27	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.		
	GXHP-2-g	无色透明	1.01	0.50	1.22	96.55	n. d.	0.35	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.01	0.37	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.		
	GXHP-11-b	紫色	1.33	0.31	3.63	92.87	n. d.	0.63	n. d.	n. d.	0.03	0.12	n. d.	n. d.	1.08	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.		
铁铝榴石	GXHP-10-a	深红色	0.84	2.76	15.45	39.93	n. d.	0.05	0.59	n. d.	0.88	39.49	n. d.	n. d.	n. d.	191	n. d.	40	67						
	GXHP-10-e	深红色	0.78	3.13	14.87	40.31	n. d.	n. d.	0.39	n. d.	0.84	39.68	n. d.	n. d.	n. d.	150	n. d.	34	96						
	铁铝榴石, Almandine [Fe ²⁺ ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃]					20.48	36.21						43.3												
钾玻璃	GXHP-10e	蓝色	1.37	0.65	6.12	84.13	0.98	4.94	0.88	0.19	0.03	0.71	n. d.	n. d.	n. d.	57	87	19	48	379	9	Ba	Pb		
	GXHP-10f	绿色	1.05	0.66	6.51	84.50	1.38	4.39	0.68	0.15	0.04	0.64	n. d.	n. d.	n. d.	52	101	7	87	331	4	39	20		
	GXHP-11e	深紫色	1.13	0.61	13.07	78.92	0.55	3.91	0.52	0.26	0.03	1.00	n. d.	n. d.	n. d.	82	116	13	49	317	n. d.	44	41		
	GXHP-11e	深紫色	1.03	0.62	11.32	81.76	0.52	3.11	0.45	0.21	0.03	0.94	n. d.	n. d.	n. d.	58	88	5	6	297	n. d.	40	34		

n. d. : 未检出 (not determined); 表中的氧化铁为全铁(FeO+Fe₂O₃), 以 FeO 的形式列出。

表 4.3 绿柱石族宝石珠饰的主要拉曼特征峰及 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 ⁻¹)											种类	
CXHP-1e	浅蓝色	320m*	396s					683vs			1014w	1067vs		海蓝宝石
GXHP-1f	浅蓝色	320m	392s	453vw	523vw			683vs			1014w	1067vs		
GXHP-1g	浅黄色	320m	396s	443vw	523vw			683vs			1009w	1067vs	1238vw	Heliodor
GXHP-2a	淡蓝色	320m	392s	447vw	529w		623vw	683vs		915vw	1009w	1067vs		海蓝宝石
CXHP-2b	淡蓝色	320s	392s	447vw	529w		623vw	683vs		915vw	1009w	1067vs		
GXHP-2c	淡蓝色	320s	392s	447vw	529w		623vw	683vs			1009w	1067vs		
GXHP-2d	淡蓝色	320s	92s				623vw	683vs			1009w	1067vs		金绿宝石
GXHP-2e	淡黄色	320s	396s	447vw	529w	581vw		683vs	772vw		1009w	1067vs	1241vw	
GXHP-2e (第二次)	淡黄色	327s	396w	447vw	529vw		623vw	683vs			1009m	1067s		
GXHP-2f	无色	327s	396w		529w			683vs			1009m	1067vs	1237vw	透绿宝石
GXHP-2q	无色	320s	396w			578w		686vs			1006m	1067vs		
GXHP-2q (第二次)	无色	320s	396w			584w		683vs			1013w	1067m	1240w	
GXHP-2r	无色	320s	396s	447vw	526w		623vw	683vs			1012w	1067m		
GXHP-2r (第二次)	无色	320m	396s		529w			683vs			1014w	1067m		
GXHP-2s	无色	320s	396w	443vw	526w			683vs			1014m	1067vs		
GXHP-2t	无色	320s	396vw	447vw	526vw			683vs			1012m	1067s		海蓝宝石
GXHP-2u	浅蓝色	320s	392s		523w		623vw	683vs			1009m	1067vs		
GXHP-2v	浅黄色	320m	396s	447vw	526w		623vw	683vs			1009m	1067vs		金绿宝石
GXHP-7ce	浅蓝色	320m	396s			581w		683vs	766vw		1006m	1067m	1241m	海蓝宝石
GXHP-2w	浅蓝色	320s	396s	447vw				683vs			1006m	1067vs		
GXHP-7a	浅蓝绿色	320m	396m		527vw	581vw		683vs			1012w	1070s		
GXHP-7a (第二次)	浅蓝绿色	320s	392s	443vw	526w		620vw	683vs	769vw			1067vs		
GXHP-7b	浅蓝绿色	320m	396s		526w			683vs	769vw		1009m	1064m	1238w	
GXHP-7b (第二次)	浅蓝绿色	317m	396s			581vw		683vs	769vw		1006m	1067m	1241w	Aquamarine
GXHP-7d	浅蓝色	320s	396s	447vw		581w	617vw	683vs			1012m	1070vs		海蓝宝石

样品编号	色泽	拉曼峰 (cm ⁻¹)											种类	
		320s	392w	447vw		581vw		683vs	766vw		1012m	1067vs		1241vw
GXHP-7f	无色	320m	396s		533w	581vw		683vs	769vW		1006w	1067s	1243w	透绿宝
GXHP-7g	无色	320m	396m		526vw	581vw		683vs	766vw		1009m	1064s	1238vw	
GXHP-7h	无色	320	396	447vw	529w	581vw		683vs			1014m	1067vs		
GXHP-7i	无色	320s	396s		523vw	581vw		683vs			1009m	1067vs		
GXHP-7j	浅蓝色	320s	392s		526vw		623vw	683vs			1014w	1067vs		
GXHP-7k	浅蓝绿色	320s	392s		526vw			683vs			1009m	1067vs		
GXHP-7l	浅黄色	327m	392m		529vw			683vs			1012m	1067s		透绿宝石
GXHP-7m	浅蓝绿色	327m	392m	447vw	526vw			683vs	769vw		1006m	1067s		金绿宝石
GXHP-12f	浅蓝色	320m	392s		526vw			683vs			1006w	1067vs		海蓝宝石
GXHP-12g	浅蓝色	320m	396s			581vw		683vs			1006w	1067vs		
GXHP-12g(第二次)	浅蓝色	320m	392s			584vw		683vs	769vw		995w	1064w	1238w	
GXHP-12g(第三次)	浅蓝色	320m	396s			581vw		683vs			1003w	1067w	1241vw	
GXHP-12h	无色	320s	396m	447vw	526w		623vw	683vs	769vw		1009s	1067vs	1241vw	透绿宝石
GXHP-12i	无色	320s	396m	443vw	529w			683vs			1012s	1067vs		
GXHP-12j	无色	320m	392s	447vw	529w		620vw	683vs			1009w	1067vs		
Beryl, RRUFFID=R050065		325m	400m	446vw	526vw		621vw	687vs			1010w	1068s		绿柱石
Beryl, RRUFFID=R050121		325s	398m	451vw	531vw		625vw	687vs			1017w	1071vs		
Beryl, RRUFFID=R050120		326m	401m	447vw	537vw			687vs		921vw	1009w	1068s		
Assignment [20, 21]	v _{satellite} ring/ E _{2g} +A _g overlap	v _{satellite} ring/ A _g +E _{2g} overlap	E _{2g}	v (Al-O), sym. Ring def/E _{1g}	E _{2g}	Ag	v (Be-O), sym. ring def./E _{1g}	v (Be-O) / E _{1g} +E _{2g} overlap	E _{2g} +E _{1g}	v (Si-O) ring/E _{1g}	v (Si-O) ring/A _g	CO ₂ Fermi doublet		

