



# 蚌埠双墩一号墓和三号墓出土玉器及玻璃器研究\*

◆ 董俊卿

◆ 李青会

◆ 顾冬红

◆ 干福熹

◆ 阚绪杭

◆ 周群

◆ 承焕生

(中国科学院上海光学精密机械研究所科技考古中心)

(安徽省文物考古研究所)

(复旦大学现代物理研究所)

**摘要:** 采用质子激发 X 射线荧光(PIXE)、X 射线衍射(XRD)和显微拉曼光谱(Raman)三种无损分析方法对安徽蚌埠双墩一号春秋墓和三号战国墓出土的玉器和玻璃器进行了综合研究。准确判定了玉器的材质和玻璃器的成分体系,并探讨了玉器的地质成因类型和沁蚀原因等。首次在淮河流域发现天河石玉器。

**关键词:** 双墩;玉器;玻璃;无损分析

**Abstract** The jade artifacts unearthed from the Tomb No.1 of the Spring-and-Autumn and the Tomb No.3 of Warring States period at Shuangdun, Bangbu in Anhui province, were comprehensively researched by three nondestructive analytical methods—external beam proton induced X-ray emission technique (PIXE), X-ray diffraction analysis (XRD) and Raman spectrometry (Raman). We identified precisely the texture of those jade artifacts and the chemical composition system of the glass. We also discussed the geo-genetic types and the origin of alteration of the jade artifacts. It was the first time found the amazoite jade artifact in the Huaihe River.

**Key words:** Shuangdun; jade artifacts; glass; nondestructive analysis

## 一、样品来源及简介

样品由安徽省蚌埠市博物馆提供,双墩一号墓和三号墓位于安徽省蚌埠市淮上区小蚌埠镇双墩村。安徽省文物考古研究所与蚌埠市博物馆于2006~2008年对墓葬进行了抢救性考古发掘。随葬器物十分丰富,还放置三牲和人殉。以铜器、彩绘陶器、石器、玉器为主,还有少量几何印纹陶以及海贝饰件、金箔饰件等,共400多件。墓主人是春秋钟离国国君“柏”,玉器主要是佩戴在胸部的项饰,仅玉指板是出自器物箱中。双墩三号战国墓,距一号墓180米,具有较典型的楚文化特征。墓主人为具有一定身份的中下级贵族。该墓的随葬器物主要是陶器,还有少量铜器、玉器、琉璃器及已腐朽的漆器等。

双墩一号墓和三号墓为研究钟离国与楚文化的关系以及淮夷文化和地域文化提供了重要依据。有必要对双墩一号墓和三号墓出土的玉器与玻璃器进行科学研究,为此选取一号墓出土的14件玉器、三号墓出土的1件玉器和1件玻璃器进行综合无损科技分析。样品照片、编号、名称见表一。

## 二、主要测试方法

### 1. 质子激发的 X-射线发光方法(PIXE)

采用复旦大学现代物理研究所的质子激发 X 射线荧光分析仪对样品进行化学成分主量元素和微量元素分析。测试时样品置于大气中,为外束 PIXE 分析技术。质子束由串联加速器加速后能量约为 3.0MeV 的高能粒子束,真空室与

\* 资助项目:国家自然科学基金资助项目(51072208);指南针计划(中国古代玻璃的价值挖掘与数据库建设研究)。

大气之间以 7.5 $\mu$  m 的 Kapton 膜相隔;样品距离 Kapton 膜约 10mm,质子束穿过 Kapton 膜和空气,到达样品表面的实际能量为 2.8MeV,束斑直径为 1mm,束流为 0.01nA。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(FWHM)为 165eV。采用 GUPIX-96 程序进行解谱分析,可测得样品中原子序数大于 10( $Z \geq 11$ )的各元素组成,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 $\mu$  g/g,对高 Z 元素的分析灵敏度约 20 $\mu$  g/g。为测得样品中 Na 的质量分数,测量时在样品与探测器间用 He 气包围,以减少大气对轻元素的吸收损耗。常量元素的实验统计误差约为 5%,微量元素的约为 15%。

## 2. X-射线衍射方法(XRD)

XRD 实验采用复旦大学化学系表面化学实验室的 D8 Advance X-射线衍射仪,实验时管压为 40kV,管流为 40mA,采用 CuK $\alpha$  1(波长  $\lambda = 1.54056\text{\AA}$ )X 射线及 Si(Li)探测器。测角仪精度为 0.0001°, 3 kW 高频 X 射线发生器,高反射率的石墨单色器。

