

文章编号:1005-1538(2018)06-0106-05

X射线荧光光谱技术与拉曼光谱技术在齐家文化玉器研究中的应用

王艳玲

(宁夏博物馆, 宁夏银川 750001)

摘要: 为分析判断齐家文化玉器的材质,利用X射线荧光光谱技术对宁夏博物馆藏5件齐家文化玉器进行无损检测分析。结果表明,5件玉器所含元素及相对含量和田玉相似。再借助齐家文化历史史料的有关信息,可推断为和田玉成分;利用拉曼光谱技术测得5件样品的拉曼光谱图,通过与和田玉样品拉曼光谱图比对,最强及次强特征峰位整体与之相似。可以明显看到透闪石矿物的特征峰,两种检测分析结果相互验证。研究结果为探索齐家文化玉器的玉质和玉料来源提供了重要的科学依据和准确的数据支撑。

关键词: X射线荧光光谱技术;激光拉曼光谱技术;齐家文化;无损分析

中图分类号: G316 **文献标识码:** A

0 引言

齐家文化是中国北方黄河上游地区新石器时代晚期到青铜时代早期的重要文化,主要分布在甘肃、青海、宁夏、陕西、内蒙古等地区,距今已有4200~3600年。齐家文化玉器是齐家文化的主要内容之一。齐家文化玉器材质优良、内涵丰富、品种繁多、工艺精美,在中国古代玉器史上有着非常重要的影响。在齐家文化时期的墓葬中出土了许多独具特色的齐家文化玉器。受史前玉器文化影响,齐家文化玉器表面不进行任何雕刻,多为素面;器型以玉璧、玉环、玉琮、玉刀、玉铲、玉管、玉珠为主。有学者统计,就目前已出土的齐家文化玉器而言,多数就地选取玉材进行加工,但也有约30%齐家文化玉器的玉材使用和田玉^[1]。由于齐家文化玉器向人们展示了中华文明起始阶段的重要信息,研究齐家文化和齐家文化玉器就显得非常重要。同时,对于进一步探讨我国黄河上游地区私有制的产生和发展等问题,都有非常重要的意义。

1 实验方法和样品

1.1 实验方法与实验仪器

选择X射线荧光光谱技术和激光拉曼光谱技术作为本次的实验方法。

X射线荧光光谱技术主要是检测分析样品的元素组成,根据样品的元素组成进行样品的材质分析^[2];拉曼光谱技术主要是研究样品中的分子组成,根据样品组成分子的结构以及存在的方式进行定性判断,确定样品的材质。

X射线荧光光谱技术和激光拉曼光谱技术都属于无损检测分析技术,在分析研究过程中,对古代玉器样品不产生任何损伤^[3]。把两种检测分析手段得到的结果进行分析对比,相互验证,就可以确定样品的材质成分,确保检测分析结果的准确性和正确性^[4]。因此,确定X射线荧光光谱技术和激光拉曼光谱技术作为宁夏出土的齐家文化玉器分析研究的技术手段。

X射线荧光光谱技术所使用的设备为XGT-5000 II X射线荧光分析型能量色散X荧光光谱仪,X光管管压40kV,管流600mA,真空光路,光斑直径300 μm 。

拉曼光谱技术所使用的设备为显微共焦激光拉曼光谱仪,英国Renishaw公司,采用两种不同波长的激发光源: $\lambda_0 = 532\text{nm}$,物镜50倍,光斑尺寸1 μm ,信息采集时间为10s,累加次数2~5次。

1.2 样品






选择宁夏博物馆馆藏的5件齐家文化玉器作为本实验的样品。样品具体信息见下表1。

收稿日期:2018-04-10;修回日期:2018-06-15

作者简介:王艳玲(1969—),女,1988年毕业于天津大学化工机械与设备专业。副研究员,主要从事金属、丝织品、陶瓷、玉器、纸质文物科技保护工作。Email: 2514008972@qq.com

表1 宁夏博物馆齐家文化玉器样品信息表

Table 1 Information of the Qijia culture jade samples in Ningxia Museum

序号	编号	样品名称	样品形状	样品描述
1	NCIII:61	玉琮		完整器物,玉质,可见淡黄色沁,长方体,器形矮扁,上下对穿孔,孔壁直滑,两端有射,边角端正,轮廓分明。
2	NCIII:62	玉琮		完整器物,玉质,青色泛白,有条状纹理,圆筒形,两端有射,器身有数十道凸棱和凹槽交替组合成的纹饰,疏密有序。
3	NCIII:211	玉琮		完整器物,玉质,青色泛白,长方体,内圆外方,两端有射,孔壁不很平整,原因是上下钻孔所致。
4	NCIII:208	玉璧		完整器物,玉质,浅绿色,厚薄不均匀,孔壁较直,抛光
5	NCIII:209	玉环		完整器物,玉质,浅绿色,局部受沁呈灰黑色,圆形,壁面不够平整,有切割痕,孔径较长。