s, strong, 强; m, medium, 中等; w, weak, 弱; v, very, 非常。下同。

表 4.4 石英族宝石珠饰的主要拉曼特征峰及 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^{-1})									种类
		203s	260vw	355w	396vw	463vs	689vw	802vw		1159vw	
GXHP-1a	紫色	203s	260vw	355w	396vw	463vs	689vw	802vw		1159vw	紫水晶
GXHP-1h	紫色	203s	264vw	355w	392vw	463vs		805vw		1157vw	
GXHP-1c	紫色	207s	260vw	355w	399vw	463vs		805vw		1154vw	
GXHP-1d	紫色	203s	260vw	355w	403vw	463vs		805vw		1157vw	
GXHP-2q	无色	203s	260vw	355vw	396vw	463vs	693vw	799vw		1157vw	水晶
GXHP-2h	无色	203s		352w	392m	463vs	695vw			1159vw	
GXHP-2i	无色	203s	260vw	355vw	399vw	463vs		802vw		1159vw	
GXHP-2j	无色	203s	264vw	355vw		463vs		805vw	1081vw	1157vw	
GXHP-2k	无色	203s		355vw	392m	463vs		796vw		1159vw	
GXHP-2l	无色	203s	264vw	355vw		463vs		805vw	1081vw	1157vw	
GXHP-2m	黄色	203s	260vw	351vw	392vw	463vs		805vw		1157vw	玉髓
GXHP-7e	淡紫色	203s	264vw	355w	392vw	463vs		805vw		1159vw	紫水晶
GXHP-7l	黄色	203s	260vw	355w	396vw	463vs	695vw	802vw	1081vw	1160vw	黄水晶
GXHP-7m	无色	203s	264vw	355vw	399vw	463vs	692vw	802vw		1160vw	水晶
GXHP-11a	紫色	203s	264vw	355vw	399vw	463vs		802vw		1160vw	紫水晶
GXHP-11b	紫色	203s	260vw	355vw	392vw	463vs		805vw			
GXHP-11e	紫色	203s	260vw	351vw	392vw	463vs					
GXHP-12d	紫色	203s	260vw	355vw	392vw	463vs	692vw	805vw	1081vw	1157vw	紫水晶
GXHP-12j	无色	203s	260vw	351vw	396vw	463vs	695vw	805vw	1081vw	1157vw	水晶
GXHP-12k	无色	203s	260vw	355vw	396vw	463vs	692vw	793vw	1081vw	1159vw	
GXHP-12m	无色	203s	260vw	355w		463vs	692vw	805vw	1081vw	1157vw	
Quartz, RRUFFID=X080015		206s	265vw	356w	394vw	465vs	697vw	809vw	1083vw	1161vw	石英
Assignment [25]		T (Si-O-Si)		v (O-Si-O)			v (Si-O)				

表 4.5 石榴子石族宝石珠饰的主要拉曼特征峰及 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 ⁻¹)							
GXHP-10a	深红色	344s	369w	500w	522vw		861vw	915vs	1037vw
GXHP-10b	深红色	344s	368m	496w		552w	862vw	915vs	1037vw
GXHP-10e	深红色	344s	372w	496w		549vw		915vs	1037vw
GXHP-10d	深红色	341s	372w	496w		552w		915vs	1034vw
GXHP-11d	深红色	344vw						920s	
Almandine, RRUFFID=100046		347s	371w	501w		556w	862vw	916vs	1041w
Assignment [28, 29]		R(SiO ₄) tetrahedron		v 4 (O-Si-O) Asymmetric bending vibrations.		v 2 (O-Si-O) Symmetric bending vibrations		v 3 (Si-O) Symmetric, stretching vibrations	v 3 (O-Si-O) Asymmetric stretching

①绿柱石族宝石珠饰的拉曼峰

表 4.3 列举了 35 颗绿柱石族珠饰的典型拉曼散射峰, 该类珠饰的拉曼特征峰在 $317\sim 327$ 、 $392\sim 396$ 、 $523\sim 529$ 、 $683\sim 687$ 、 $766\sim 772$ 、 $1006\sim 1014$ 和 $1064\sim 1067\text{cm}^{-1}$ 。如图 4.3 所示无色透明的珠饰 GXHP-2r、浅蓝色珠饰 GXHP-2a 和淡黄色珠饰 GXHP-2e, 与 RRUFF 数据库中的绿柱石标样的拉曼图谱非常相似 (见图 4.3d)。其中, 强峰主要在 683cm^{-1} 或 1067cm^{-1} 附近。由于该便携式拉曼光谱仪的光谱分辨率为 10cm^{-1} , 相对较低, 因此所测得拉曼峰的位置存在一定的波动。实验所测的拉曼峰与 RRUFF 数据库中的绿柱石标样的拉曼峰误差在 $3\text{cm}^{-1}\sim 5\text{cm}^{-1}$ 。