## 3. 显微拉曼光谱方法(Raman)

实验在中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光单元技术研发中心进行,采用的是英国 Renishaw 公司生产的 inVia Reflex 型显微共焦激光拉曼光谱仪。实验条件:Ar 离子激光器(488nm),额定功率 20mW;半导体激光器(785nm),额定功率 313mW;5 $\times$ 、20 $\times$  和 50 $\times$  物镜(光斑直径 1 $\mu$  m);高灵敏度超低噪音 CCD 探测器;横向分辨率小于 1 $\mu$  m。

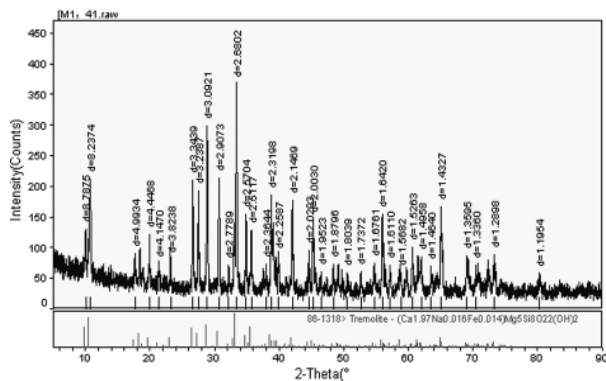
## 三、测试结果分析

该批样品除 1 件为玻璃器之外,其余均为玉器,依据测试结果可将这些玉器分为透闪石型和非透闪石型两类。化学成分主量元素的测定结果见表二,微量元素的测定结果见表五,XRD 测定结果见图一~图三及表三,Raman 测定结果见图四、图五和图六及表四。

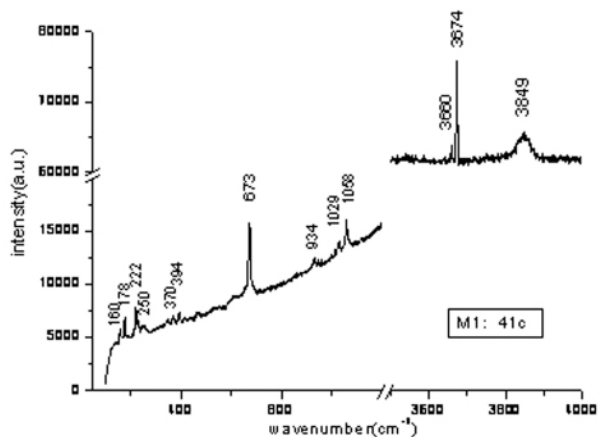
### (一) 透闪石型玉器样品(12 件)

#### 1. PIXE 化学成分分析结果

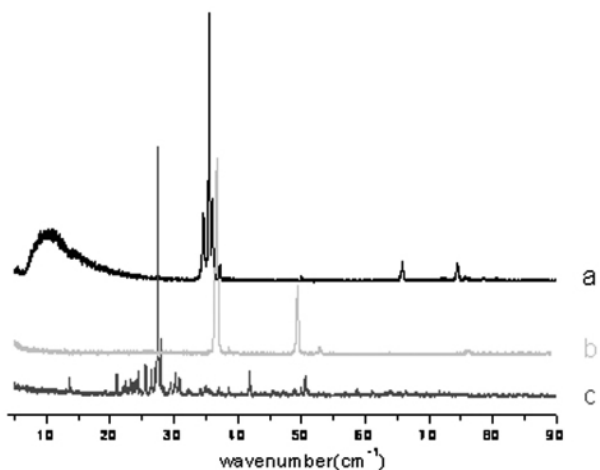
以 MgO、SiO<sub>2</sub> 和 CaO 为主要化学组成的玉器样品有 12 件,即:BBBW -1、BBBW -2、BBBW -3、BBBW -5、BBBW -6、BBBW -7、BBBW -8、BBBW -9、BBBW -10、BBBW -11、BBBW -12、BBBW -14。该类样品的主要化学成分分布范围为:MgO22.5%~25.1%、SiO<sub>2</sub> 57.5%~59.2%、CaO11.8%~13.2%,次要化学成分为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.26%~2.87%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.04%~2.45%)、Na<sub>2</sub>O (0.93%~2.03%),其它氧化物如 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O、MnO 等一般都低于 1%。上述样品的主要成分与透闪石 [tremolite, Ca<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub> (OH)<sub>2</sub>] 的理论值