2 结果和讨论

2.1 X 射线荧光光谱分析

2.1.1 X 射线荧光光谱检测结果 本研究选择的5件齐家文化玉器样品因玉器表面玉质不纯净,有部分产生白化现象^[5],均含有与玉器本体颜色不同

的颜色,为保证 X 射线荧光光谱技术检测分析的有效性,确定在每件玉器样品表面选取 3 个样品纯净处作为测试点,由于 3 个测试点检测结果基本一致,因此只选取其中之一列入。5 件齐家文化玉器样品的化学成分的检测结果见表 2 和表 3,即每件样品的检测结果。

表2 宁夏博物馆齐家文化玉器的化学成分表

Table 2 Chemical composition of Qijia culture jade samples in Ningxia Museum (%)

样品编号及名称	MgO	Si ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂
NCIII:61 玉琮	24.65	60.94	12.64	0.81	0.32	0.28	0.02
NCIII:62 玉琮	23.90	59.23	13.90	0.37	2.02	0.14	0.01
NCIII:211 玉琮	25.23	60.34	13.17	0.34	0.52	0.32	-
NCIII:208 玉璧	25.20	60.01	13.57	0.40	0.48	0.26	0.02
NCIII:209 玉环	23.49	60.68	13.71	0.23	1.11	0.25	-

表3 齐家文化玉器的 X 射线荧光光谱图分析

Table 3 XRF spectral analysis of Qijia culture jade samples

样品编号	名称	元素组成	和田玉的主要元素组成
NCIII:61	玉琮	钙、硅、镁、铁,少量的锰、钛	钙、硅、铁
NCIII:62	玉琮	钙、硅、镁、铁,少量的锰、钛	钙、硅、铁
NCIII:211	玉琮	钙、硅、镁、铁,少量的锰	钙、硅、铁
NCIII:208	玉璧	钙、硅、镁、铁,少量的锰、钛	钙、硅、铁
NCIII:209	玉环	钙、硅、镁、铁,少量的锰	钙、硅、铁

2.1.2 X 射线荧光光谱检测结果分析 和田玉分为透闪石和阳起石二种,其化学元素成分有很多相

似之处^[6]。从 5 件齐家文化玉器的 X 射线荧光光谱检测结果可以看出,5 件样品的主要化学元素组

成与和田玉相似。它们的主要化学元素均为硅(Si)、镁(Mg)、钙(Ca)、铁(Fe),各主要元素分布范围是:硅(Si)含量在59.23%~60.94%;镁(Mg)含量在23.49%~25.20%;钙(Ca)含量在12.64%~13.90%;铁(Fe)含量在0.23%~0.81%。次要元素组成为铝(Al)、锰(Mn)、锌(Zn),各次要元素分布范围是:铝(Al)含量在0.32%~2.02%;锰(Mn)含量在0.14%~0.28%,锌(Zn)的含量为0%~0.03%。

透闪石(化学分子式 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{12}](\text{OH})_2$)和阳起石(化学分子式 $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5[\text{Si}_8\text{O}_{12}](\text{OH})_2$)。当透闪石中的一部分镁Mg转化成铁Fe时,就会形成阳起石^[7]。无论是透闪石还是阳起石,它们都是和田玉。和田玉的主要化学成分是:透闪石为钙(Ca)、镁(Mg)、硅(Si),阳起石为钙(Ca)、镁(Mg)、硅(Si)、铁(Fe)。将5件齐家文化玉器样品的主要化学成分与和田玉所含的主要化学成分进行比较,很容易得出5件齐家文化玉器样品与和田玉的主要元素组成一致的结论。

2.2 激光拉曼光谱法检测分析

2.2.1 激光拉曼光谱法检测结果

将本研究5件齐家文化玉器样品经过清洁处理后,放置在激光拉曼光谱仪的载物台上。因为拉曼光谱技术聚光斑点小,仅适合微区的检测分析,而玉器样品表面白色部位及与主体材质颜色不同的地方,表面均较粗糙。如果运用激光拉曼光谱技术,则表面会发生较强的荧光和漫散射现象,从而导致得到的拉曼光谱图不准确,因此,选择5件玉器样品玉质纯净部位进行激光拉曼光谱的检测分析,即图1~5。