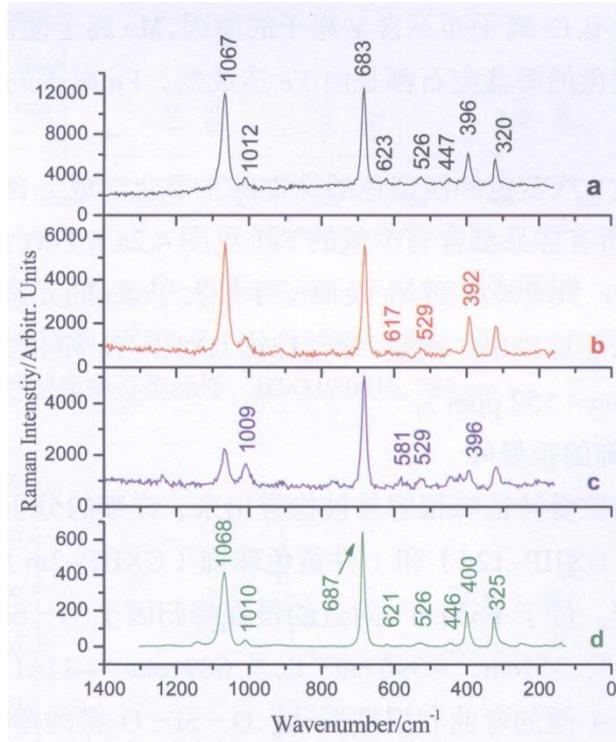


图 4.3 绿柱石族宝石珠饰的拉曼图谱

(a: 无色透明的透绿宝石珠饰 GXHP-2r, b: 浅蓝色的海蓝宝石珠饰 GXHP-2a, c: 淡黄色的金绿宝石珠饰 GXHP-2e, d: RRUFF 数据库中绿柱石标样, ID=R050065, 中国四川, 532nm。其中, 图 b 和图 c 中仅标出与图 a 的拉曼波数不同者, 相同者略去)

低频区的 $100\text{cm}^{-1}\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 的拉曼峰归属于 M-O 的振动 (M: metal, 指金属元素), 如与 Be-O 和 Al-O 振动有部分重叠的 Si-O 键的振动。Charoy 等人^[20]和 Kloprogge 等人^[21]将 $1006\text{cm}^{-1}\sim 1014\text{cm}^{-1}$ 和 $1064\text{cm}^{-1}\sim 1067\text{cm}^{-1}$ 区域的振动峰归属于 Si-O 键的振动, 将 617cm^{-1} 和 623cm^{-1} 之间的拉曼峰及其在 $317\text{cm}^{-1}\sim 327\text{cm}^{-1}$ 和 $392\text{cm}^{-1}\sim 396\text{cm}^{-1}$ 之间的拉曼附属峰归因于 Si-O 键的对称环变形振动, 将 $523\text{cm}^{-1}\sim 529\text{cm}^{-1}$ 的拉曼峰归因于 $\nu(\text{Al-O})$ 键的伸缩振动, 而 686cm^{-1} 和 $766\text{cm}^{-1}\sim 772\text{cm}^{-1}$ 区域的拉曼峰则归属于 $\nu(\text{Be-O})$ 键的伸缩振动。

绿柱石是一种六方晶系的环状铍-铝硅酸盐矿物, 其化学式为 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 。由于具有重要的经济价值和流行情趣, 拥有完美晶型绿柱石晶体相对稀少, 值得特别关注。纯净的绿柱石, 也叫透绿柱石 (goshenite), 无色透明。不过, 杂质能够给绿柱石带来鲜艳的颜色, 如绿色的祖母绿 (emerald)、蓝色的海蓝宝石 (aquamarine)、黄色的金绿柱石

(heliodor)、红色红绿柱石和粉红色的铯绿柱石(Morganite)^[22]。据 Mihalyuk 和 Lett^[23] 研究, 绿柱石族矿物中的铁(Fe)、铬(Cr), 钒(V)和锰(Mn)离子会产生多种色彩。祖母绿的绿色是由于含有 Cr 离子而不含 V 离子的原因, Mn 离子使得铯绿柱石呈粉红色, 而黄色的金绿柱石和蓝色的海蓝宝石都是由 Fe 造成的, Fe 离子的价态及不同比例而呈现出红色或蓝色^[23, 24]。

所分析的 9 件蓝色、浅蓝色和浅黄色的珠饰的主要化学成分含量范围比较接近。除主要元素 Si 和 Al 外, 所有样品都含有少量的 Fe (见图 4. 2a), FeO 含量为 0. 56%~1. 60% (见表 4. 2)。由于 pXRF 只能检测到 Na 及原子序号大于 Na 的元素, 因此绿柱石类珠饰中的铍(Be)的含量未能检测出。浅蓝-绿色珠饰 GXHP-7a 和 GXHP-7b 中含有一定量的微量元素 Cr (308ppm~552ppm)。

② 石英族宝石珠饰的拉曼峰

这些石英族珠饰的拉曼特征峰很容易被检查出来, 详细的分析结果见表 4. 4。图 4. 4 展示了 1 件紫色珠饰 (GXHP-12d) 和 1 件黄色珠饰 (GXHP-2m) 以及 RRUFF 数据库中石英标样的拉曼图谱。位于 463cm^{-1} 附近的最强峰归因于 O-Si-O 键的弯曲振动, 位于 203cm^{-1} ~ 265cm^{-1} 、 351cm^{-1} ~ 396cm^{-1} 以及 689cm^{-1} ~ 1161 之间中低强度的拉曼峰分别归属于 Si-O-Si 键的弯曲和摇摆振动、O-Si-O 键的弯曲和伸缩振动以及 Si-O 键的伸缩振动模式^[25]。

根据和结构可将石英分为显品质 and 隐晶质两大类, 显晶质石英包括紫水晶、黄水晶、水晶、玫瑰水晶、发晶和烟水晶, 而隐晶质水晶包括玛瑙、红玉髓、玉髓、绿玉髓和缟玛瑙等。一般而言, 紫色和黄色的石英与石英族矿物结构中的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 离子比例关系密切^[26, 27]。