图一 方形玉饰佩件样品 BBBW -7(M1:41)的 XRD 图



图二 样品 BBBW -7c 青色点 Raman 图谱

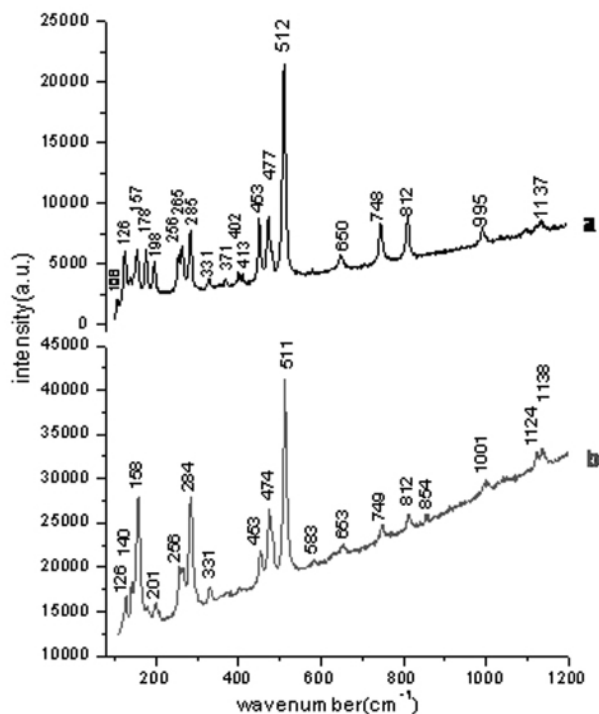


图三 样品 BBBW -4(M1:38)及天河石样品的 XRD 图谱  
a.串珠饰 BBBW -4,固体;b.天河石 M-A1b 固体;  
c.天河石 M-A1b 粉末

(MgO 25.4%、SiO<sub>2</sub> 60.5%、CaO 14.1%)较为一致。其比值  $R [Mg^{2+}/[Mg^{2+}+Fe^{2+}(3+)]]$  分布范围为 0.941~0.995,皆>0.9(见表二)均为透闪石,未发生向阳起石转变。

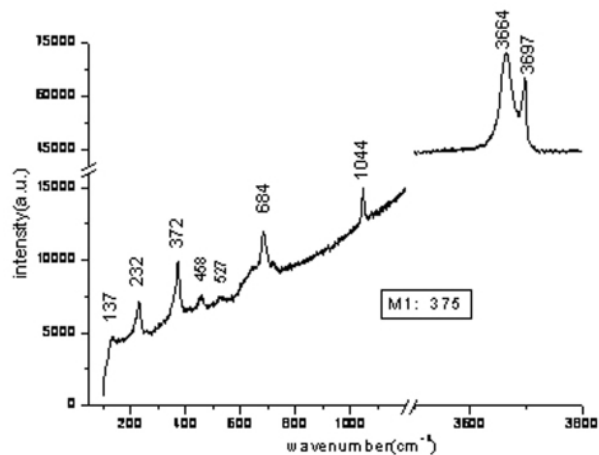
#### 2. XRD 分析结果

XRD 分析,结果表明上述样品的主要物相是透闪石,如一号墓出土的方形玉饰佩件样品 BBBW -7 (M1 :41)的

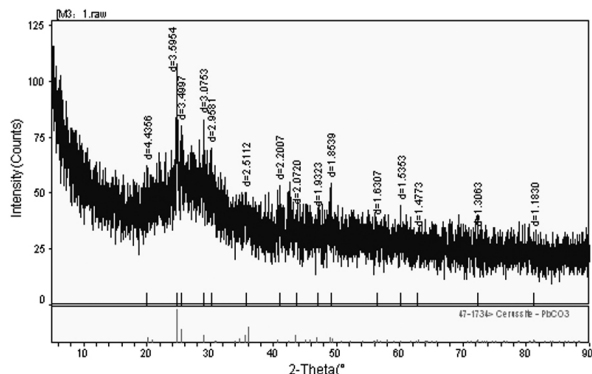


图四 样品 BBBW -4 和微斜长石(Microcline)的 Raman 图谱

a.BBBW -4, M1:38, 488nm; b. 微斜长石 (Microcline, R050150, Crystal Peak area, Park/Teller Counties, Colorado, USA), 514nm



