

## 第四章 合浦汉墓出土石质珠饰的科学研究

### 一、所用科技分析技术

文物是人类在社会活动中遗留下来的具有历史价值、艺术价值和科学价值的遗物与遗迹，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、生态环境及利用自然、改造自然的状况。由于其珍贵性，文物不允许或不适合搬运和常规取样分析，这些因素长期制约着对文物的研究进程，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、样品无须特殊制备，可实现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<sup>[1,2]</sup>，尤其是应用于古代文物（如油画、壁画、陶器和瓦片中的颜料<sup>[3,5]</sup>、瓷器<sup>[6]</sup>、青铜器<sup>[7]</sup>、玻璃<sup>[8]</sup>、珠宝<sup>[9]</sup>以及玉器<sup>[10,11]</sup>）的分析和研究中。微型便携式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，但是它具有更高的灵活性，比较适用于石质文物和古代玻璃器皿等文物的原位无损分析。

绿柱石、石榴子石、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。<sup>[12,13]</sup>过去的几十年，中国南方如广两合浦<sup>[14]</sup>和广东广州<sup>[15]</sup>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饰。这些色彩绚丽的宝石珠饰引起了考古学家的广泛关注，但大部分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，单凭肉眼观察很容易混淆。因此，利用现代科技分析技术对文物样品材质进行准确判定是十分必要的。

#### （一）物相分析技术

根据实际情况和研究目的分别采用了2台不同型号的便携式拉曼光谱仪和1台共焦显微拉曼光谱仪对石质珠饰的物相及包裹体进行科学分析。

##### 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785 nm窄线宽激光光源（输出功率大于300 mW），光谱响应范围在 $3200\text{ cm}^{-1}\sim 175\text{ cm}^{-1}$ ，其高灵敏度响应范围在 $2800\text{ cm}^{-1}\sim 175\text{ cm}^{-1}$ 。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，设置的积分时间为5~10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，将激光输出功率调整为10%~100%。

## 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，拥有较宽的光谱检测范围和较高的信号灵敏度。在激光光源上，SSR-100 选用 785 nm 波长激光器，有效避开了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 0.1 nm 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。在光路采集系统上，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，拉曼光谱采集的效率比一般产品的效率提高 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 的优良信噪比。同时，机器内置了 6800 mAh (8.4 V) 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 Wi-Fi 无线数据接口，可以很方便地与笔记本、PAD 甚至手机连接。设备也可与电子显微镜联用，组建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、食品安全等领域的专业谱图库。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. 可移动式 LabRAMXploRA 型共焦激光显微拉曼光谱仪

采用的是法国 Horiba 公司生产的可移动式 LabRAMXploRA 型共焦激光显微拉曼光谱仪，它具有高稳定性研究级显微镜，物镜倍率包括 5×、10×、100× 和 LWD 50×。内置 532 nm 高稳定固体激光器（额定功率 25 mW）、785 nm 高稳定固体激光器（额定功率 90 mW）。采用针孔共焦技术，与 100× 物镜配合，空间分辨率横向好于  $1\text{ }\mu\text{m}$ ，纵向好于  $2\text{ }\mu\text{m}$ 。光谱仪拉曼频移范围：532 nm 激发时为  $8000\text{ cm}^{-1}\sim 70\text{ cm}^{-1}$ ，785 nm 激发时为  $3100\text{ cm}^{-1}\sim 150\text{ cm}^{-1}$ ；光谱分辨率  $\leq 2\text{ cm}^{-1}$ ，每次测定样品前均采用单晶硅 (Si) 标样分别对激光拉曼光谱进行校正。

### (二) 化学成分分析技术

采用了 3 种化学分析设备对珠宝玉石质珠饰的化学成分，包括对主量元素、微量元素和微量元素进行科技分析。

#### 1. 便携式能量色散型 X 射线荧光分析仪

采用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 (Portable energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer, PXRf)。该谱仪的靶材为钯元素 (Pd)，X 射线管的激发电压为 40 kV 或 15 kV，电流为 0.5 mA 或 1.0 mA，最大功率为 50 W，X 射线焦斑直径约为 2.5 mm。谱仪主要由 4

个部分组成，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)。X射线源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。为了减少大气对轻元素特征谱线的吸收，该谱仪配备了真空泵，最低气压为400~600 Pa。<sup>[16]</sup>

## 2. 外束质子激发X射线荧光技术

外束质子激发X射线荧光技术(External beam proton induced X-ray emission, PIXE)化学成分分析是在复旦大学现代物理研究所的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。由串行加速器提供3.0 MeV左右的高能质子束，真空与大气之间以7.5 μm的Kapton膜相隔；样品置于大气中，距离Kapton膜10 mm，质子束到达样品表面的实际能量为2.8 MeV，束斑直径为1 mm，束流为0.01 nA。X射线用Si(Li)探测器测量，系统对锰(Mn)的Ka(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。为了测得样品中钠(Na)的含量，样品在测量时用氦气(He)将其包围，以减低大气对氦元素特征谱线的吸收。<sup>[17]</sup>

## 3. 手持式能量色散型X射线荧光分析仪(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 XL3t 950 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)，使其与其他产品相比具有更高分辨率、更高精度。其主要激发源为微型X射线管，银(Ag)靶，50 kV/200 μA最大值。在补充氦气或非真空条件下，可检测到轻元素(Mg~S)。

### (三) 显微形貌分析技术

#### 1. 超景深三维显微系统

采用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20~1000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。

#### 2. 手持数码显微镜

采用的3R Anyty 2.4G无线手持数码显微镜，倍率范围为10~200倍，帧率最大30 FPS。光学变焦为10~40倍光学变焦，最大解析度为640×480像素。光学系统为10~40倍光学变焦，观察头为30万像素的CMOS传感器。