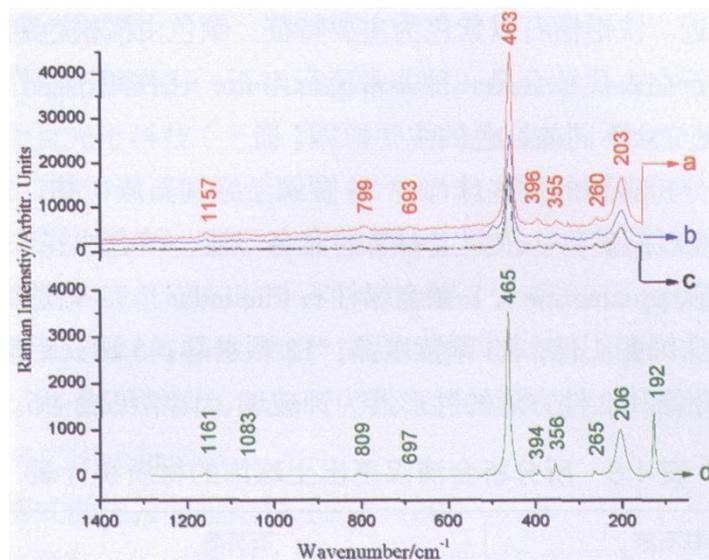


图 4. 4 石英族宝石珠饰的拉曼图谱

(a: 无色透明的水晶珠饰 GXHP-2g; b: 浅黄色的黄水晶珠饰 GXHP-2m; c: 紫色紫水晶珠饰 GXHP-1b; d: RRUFF 数据库中石英标样, ID=X080015, 780nm)

③ 铁铝榴石珠饰的拉曼峰

5 件铁铝榴石珠饰的拉曼分析结果列于表 4. 5, 图 4. 5 展示了样品 GXHP-10a 和 RRUFF

数据库中铁铝榴石标样的拉曼图谱。据 Hofmeister 等人^[28]和 Kolesov 等人^[29]研究, 在 915cm^{-1} 和 920cm^{-1} 之间的最强拉曼峰归因于 $\nu_3(\text{Si-O})$ 的对称伸缩振动, 在 341cm^{-1} 和 372cm^{-1} 之间的次强峰归属于 $R(\text{SiO}_4)$ 四面体的旋转振动, $549\text{cm}^{-1} \sim 552\text{cm}^{-1}$ 之间中等强度的拉曼峰是由 $\nu_2(\text{O-Si-O})$ 的对称弯曲振动引起的, 在 $1034\text{cm}^{-1} \sim 1041\text{cm}^{-1}$ 和 $496\text{cm}^{-1} \sim 500\text{cm}^{-1}$ 范围内弱的拉曼峰分别归因于 $\nu_3(\text{O-Si-O})$ 的反对称伸缩振动和 $\nu_4(\text{O-Si-O})$ 反对称弯曲振动。

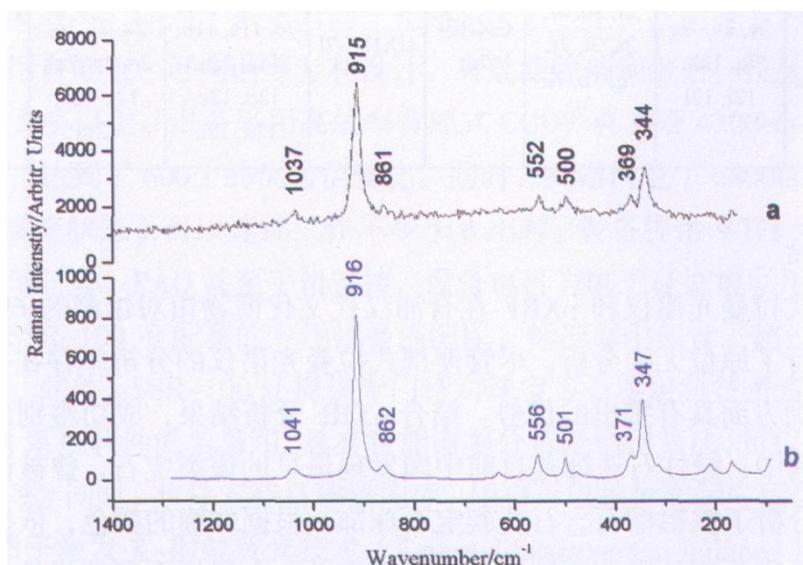


图 4.5 铁铝榴石宝石珠饰的拉曼图谱

(a: 深红色石榴子石珠饰 GXHP-10a; b: RRUFF 数据库中铁铝榴石标样, ID=X080015, 780nm)

铁铝榴石 [almandine, $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$] 是石榴子石 [grant, 化学通式为 $A^{2+}_3B^{3+}_2(\text{SiO}_4)_3$] 族矿物中最著名的一个亚类^[30]。利用 pXRF 分析了 5 件铁铝榴石珠饰中的 2 件 (GXHP-10a 和 GXHP-10c), 分析结果见图 4.2c 和表 4.2。这些珠饰的主要化学成分为含有 Al_2O_3 , SiO_2 和 Fe_2O_3 , 其含量与铁铝榴石其含量 [$\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$] 的理论化学成分比较接近。铁铝榴石以紫色为主要特征, 颜色由深褐色到深紫色变化。透明或半透明的铁铝榴石在古代社会是一种非常流行宝石, 往往用于制作多种造型的珠宝。 Fe^{2+} 是铁铝榴石呈现与众不同的红色的主要原因。

综上所述, 所分析珠饰的这些珠饰中 36 颗属于绿柱石族矿物, 28 颗属于石英族矿物, 5 颗属于铁铝榴石族矿物。依照宝石学的命名习惯, 结合这些珠饰的颜色, 又可细分为 16 颗海蓝宝石 (aquamarine), 8 颗金绿柱石 (heliodor), 12 颗透绿柱石 (goshenite); 玉髓珠饰和黄水晶珠饰各 1 件, 13 颗紫水晶, 12 颗水晶; 5 颗铁铝榴石 (almandine)。另外, 1 颗蓝色的珠饰和 2 件方形的胜形器为钾玻璃, 详情见表 4.6。

表 4.6 所分析合浦汉墓出土珠饰的材质统计表

材质	绿柱石族			石英族				铁铝榴石	钾玻璃
	海蓝宝石	金绿柱石	透绿柱石	玉髓	黄水晶	紫水晶	水晶		
数量	16	8	12	1	1	13	13	5	3
样品编号	GXHP-1e, 1f, 2a, 2b, 2c, 2d, 2u, 2w, 7a, 7b, 7c, 7d, 7k, 7n, 12f, 12g	GXHP-1g, 2e, 2v, 7o, 7q, 12h, 12i, 12l	GXHP-1h, 2f, 2q, 2r, 2s, 2t, 7f, 7g, 7h, 7i, 7j, 7p	GXHP-2m	GXHP-7l	GXHP-1a, 1b, 1c, 1d, 7e, 11a, 11b, 11c, 12a, 12b, 12c, 12d, 12e	GXHP-2g, 2h, 2i, 2j, 2k, 2l, 2n, 2o, 2p, 7m, 12j, 12k, 12m	GXHP-10a, 10b, 10c, 10d, 11d	GXHP-10e, 10f, 11e