图五 样品 BBBW -13 黑色点的 Raman 图谱



图六 样品 BBBW -15 的 XRD 图谱

XRD 谱线与 PDF 卡片 86-1318 比较吻合 (XRD 谱图见图一)。详细的测试结果见表三。

### 3. Raman 分析结果

表四列举了该批玉器样品的 Raman 测试结果。由测试结果可知,上述透闪石型玉器样品大都检测出透闪石的特征峰,可以看到标志[O-H]根的伸缩振动( $3672\sim3681\text{cm}^{-1}$ )、Si-O 的伸缩振动峰 ( $1047\sim1062\text{cm}^{-1}$ )、硅氧四面体链中 Si-O-Si 的伸缩振动峰( $672\sim675\text{cm}^{-1}$ )以及晶格振动峰值 ( $394\text{cm}^{-1}$ 、 $221\sim228\text{cm}^{-1}$ )、 $178\sim182\text{cm}^{-1}$  与本中心检测的新疆和田透闪石玉的 Raman 峰相似。图二展示了透闪石型玉器样品 BBBW -7c (方形玉饰佩件青色点 M1 #1) 的 Raman 图谱,这 4 件样品的 Raman 散射峰比较强,除了以上几个透闪石的特征峰之外,在  $3660\text{cm}^{-1}$ 、 $1029\text{cm}^{-1}$ 、 $934\text{cm}^{-1}$ 、 $467\text{cm}^{-1}$ 、 $417\text{cm}^{-1}$ 、 $370\text{cm}^{-1}$  和  $160\text{cm}^{-1}$  波段亦检测出几组透闪石 Raman 散射峰。

样品 BBBW -6d (玉饰件红色点 M1 #40) 的 Raman 散射峰为  $1434\text{cm}^{-1}$ 、 $1282\text{cm}^{-1}$ 、 $632\text{cm}^{-1}$ 、 $428\text{cm}^{-1}$ 、 $341\text{cm}^{-1}$ 、 $253\text{cm}^{-1}$ , 样品 BBBW -7a (方形玉饰佩件红色点 M1 #1) 在  $1451\text{cm}^{-1}$ 、 $1375\text{cm}^{-1}$ 、 $1289\text{cm}^{-1}$ 、 $1016\text{cm}^{-1}$ 、 $875\text{cm}^{-1}$ 、 $640\text{cm}^{-1}$ 、 $127\text{cm}^{-1}$  附近存在弱的 Raman 散射峰,明显不是透闪石特征峰,而与辰砂 (Cinnabar, 化学结构式为  $\text{HgS}$  RRUFF ID: R050072) 的 Raman 散射峰( $1445\text{cm}^{-1}$ 、 $1280\text{cm}^{-1}$ 、 $494\text{cm}^{-1}$ 、 $474\text{cm}^{-1}$ 、 $420\text{cm}^{-1}$ 、 $285\text{cm}^{-1}$ 、 $251\text{cm}^{-1}$ 、 $219\text{cm}^{-1}$ )十分相近。

### (二) 其他玉器样品 (2 件)

#### 1. PIXE 化学成分分析结果

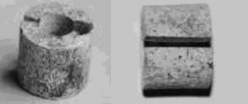
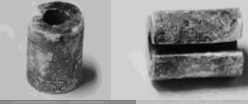
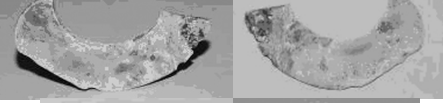

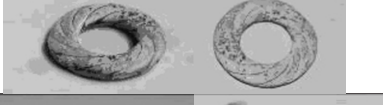
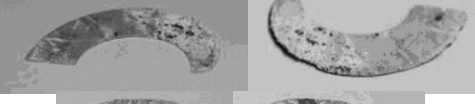