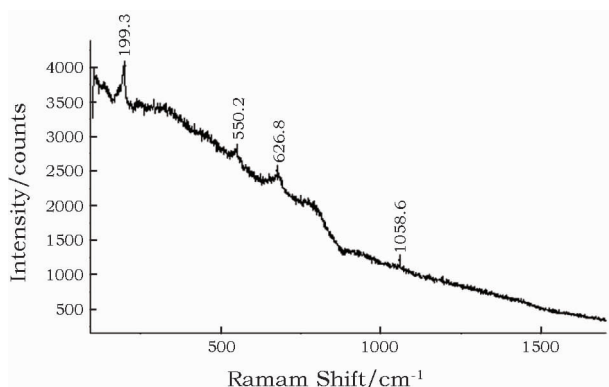


图1 NCIII:61 玉琮的拉曼光谱图
Fig. 1 Laser Raman spectrogram of a jade Cong (NCIII:61)

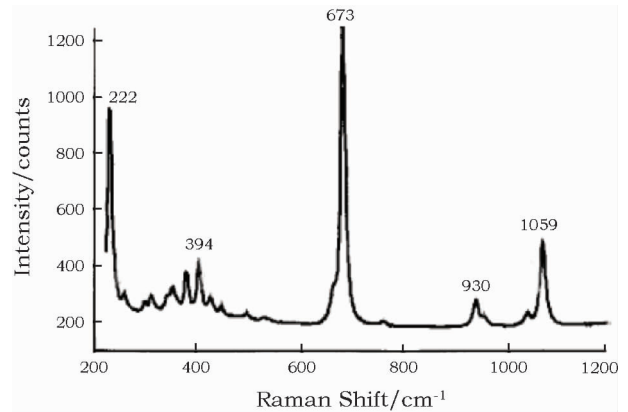


图2 NCIII:62 玉琮的拉曼光谱图
Fig. 2 Laser Raman spectrogram of a jade Cong (NCIII:62)

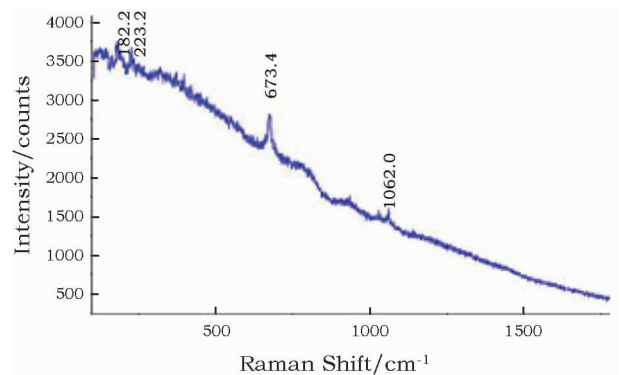


图3 NCIII:211 玉琮的拉曼光谱图
Fig. 3 Laser Raman spectrogram of a jade Cong (NCIII:211)

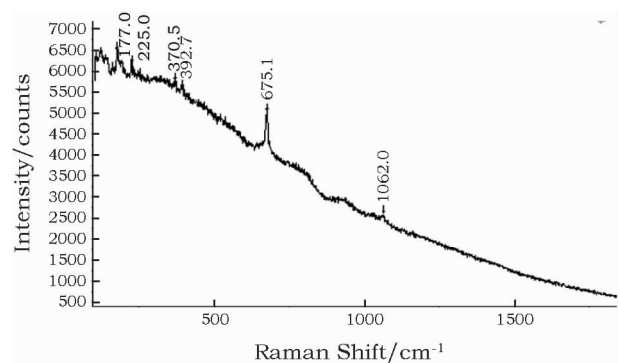


图4 NCIII:208 玉璧的拉曼光谱图
Fig. 4 Laser Raman spectrogram of a jade Bi (NCIII:208)

2.2.2 激光拉曼光谱法检测结果分析

激光拉曼光谱技术是在样品微区进行检测分析的无损检测方法,是判断玉器材质的有效方法。在已有和田玉拉曼光谱的图谱库中,可以看到:在 670cm^{-1} 拉曼位移附近的 $\text{Si}-\text{O}_\text{b}-\text{Si}$ 完全对称伸缩振动;在