(四) 小结

利用便携式拉曼光谱仪和 pXRF 在合浦汉代文化博物馆对馆藏的 69 颗合浦汉墓出土的宝石珠进行了原位无损分析。尽管便携式拉曼光谱仪的分辨率存在一定的局限，在宝石的快速识别方面具有突出的优势。结合 pXRF 分析结果，成功鉴别出制作这些珠饰的矿物原料。其中，绿柱石珠饰是目前中国发现最早的该类宝石，曾被误认为是多色水晶。此外，也分析了铁铝榴石、石英族宝石珠饰。根据珠饰的颜色，依据大众所熟悉的宝石学习习惯，将所分析的绿柱石珠饰分为海蓝宝石、金绿柱石和透绿柱石，将石英族珠饰分为水晶、紫水晶、黄水晶和玉髓。

二、合浦汉墓出土绿柱石和石榴子石珠饰科学分析

(一) 分析技术和样品

(1) 便携式拉曼光谱仪

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 10cm^{-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 4300cm^{-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。

(2) 外束质子激发 X-射线荧光技术 (External beam proton induced X-ray emission, PIXE)

PIXE 化学成分分析在复旦大学现代物理研究所加速器实验室进行的。设备为 NEC9SDH-2 串行加速器，采用外束 PIXE 分析技术。分析使用的质子束是由串行加速器提供 3.0MeV 左右的高能准质子束，真空与大气之间以 $7.5\ \mu\text{m}$ 的 Kapton 膜相隔；样品置于大气中，距离 Kapton 膜 10 mm，质子束穿过该 Kapton 膜和空气，到达样品表面的实际能量为 2.8 MeV，束斑直径为 1mm，束流为 0.01 nA。X 射线用 Si (Li) 探测器测量，系统对 Mn 的 $K\ \alpha$ (5.9 keV) 的能量分辨率 (full width half maximum, FWHM) 为 165 eV。根据测得的能谱，采用 GUPIX-96 程序进行解谱分析，测得样品中原子序数大于 11 ($Z \geq 11$) 的各元素的组成。实验采用标准样品作为参考。外束 PIXE 对 K 和 Ca 的分析灵敏度达 $2\ \mu\text{g/g}$ ，对高 Z 元素的分析灵敏度约 $20\ \mu\text{g/g}$ 。为了测得样品中 Na 的含量，样品在测量时用 He 气包围，以防止大气吸收损耗。常量元素实验统计误差在 5% 左右，次量和微量元素实验统计误差在 15% 左右。^[31]

(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 μA 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。

表 1 所分析绿柱石和石榴子石宝石珠饰样品目录

样品编号	藏品编号	名称	时代	出土时间及地点
HP-2	1929	紫色犬形饰	汉	合环凸鬼岭齿岭厂 M17
HP-3	0880	紫色小圆珠	新莽	合环黄泥岗 M1
HP-12	0205	系领形紫色串饰	汉	1997 年氮肥厂 M1
P-14		褐色小珠	东汉	合浦县九只岭 M5
000598	000598		新莽	1988 年 8 月 29 日合浦县环城镇红岭头 M3
000931	000931		西汉	1992 年 12 月 21 日合浦县环城镇凸鬼岭汽齿厂 M30A
000967	000967		西汉	1993 年 1 月 29 日合浦县环城镇凸鬼岭汽齿厂 M13
000875	000875		东汉早期	1990 年 6 月合浦县环城镇黄泥岗 M1
000536	000536		汉	1986 年 10 月 4 日合浦县第二麻纺厂南 M (土坑)
000972	000972		汉	1995 年 6 月 18 日合浦县环城镇凸鬼岭康宝饲料厂 M1
000911	000911		汉	1992 年 11 月 8 日合浦县环城镇凸鬼岭汽齿厂 M17
000733	000733		东汉晚期	1990 年 10 月 23 日合浦县环城镇五旗岭 M3
001019	001019		汉	1995 年 3 月 3 日合浦县环城镇北插江 M10
001024	001024		汉	1995 年 4 月 7 日合浦县环城镇北插江第二麻纺厂 M23
000206	000206		汉	1977 年 9 月 8 日合浦县氮肥厂 M1
000455	000455	白色串珠 (24 颗)	东汉晚期	1986 年 4 月 22 日风门岭 M10
000456-3	000456-3	鱼龙饰	东汉晚期	1986 年合浦风门岭 M10

(二) 拉曼光谱物相分析结果

(1) 绿柱石族宝石

该类宝石珠饰 2 件, 共计 31 颗, 典型拉曼图谱及样品照片见图 1 和图 2。由拉曼分析结果可知, 均属于绿柱石($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), 依据颜色, 按宝石学命名习惯, 除样品 000455-3 和 000455-20 为海蓝宝石外, 其余皆为透绿柱石。其主要拉曼特征峰在 $133\sim 140$ 、 $318\sim 323$ 、 $392\sim 402$ 、 $416\sim 421$ 、 $439\sim 446$ 、 $524\sim 530$ 、 $683\sim 684$ 、 $1003\sim 1013$ 和 $1063\sim 1067\text{cm}^{-1}$, 其中, 强峰在 683cm^{-1} 或 1064cm^{-1} 附近。由于该便携式拉曼光谱仪的光谱分辨率为 10cm^{-1} , 相对较低, 因此所测得拉曼峰的位置存在一定的波动。实验所测的拉曼峰与 RRUFF 数据库中的绿柱石标样的拉曼峰误差在 $3\sim 5\text{cm}^{-1}$ 。

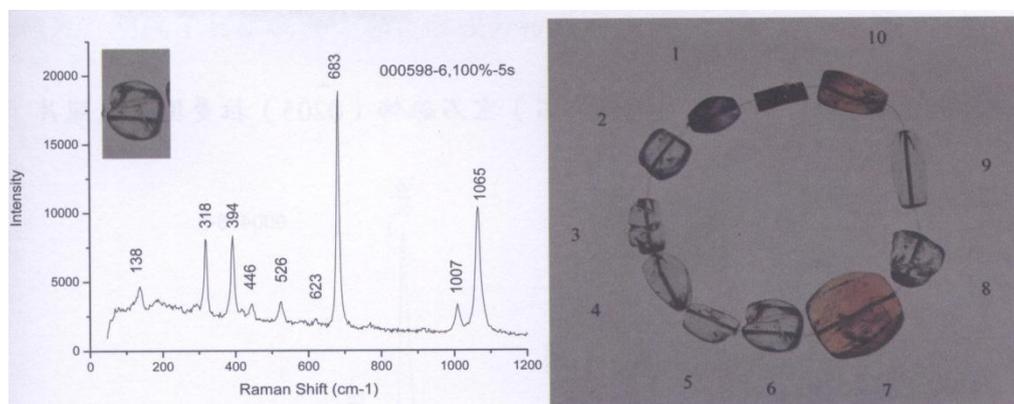


图 1 绿柱石族 (透绿柱石) 珠饰(000598)的典型拉曼图谱及照片
(其中编号 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 为透绿柱石)