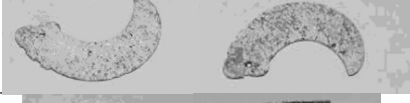


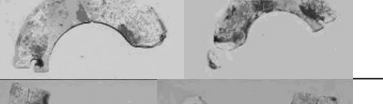


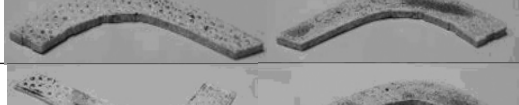


样品 BBBW -4 (M1 38 玉串珠饰) 的主要化成分为  $\text{SiO}_2$  62.8%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  19.2%、 $\text{K}_2\text{O}$  14.3%, 并含有少量的  $\text{Na}_2\text{O}$  2.50%。与微斜长石 (microcline, 化学结构式为  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) 的理论化成分 ( $\text{SiO}_2$  64.8%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  18.3%、 $\text{K}_2\text{O}$  16.9%) 非常接近。

样品 BBBW -13 (M1 375 玉扳指) 的主要化成分为  $\text{MgO}$  和  $\text{SiO}_2$ , 样品不同颜色部位的主要化成分基本相同, 其墨绿色部位和淡黄色部位的主要化成分为  $\text{MgO}$  40.7%、 $\text{SiO}_2$  49.0%, 淡黄色部位分别为 41.1% 和 49.0%, 两个部位的比值  $w(\text{SiO}_2)/w(\text{MgO})$  分别为 1.20 和 1.19。样品墨绿色部位的次要化成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4.75%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2.26%)、 $\text{Na}_2\text{O}$  (2.15%), 淡黄色的次要化成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4.27%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2.06%)、 $\text{Na}_2\text{O}$  (1.69%)。该样品的主要化成分与蛇纹石 (Serpentine, 化学结构式为  $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ) 的理论化成分值 ( $\text{MgO}$  43.63%、 $\text{SiO}_2$  43.36%, 比值  $w(\text{SiO}_2)/w(\text{MgO})=0.99$ ) 非常接近, 略有富硅贫镁的特点。

#### 2. XRD 分析结果

经过 XRD 分析发现, 样品 BBBW -4 主要 X-射线衍

表一 安徽蚌埠双墩一号墓和三号墓出土玉器等样品一览表(春秋~战国)

样品编号	出土编号	器物名称	时代	完残程度	照 片
BBBW - 1	M1 35	管状块	春秋	完整	
BBBW - 2	M1 36	管状块	春秋	残	
BBBW - 3	M1 37	玉饰件	春秋	残	
BBBW - 4	M1 38	玉串珠饰	春秋	完整	
BBBW - 5	M1 39	玉环	春秋	完整	
BBBW - 6	M1 40	玉饰件	春秋	完整	
BBBW - 7	M1 41	方形玉饰佩件	春秋	完整	
BBBW - 8	M1 42	玉饰件	春秋	完整	
BBBW - 9	M1 43	管状玉块	春秋	完整	
BBBW - 10	M1 44	玉饰件	春秋	残	
BBBW - 11	M1 45	玉饰件	春秋	残	
BBBW - 12	M1 46	玉饰件	春秋	残	
BBBW - 13	M1 375	玉扳指	春秋	完整	
BBBW - 14- 1	M3 38- 1	玉璜	战国	完整	
BBBW - 14- 2	M3 38- 2	玉璜	战国	残	
BBBW - 15	M3 :1	玻璃璧	战国	残	