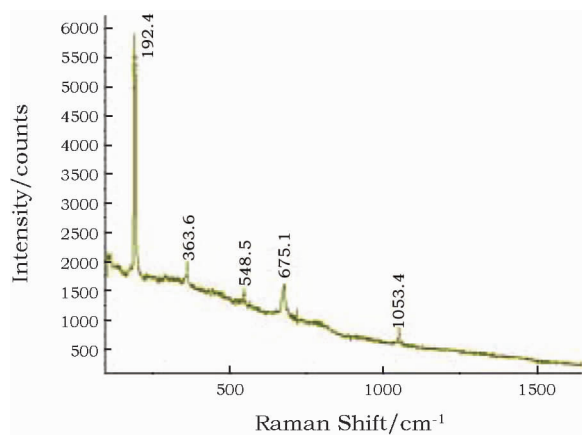


图5 NCIII:209 玉环的拉曼光谱图

Fig.5 Laser Raman spectrogram of a jade Huan (NCIII:209)

930 cm^{-1} 拉曼位移附近出现特征峰,是由于 $\text{Si}-\text{O}_{\text{ab}}$ 的伸缩振动而产生的;在1060 cm^{-1} 拉曼位移附近出现的 $\text{Si}-\text{O}_{\text{b}}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动^[8];在200~300 cm^{-1} 拉曼位移附近出现的硅氧四面体的变形振动,在300~400 cm^{-1} 附近出现 $\text{Si}-\text{O}_{\text{b}}-\text{Si}$ 不对称伸缩振动^[9]。

从检测得到的5件齐家文化玉器拉曼光谱图中可以看出:NCIII:61玉琮的拉曼光谱图中,在199.3 cm^{-1} 出现硅氧四面体的变形振动,在676.8 cm^{-1} 出现 $\text{Si}-\text{O}_{\text{b}}-\text{Si}$ 完全对称伸缩振动,在1058.6 cm^{-1} 出现 $\text{Si}-\text{O}_{\text{b}}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动。NCIII:62玉琮的拉曼光谱图中,在222 cm^{-1} 出现硅氧四面体的变形振动,394 cm^{-1} 出现 $\text{Si}-\text{O}_{\text{b}}-\text{Si}$ 不对称伸缩振动、673 cm^{-1} 出现 $\text{Si}-\text{O}_{\text{b}}-\text{Si}$ 完全对称伸缩振动、1059 cm^{-1} 出现 $\text{Si}-\text{O}_{\text{b}}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动。在NCIII:211玉琮的拉曼光谱图,在223.2 cm^{-1} 出现硅氧四面体的变形振动,673.4 cm^{-1} 出现 $\text{Si}-\text{O}_{\text{b}}-\text{Si}$ 完全对称伸缩振动,在1062 cm^{-1} 出现 $\text{Si}-\text{O}_{\text{b}}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动。在NCIII:208玉璧的拉曼光谱图中,在225 cm^{-1} 出现硅氧四面体的变形振动,675.1 cm^{-1} 出现 $\text{Si}-\text{O}_{\text{b}}-\text{Si}$ 完全对称伸缩振动,在1062 cm^{-1} 出现 $\text{Si}-\text{O}_{\text{b}}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动。在NCIII:209玉环的拉曼光谱图中,在192.4 cm^{-1} 出现硅氧四面体的变形振动,675.1 cm^{-1} 出现 $\text{Si}-\text{O}_{\text{b}}-\text{Si}$ 完全对称伸缩振动,在1053.4 cm^{-1} 出现 $\text{Si}-\text{O}_{\text{b}}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动。

通过对样品的拉曼光谱图分析,5件齐家文化玉器样品的拉曼光谱图主要出峰位置与和田玉特征峰出现的位置基本相同,从以上结果判断,5件齐家

文化玉器样品均为和田玉。

3 结论

1) 对5件齐家文化玉器进行X射线荧光光谱分析和激光拉曼光谱分析,为进一步研究齐家文化及齐家文化玉器提供了科学可靠的依据。

2) 经过两种检测分析,确定5件齐家文化玉器样品的质地为和田玉。进一步说明X射线荧光光谱技术和激光拉曼光谱技术,是鉴定玉器玉材的有效手段。通过X射线荧光光谱技术和激光拉曼光谱技术相结合,克服单一检测分析技术的条件限制,取长补短,相互验证,从而可对未知的玉器做出准确判断。

3) 根据古代玉器的质地,可进行玉石来源的分析研究。

因此,齐家文化玉器材质的鉴定是研究齐家文化的基础,对“齐家文化玉器玉石来源有约30%使用了和田玉”这一说法提供了有力的数据支撑,同时对进一步研究齐家文化时期先民的文化、生活、信仰等提供科学依据,可更深入,更准确地了解齐家文化打好科学基础。