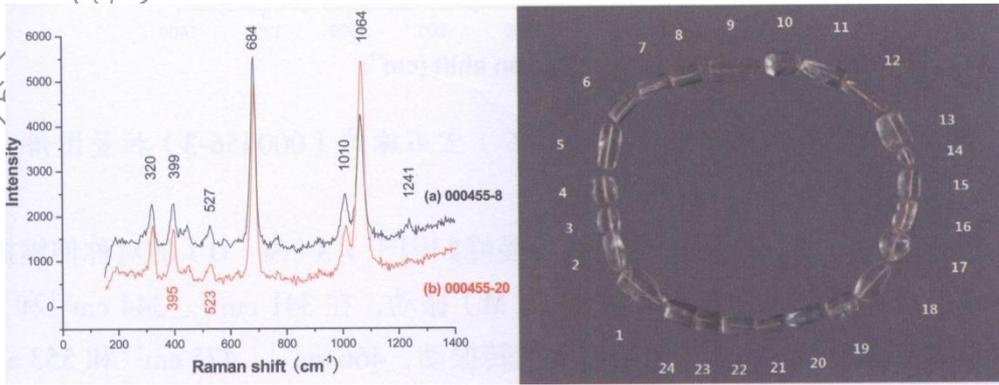


图2 绿柱石族 000455 珠饰的典型拉曼图谱及照片
(其中编号 3 和 20 为海蓝宝石, 其余皆为透绿柱石)

(2) 石榴子石族珠饰

该类珠饰有 5 件 (其中样品 HP-12, 一串共计 20 颗), 选取其中 5 颗进行了拉曼光谱测试。根据测试结果可知, 这 5 件均属于石榴子石族中的铁铝榴石 $[\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$ 端员。典型拉曼图谱见图 3。

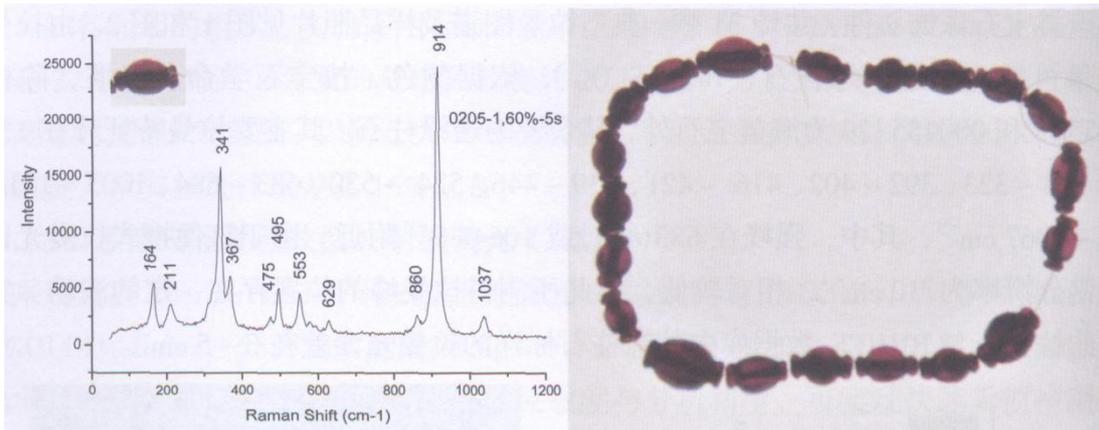


图3 系领形石榴子石 (铁铝榴石) 宝石珠饰 (0205) 拉曼图谱及照片

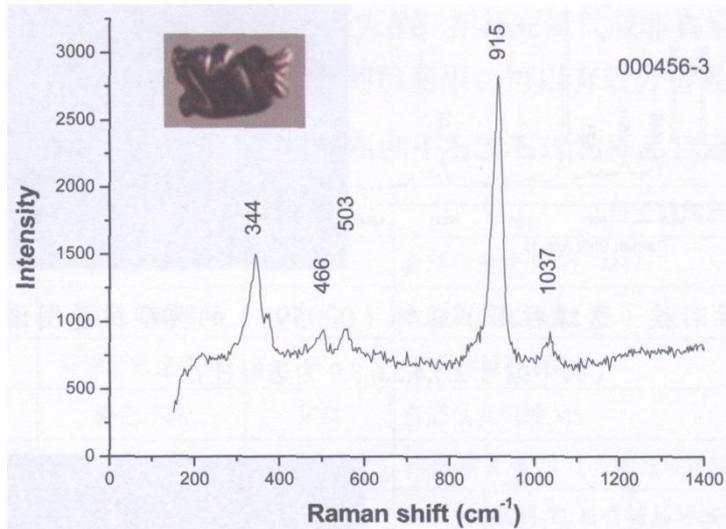


图4 鱼龙饰石榴子石 (铁铝榴石) 宝石珠饰 (000456-3) 拉曼图谱

在 915 cm^{-1} 和 920 cm^{-1} 之间的最强拉曼峰归因于 $\nu_3(\text{Si-O})$ 的对称伸缩振动, 在 164 cm^{-1} 和 211 cm^{-1} 附近的拉曼峰归属于 T(M) 振动, 在 341 cm^{-1} 、 344 cm^{-1} 和 367 cm^{-1} 附近的次强峰归属于 $R(\text{SiO}_4)$ 四面体的旋转振动, 466 cm^{-1} 、 475 cm^{-1} 和 553 cm^{-1} 附近中等强度的拉曼峰是由 $\nu_2(\text{O-Si-O})$ 的对称弯曲振动引起的, 在 495 cm^{-1} 、 503 cm^{-1} 和 629 cm^{-1} 附近的拉曼峰归属于 $\nu_4(\text{O-Si-O})$ 反对称弯曲振动, 而 1035 cm^{-1} 和 1037 cm^{-1} 附近弱的拉曼峰分别归因于 $\nu_3(\text{O-Si-O})$ 的反对称伸缩振动。