表二 安徽蚌埠双墩一号墓和三号墓出土玉器及玻璃器的化学成分主量元素 PIXE 的分析结果

样品编号	器物名称	原始编号	化学成分(wt%)																	Mg <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup> +Fe <sup>2+</sup> (%)	主要物相
			Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	NiO	CuO	ZnO	BaO	PbO		
BBBW - 1	管状玦	M1 35	0.93	23.9	1.38	58.3	0.19	0.07	12.8	0.01	0.01	0.06	2.35	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.953	透闪石
BBBW - 2	管状玦	M1 36	2.03	25.1	1.04	58.5	0.57	0.10	12.3	0.00	0.00	0.05	0.26	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.995	透闪石
BBBW - 3	玉饰件	M1 37	1.35	24.6	1.17	58.8	0.40	0.06	11.8	0.02	0.03	0.13	1.65	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.967	透闪石
BBBW - 4	玉串珠饰	M1 38	2.50	0.75	19.0	62.8	0.38	14.31	0.13	0.00	0.01	0.01	0.07	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00		微斜长石
BBBW - 5	玉环	M1 39	1.99	23.6	2.15	57.7	0.57	0.15	13.2	0.03	0.03	0.05	0.52	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.989	透闪石
BBBW - 6	玉饰件	M1 40	1.68	24.3	1.22	58.1	0.43	0.13	12.0	0.01	0.05	0.12	1.87	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.963	透闪石
BBBW - 7	方形玉饰佩件	M1 41	1.18	23.3	1.72	57.8	0.44	0.13	13.1	0.22	0.07	0.03	1.97	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.959	透闪石
BBBW - 8	玉饰件	M1 42	1.96	24.3	1.66	57.7	0.56	0.21	12.2	0.02	0.00	0.06	1.27	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.974	透闪石
BBBW - 9	管状玉玦	M1 43	1.77	24.2	1.84	57.5	0.21	0.08	12.1	0.00	0.02	0.08	2.21	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.956	透闪石
BBBW - 10	玉饰件	M1 44	0.94	24.7	2.22	59.2	0.21	0.18	11.8	0.04	0.06	0.08	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.987	透闪石
BBBW - 11	玉饰件	M1 45	1.25	22.5	2.22	58.7	1.10	0.07	12.8	0.01	0.06	0.14	1.04	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.977	透闪石
BBBW - 12	玉饰件	M1 46	1.08	23.0	1.97	58.2	0.53	0.20	11.9	0.01	0.05	0.15	2.87	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.941	透闪石
BBBW - 13a	玉扳指	M1 375A	2.15	40.7	2.26	48.9	0.32	0.15	0.04	0.01	0.11	0.07	4.75	0.04	0.18	0.19	0.01	0.00	0.00		叶蛇纹石
BBBW - 13b	玉扳指	M1 375B	1.69	41.1	2.06	49.0	0.42	0.30	0.17	0.05	0.23	0.04	4.27	0.05	0.27	0.27	0.00	0.00	0.00		叶蛇纹石
BBBW - 14- 1	玉璜	M1 38	1.23	23.9	2.45	58.4	0.39	0.11	12.4	0.01	0.04	0.04	0.96	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.980	透闪石
BBBW - 15	玻璃璧	M1 :1	0.67	0.77	10.7	66.5	1.15	0.15	2.99	0.00	0.02	0.02	0.35	0.02	0.00	0.06	0.00	2.98	13.7		铅钡玻璃