参考文献:

- [1] 谢晓燕. 齐家文化玉器研究[D]. 西安:西北师范大学,2011:25.
XIE Xiao-yan. Jade wares of Qijia Culture[D]. Xi'an: Northwest Normal University, 2011:25.
- [2] 陈晓慧,范秋涛,石庆国. X射线荧光光谱分析法及其在环境技术中的应用[J]. 环境技术,2015(1):25-27.
CHEN Xiao-hui, FAN Qiu-tao, SHI Qing-guo. X-ray fluorescence spectrometry and its application[J]. Environmental Technology, 2015(1):25-27.
- [3] 田兴玲,周霄,高峰. 无损检测及分析技术在文物保护领域中的应用[J]. 无损检测,2008,30(3):178-182.
TIAN Xing-ling, ZHOU Xiao, GAO Feng. Nondestructive testing and analysis technology in the field of heritage preservation[J]. Nondestructive Testing, 2008,30(3):178-182.
- [4] 王荣,李一凡,苏布德. 红山文化萤石质鱼形饰的鉴别和探讨[J]. 文物保护与考古科学,2016,28(4):113-119.
WANG Rong, LI Yi-fan, SU Bu-de. Identification and Study of the fluorite fish-shaped ornament at Hongshan culture[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2016,28(4):113-119.
- [5] 王荣. 中国古代透闪石—阳起石玉器白化机制研究述要[J]. 文物保护与考古科学,2017,29(4):88-97.
WANG Rong. Review on the mechanism of whitening of excavated ancient nephrite jade artifacts in China[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2017,29(4):88-97.
- [6] 干福熹,承焕生,孔德铭,等. 河南安阳市新出土殷墟玉器的无损分析检测的研究[J]. 文物保护与考古科学,2008,30(4):

- 26 - 35.
GAN Fu - xi, CHENG Huan - sheng, KONG De - ming, *et al.* Nondestructive analysis of newly unearthed jade articles from YinXu (Ruin of Shang Dynasty), Anyang, Henan [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2008, **30**(4): 26 - 35.
- [7] 赵虹霞, 干福熹. 不同产地软玉的拉曼光谱分析及在古玉器无损研究中的应用[J]. *光散射学报*, 2009, **21**(4): 345 - 354.
ZHAO Hong - xia, GAN Fu - xi. The Raman spectroscopic analysis on several nephrite jades from different provenances and the application in non destructive study of ancient jade artifacts [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2009, **21**(4): 345 - 354.
- [8] 陈慕雨, 兰 延, 陈志强, 等. 广西“水草花”软玉的宝石学特征 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 2017, **19**(2): 41 - 48.
CHEN Mu - yu, LAN Ting, CHEN Zhi - qiang, *et al.* Gemmological characteristic of nephrite jade with dendrite pattern from Dahua, Guangxi Province [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2017, **19**(2): 41 - 48.
- [9] 邹天人, 郭立鹤, 李维华, 等. 和田玉、玛纳斯碧玉和岫岩老玉的拉曼光谱研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2002, **21**(增刊): 72 - 78.
ZOU Tian - ren, GUO Li - he, LI Wei - hua, *et al.* A study on Raman spectra of Hetian Jade, Manasi green Jade and Xiuyan old jade [J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2002, **21**(Suppl): 72 - 78.
- [8] 陈慕雨, 兰 延, 陈志强, 等. 广西“水草花”软玉的宝石学特征

Application of XRF and Raman spectrometry in the study of Qijia culture jade

WANG Yan - ling

(Ningxia Museum, Yinchuan 751000, China)

Abstract: In this study, X - ray fluorescence (XRF) spectrometry, a nondestructive analytical method, was used to test and analyze the components and structures of five Qijia culture jade samples from Ningxia Museum. The analytical results show that the elements and their respective contents of the five samples are similar to those of Hetian jade. Furthermore, based on historical information about the Qijia culture, it can be inferred that the samples are made of Hetian Jade. We also made a comparative study using laser Raman spectrograms of the five samples and a Hetian jade sample. The result shows that their highest and second highest characteristic peaks are mostly similar. The peak of tremolite is quite clear in the spectrogram, which confirms the XRF result. The study provides a vital scientific basis and accurate data support for further research on materials and on the origin of Qijia jade.

Key words: X - ray fluorescence spectrometry; Laser Raman spectrometry; Qijia culture; Nondestructive analysis
(责任编辑 谢 燕)