(三) 化学成分分析结果

采用 PIXE 分析了 4 件样品, 采用 HXRF 分析了 1 件样品, 分析结果见表 4, 其主要化学成分为 Al_2O_3 , SiO_2 和 FeO , 含量分别为 18.78%、35.06% 和 37.71%, 为 Al_2O_3 , SiO_2 和 FeO , 含量分别为 18.78%~23.32%、32.44%~41.39% 和 32.21%~44.34%, PIXE 所分析的样品还含有少量的 K_2O (0.04%~0.12%)、 CaO (0.39%~1.28%)、 TiO_2 (0.030%~0.53%)、 Cr_2O_3 (0.02%~0.13%)、 MnO (0.80%~1.64%) 和 CuO (0.02%~0.09%) 等, 此外, 用 HXRF 在样品 0205-1 中检测出 5.84% 的 MgO 、1.06% 的 MnO 、0.32% 的 P_2O_5 、0.05% 的 CuO 和 NiO 以及 0.010% 的 PbO 。

(四) 小结

利用两种不同型号的便携式拉曼光谱仪和两种不同的化学成分分析仪对合浦汉墓出土的典型绿柱石和石榴子石珠饰进行了比较分析, 获取了这两种宝石珠饰的物相和化学成分信息, 明确了其矿物种类和化学成分特点。

样品编号	色泽	拉曼峰 (cm ⁻¹)												种类	检测仪器
		323 m	395 m			527 vw			684 vs			1013 m	1067 vs		
000455-19	无色	323 m	395 m			527 vw			684 vs			1013 m	1067 vs	透绿柱石	SSR-100
000455-20	浅蓝色	320 m	395 m			523 vw			684 vs			1010 m	1064 vs	海蓝宝石	SSR-100
000455-21	无色	320 m	395 m			530 vw			684 vs			1007 m	1067 vs	透绿柱石	SSR-100
000455-22	无色	320 m	395 m			523 vw			684 vs			1010 m	1064 vs	透绿柱石	SSR-100
000455-23	无色	320 m	395 m			530 vw			684 vs			1013 w	1067 vs	透绿柱石	SSR-100
000455-24	无色	316 w	395 m			520 vw			684 vs			1013 w	1064 w	透绿柱石	SSR-100
Beryl, RRUFFID=R050065		325 m	400 m		446 vw	526 vw		621 vw	687 vs			1010 w	1068 s	绿柱石	
Beryl, RRUFFID=R050121		325 s	398 m		451 vw	531 vw		625 vw	687 vs			1017 w	1071 vs		
Beryl, RRUFFID=R050120		326m	401 m		447 vw	537 vw			687 vs		921 vw	1009 w	1068 s		
Assignment[1,2]	v _{satellite} ring/ E _{2g} +A _g overlap	v _{satellite} ring/ A _g +E _{2g} overlap	E _{2g}	v(A1-0), sym. Ring def./E _{1g}	E _{2g}	A _g	v(Be-0), sym. Ring def./E _{1g}	v(Be-0)/ E _{1g} +E _{2g} overlap	E _{2g} +E _{1g}	(Si-0) ring/E _{1g}	v(Si-0) ring/A _g	CO ₂ Fermi doublet			

*v, very, 非常; w, weak, 弱; s, strong, 强; m, medium, 中等。

表3 石榴子石族宝石珠饰的主要拉曼特征峰及 RRUFF 数据库中铁铝榴石标样的参考拉曼峰及其归属

样品编号	色泽	拉曼峰 (cm ⁻¹)												检测仪器
		164 m*	211 w	341 s	369 m	473 vw	495 w	553 w	629 vw	862 vw	914 vs	1037 w		
0205-1	深红色	164 m*	211 w	341 s	369 m	473 vw	495 w	553 w	629 vw	862 vw	914 vs	1037 w		BTR111
0205-2	深红色	164 m	211 w	341 s	369 m	473 vw	495 w	553 w	629 vw	862 vw	914 vs	1037 w	1271 vw	BTR111
0205-6	深红色	164 m	211 w	341 s	369 m	473 vw	495 w	553 w	629 vw	862 vw	914 vs	1037 w	1271 vw	BTR111
0205-8	深红色	164 m	209 w	341 s	367 m	475 vw	495 w	553 w	629 vw	862 vw	914 vs	1037 vw		BTR111
0205-10	深红色	164 m	211 w	341 s	367 w	473 vw	495 m	553 m	629 w	860 vw	914 vs	1037 w		BTR111
0205-14	深红色	164 m	211 w	341 s	367 m	473 vw	495 w	553 w	629 vw	862 vw	914 vs	1035 w	1271 vw	BTR111
000456-3	紫色			344 s		466 vs	503 w					915 vs	1037 w	SSR-100
Almandine, RRUFFID=100046		169 w	213 w	347 s	371vw		501w	556 w	632 vw	862 vw	916 vs	1041 w		
Assignment[3,4]		T(M)		R(SiO ₄)		v ₂	v ₄	v ₂	v ₄	v ₃	v ₃	v ₃		

*s, strong, 强; m, medium, 中等; w, weak, 弱; v, very, 非常。

表4 广西合浦汉墓出土石榴子石的化学成分分析结果 (wt%)

编号	名称	时代	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	CoO	CuO	NiO	PbO	Zn	Cr
HP-2	紫色犬形		n. d.	23.32	36.40	0.00	0.15	0.04	0.12	1.28	0.49	0.13	1.07	36.62	0.30	0.09	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP-3	紫色小圆珠	新莽	n. d.	22.52	34.86	0.00	0.73	0.05	0.05	0.39	0.53	0.04	1.06	39.41	0.27	0.08	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
HP-12	系领形珠饰	汉	n. d.	20.41	32.44	0.00	0.09	0.06	0.05	0.65	0.03	0.03	1.64	44.34	0.25	0.02	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
0205-1*	系领形珠 (大)	汉	5.84	18.78	35.06	0.32	n. d.	0.09	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	1.06	37.71	n. d.	0.05	0.05	0.01	1100ppm	5000ppm
HP-14	褐色小珠	东汉	n. d.	24.54	41.39	0.02	0.13	0.08	0.04	0.57	0.03	0.02	0.80	32.21	0.16	0.02	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

注：表中的氧化铁为全铁 (FeO+Fe₂O₃)，以 FeO 的形式列出；*表示 HXRF 测得数据，余皆 PIXE 测得；n. d.：未检出 (not determined)。