表三 蚌埠市双墩一号墓和三号墓出土样品 XRD 分析结果

样品	d 值和强度													对应 PDF 卡片
BBBW - 1 MI 35	d(Å)	2.74	3.17	2.57	1.52	3.45	1.45	3.18	1.59	2.03	2.98	9.09	8.91	73- 0267 Tremolite
	I%	100	59	58	42	34	31	29	28	24	24	24	22	
BBBW - 2 MI 36	d(Å)	2.74	2.98	2.56	3.18	3.32	2.62	2.18	1.30	4.62	3.45	1.52	9.22	73- 0267 Tremolite
	I%	100	75	75	68	55	40	39	39	36	36	36	25	
BBBW - 3 MI 37	d(Å)	3.15	2.55	2.72	8.64	2.95	3.30	2.17	4.57	4.93	9.24	2.33	1.65	44- 1402 Tremolite
	I%	100	96	90	68	65	61	53	51	47	40	34	33	
BBBW - 4 MI 38	d(Å)	2.53	2.49	2.59	11.48	1.42	1.27	2.41						19- 0926 Microcline
	I%	100	27	22	7	7	6	5						
BBBW - 5 MI 39	d(Å)	3.16	8.49	1.45	3.31	1.91	2.97	2.97	9.09	4.58	2.36	2.34		73- 0267 44- 1402
	I%	100	34	29	28	19	19	18	17	15	14	13		
BBBW - 6a MI 40a	d(Å)	3.15	8.68	2.72	3.30	4.57	2.96	2.17	2.61	1.44	2.33	1.66	9.26	44- 1402 Tremolite
	I%	100	55	43	40	30	29	25	24	22	21	21	20	
BBBW - 6b MI 40b	d(Å)	3.15	8.65	3.30	2.72	4.58	1.66	2.96	2.61	2.17	2.35	1.44	2.75	44- 1402 Tremolite
	I%	100	49	42	35	23	21	20	20	20	19	19	19	
BBBW - 7 MI 41	d(Å)	2.68	3.09	2.91	3.34	3.24	2.15	8.24	1.43	1.64	2.00	2.71	8.79	86- 1318 Tremolite
	I%	100	79	53	52	47	45	44	40	38	37	31	22	
BBBW - 8 MI 42	d(Å)	2.70	2.54	2.94	1.44	2.16	1.51	3.13	3.28	2.28	2.59	8.54	1.65	75- 0861 Tremolite
	I%	100	93	70	62	60	58	54	48	47	46	43	42	
BBBW - 9 MI 43	d(Å)	2.70	3.12	2.94	2.53	3.27	2.16	1.65	1.44	3.38	2.01	2.33	8.29	86- 1318 Tremolite
	I%	100	95	90	68	64	63	51	50	50	42	39	23	
BBBW - 10 MI 44	d(Å)	3.12	3.28	2.71	8.61	2.94	4.54	2.16	1.44	9.03	1.65	3.34	2.32	44- 1402 Tremolite
	I%	100	57	48	46	43	40	30	29	27	27	27	22	
BBBW - 11 MI 45	d(Å)	3.07	2.66	3.21	8.06	2.90	2.30	1.43	2.14	3.32	2.69	4.41	8.55	44- 1402 Tremolite
	I%	100	79	61	57	52	43	40	39	38	38	38	30	
BBBW - 12a MI 46a	d(Å)	3.12	8.42	2.69	3.26	2.93	2.53	8.91	4.49	2.16	1.44	3.37	1.65	44- 1402 Tremolite
	I%	100	76	61	54	46	42	39	38	34	31	29	29	
BBBW - 12b MI 46b	d(Å)	3.13	8.53	2.71	3.27	2.94	4.51	8.76	1.44	2.53	3.39	1.65	9.18	44- 1402 Tremolite
	I%	100	62	61	53	42	40	38	33	32	31	26	17	
BBBW - 14- 1 MI 38- 1	d(Å)	3.10	2.69	3.25	8.29	2.92	2.52	1.44	2.15	2.31	3.35	1.64	8.78	44- 1402 Tremolite
	I%	100	69	58	58	56	44	42	41	37	36	32	26	
BBBW - 14- 2 MB 38- 2	d(Å)	3.07	8.07	2.66	2.89	3.21	1.43	1.64	2.29	2.50	2.55	2.13	1.49	44- 1402 Tremolite
	I%	100	48	47	44	40	37	33	29	28	27	26	22	
BBBW - 15 MB 41	d(Å)	3.60	3.08	2.96	3.50	1.85	2.20	4.44	2.51	1.54	2.07			47- 1734 Cerussite
	I%	100	62	48	45	45	41	35	29	29	28			



表四 安徽蚌埠双墩一号墓和三号墓出土透闪石型玉器样品的拉曼峰值一览表(488nm)