参考文献:

- [1] Gregory D Smith, Robin J.H Clark. Raman microscopy in archaeological science. *Journal of Archaeological Science*. 2004, 31(8):1137-1160.
- [2] H. G. M. Edwards, J. M. Chalmers, Neil W. Barnett. *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry. Thomas Graham House, London, 2005:1-530.
- [3] Irene Aliatis, Danilo Bersani, Elisa Campani, Antonella Casoli, Pier Paolo Lottici, Silvia Mantovana, Iari-Gabriel Marino. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2010, 41(11): 1537-1542.
- [4] 曾庆光, 张国雄, 谭金花. 开平碉楼灰雕和壁画颜料碎片原材料的拉曼光谱分析, *光散射学报*. 2011, 23(2)158-161.
- [5] Pujun Jin, Tianyou Wang, Mingzhi Ma, Xiaogang Yang, Junxiao Zhu, Puheng Nan, Su Wang. Research on the pigments from painted ceramics excavated from the Yangqiaopan Tombs of the late Han Dynasty (48 BC-AD 25). *Archaeometry*. 2012, 54(6):1040-1059.
- [6] Colomban P., Milande V. On-site Raman analysis of the earliest known Meissen porcelain and stoneware. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2006, 37(5):606 - 613.
- [7] L. I. McCann, K. Trentelman, T. Possley, B. Golding, Corrosion of ancient Chinese bronze money trees studied by Raman microscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 1999, 30(2) 121-132.
- [8] Hongxia Zhao, Qinghui Li, Song Liu, Fuxi Gan. Characterization of microcrystals in some ancient glass beads from China by means of confocal Raman microspectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2013, 44(4):643-649.
- [9] P. Colomban, G. March, L. Mazerolles, T. Karmous, N. Ayed, A. Ennabli and H. Slim, Raman identification of materials used for jewellery and mosaics in Ifriqiya. *Journal of Raman Spectroscopy* 2003;34:205-213.
- [10] Rong Wang, Wei-Shan Zhang. Application of Raman spectroscopy in the nondestructive analyses of ancient Chinese jades. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2011, 42(6): 1324-1329.
- [11] Hongxia Zhao, Huansheng Cheng, Qinghui Li, Fuxi Gan. Nondestructive identification of ancient Chinese glasses by Raman and proton-induced X-ray emission spectroscopy. *Chinese Optics Letters*. 2011, 9(3):033001-1-4.
- [12] Vazquez-Calvo Carmen, Martinez-Ramirez Sagrario, Alvarez de Buergo Monica. Fort Rafael. The use of portable Raman Spectroscopy to identify conservation treatments applied to heritage stone. *Spectroscopy Letters*. 2012, 45:146-150.
- [13] Philippe Colomban, Aurélie Tournié. On-site Raman identification and dating of ancient/modern stained glasses at the Sainte-Chapelle, Paris. *Journal of Cultural Heritage*. 2007, 8(3):242-256.
- [14] Barbara G. Aston, James A. Harrell, Ian Shaw. Stone. In: *Ancient Egyptian Materials*

and Technology, (Eds: P. T. Nicholson, I. Shaw), Cambridge University Press, London, 2000:5-77.

- [15] Peter Francis, Jr. Asia's Maritime Bead Trade from: 300 BC to the Present, University of Hawai'i Press, Honolulu, 2002:1-126.
- [16] Guangxi Zhuang Autonomous Region Archaeological Team, Hepu County Museum, The Han Period Burial Site at Fengmenling, Hepu—an Excavation Report 2003-2005, Science Press, Beijing, 2006.
- [17] 广州市文物管理委员会, 广州市博物馆. 广州汉墓. 文物出版社, 北京: 1981.
- [18] Song. Liu, Qinghui Li, Qing Fu, Fuxi Gan, Zhaoming Xiong. Application of a portable XRF spectrometer for classification of potash glass beads unearthed from tombs of Han Dynasty in Guangxi, China. X-Ray Spectrometry. 2013, 42(6):470-479.
- [19] 付强, 邝桂荣, 吕良波, 莫慧旋, 李青会, 干福熹. 广州出土汉代玻璃制品的无损分析, 硅酸盐学报. 2013, 41(7):994-1003.
- [20] 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.
- [21] J. Theo Kloprogge; Ray L. Frost. Raman microscopic study at 300 and 77K of some pegmatite minerals from the Iveland-Evje area, Aust-Agder, Southern Norway. Spectrochimica Acta Part A. 2000, 56(3):501-513.
- [22] Mark D. Barton; Steven Young. Non-pegmatitic Deposits of Beryllium: Mineralogy, Geology, Phase Equilibria and Origin. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002, 50(1):591-691.
- [23] Mihalyuk MG, Lett R. Composition of Logtung beryl (aquamarine) by ICPES/MS: A comparison of beryl worldwide. In: Geological Fieldwork 2003, (Ed: British Columbia Ministry of Energy and Mine). Crown Publications Inc., Victoria, British Columbia, 2004:141-146.
- [24] Kristy-Lee Beal, David R. Lentz, Aquamarine beryl from Zealand Station, Canada: a mineralogical and stable isotope study. Journal of Geosciences. 2010, 55(1):57-67.
- [25] J. Etchepare, M. Merian, and L. Smetankine. Vibrational normal modes of SiO₂. I. α and β quartz. Journal of Chemical Physics. 1974, 60(5):1873-1876.
- [26] T. R. Paradise. The natural formation and occurrence of green quartz. Gems & Gemology 1982, 18(1):39-42.
- [27] E. Fritsch, G. Rossman. An update on color in gems. Part 3: Colors caused by band gaps and physical phenomena. Gems & Gemology. 1988, 24(2):81-102.
- [28] A. M. Hofmeister; A. Chopelas. Vibrational Spectroscopy of End-Member Silicate Garnets. Physics and Chemistry of Minerals. 1991, 17(6):503-526.
- [29] 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.

[30] Theodore Ganetsos, Thomas Katsaros, Peter Vandenabeele, Susanne Greiff, Sonngard Hartmann. Raman Spectroscopy as a Tool for Garnet Analysis and Investigation on Samples from Different Sources. *International Journal of Materials and Chemistry* 2013, 3(1):5-9.

[31] 董俊卿, 干福熹, 承焕生, 等. 河南境内出土早期玉器的初步研究. *华夏考古*. 2011, (3):30-50.