样品	出土编号	器名	拉曼峰( $\text{cm}^{-1}$ )														测试部位
			3674 <sup>vs</sup> ①	3661 m	1059 m		931 vw	673 s			394 vw	372 vw	222m	178 m	160 vw	131 w	
BBBW - 1a	M1 :35	管状块															深青色
BBBW - 2a	M1 :36	管状块	3681vw		1059 vw			674 vw									深褐色
BBBW - 2b	M1 :36	管状块						675 w									淡黄色
BBBW - 2c	M1 :36	管状块	3672 m		1047 m			673 s					221 s			133 w	白色
BBBW - 3a	M1 :37	玉饰件	3674 s		1059 m			673 s			394 w		221 w	182 w		133 w	青色
BBBW - 3b	M1 :37	玉饰件					788 w	672 s	527 w				228 m			146 w	白色
BBBW - 5a	M1 :39	玉环	3674 vs		1062 m	1029 w	930 w	674 s	529 vw	416 w	394 m	369 m	223 m	178 w	159 w	123 vw	灰色
BBBW - 5b	M1 :39	玉环	3674 vs		1061 m	1028 w		673 s					222 w	178 w			白色
BBBW - 6a	M1 :40	玉饰件	3674 vs		1059 w			674 s			394 w		224 w	178 m			青色
BBBW - 6b	M1 :40	玉饰件			1057 w			672 s					224 w			129 w	白色
BBBW - 7b	M1 :41	方形玉佩饰	3674 vs	3660 w	1060 m	1031 w		673 s			394 w		223 m	178 m	160 w		白色
BBBW - 7c	M1 :41		3849sh	3660 w	1059 s	1029 w		673 vs	529 vw	417 vw		370 vw	222 m	178 m	160 w		青色
BBBW - 8a	M1 :42	玉饰件			1058 m			673 s					222 w	178 w			青色
BBBW - 11a	M1 :45	玉饰件	3674 s		1058 m			674 s			394 vw		224 m	180 vw	160vw		青灰色
BBBW - 11b	M1 :45	玉饰件						673 w									白色
BBBW - 14- 1a	M1 :38- 1	玉璜	3674 vs	3658 vw	1060s	1027 w	931 w	673 vs	529 vw	417 vw	394 m	370 vw	223 m	178 m	160 m	123	青色
BBBW - 14- 1b	M1 :38- 1	玉璜	3674 s		1059 m			673 vs					223w				白色
和田透闪石					1048 s		932m	673 vs	523 w		375 sh		221 m				
Tentative assignment			$\nu_3$ [O- H ]		$\nu_3$ (Si- O)		$\nu_4$ (Si- O- Si)	$\nu$ 晶格	$\delta$ (Si- O)		$\nu$ 晶格		$\nu_4$ (Si- O)				
BBBW - 6d	M1 :40d	玉饰件	1434 sh			1282 s			632 vw			428 w	341 m	253 vs			红色
BBBW - 7a	M1 :41a	方形玉饰佩件	1451 w	1375 w	1289 w	1016 w	875 w	640 w									红色
Cinnabar (HgS)			1445 vs		1280 m				494 m	474 s		285 vw	251 m				

注：① m, medium; s, strong; w, weak; sh, shoulder;  $\nu$ , very; br, broad.

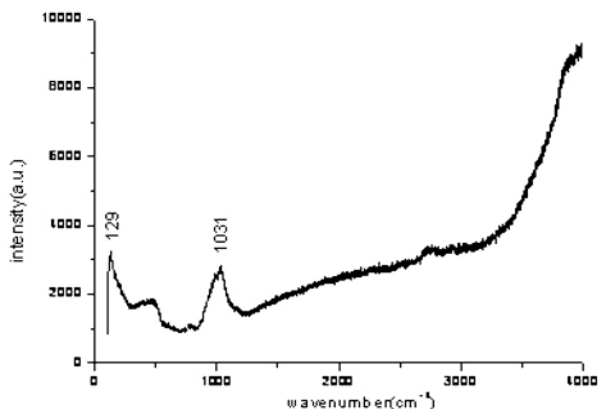
表五 蚌埠双墩 M1、M3 出土玉器 PIXE 次量和微量元素分析结果

矿物类型	样品编号	出土编号	器 名	化学成分( $\mu$ g/g)										
				Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Hg	Pb
透闪石型	BBBW - 1	M1 35	管状块	651	16450	8	24	152	4	5	5	13	54	0
	BBBW - 2	M1 36	管状块	318	1750	11	9	128	0	25	0	46	113	13
	BBBW - 3	M1 37	玉饰件	1272	11550	0	13	360	0	31	6	35	131	17
	BBBW - 5	M1 39	玉环	269	3640	13	113	112	3	78	0	52	238	56
	BBBW - 6	M1 40	玉饰件	1039	13090	7	40	114	5	33	0	30	432	21
	BBBW - 7	M1 41	方形玉饰佩件	390	13790	25	23	78	0	14	7	333	547	0
	BBBW - 8	M1 42	玉饰件	332	8890	31	32	132	0	29	0	56	326	0
	BBBW - 9	M1 43	管状玉块	681	15470	14	32	141	0	10	0	24	294	25
	BBBW - 10	M1 46	玉饰件	1192	20090	22	31	274	0	40	0	55	445	26
	BBBW - 14	M3 38	玉璜	281	6720	13	23	122	3	6	0	41	38	15
天河石型	BBBW - 4	M1 38	玉串珠饰	0	490	0	23	11	4869	0	0	85	83	843

射峰的晶面指数  $d$  值为 2.59、2.53、2.41、1.82、1.42、1.27Å (见表三和图三 a)。实验中也选取了天河石(Amazonite,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , 微斜长石的一个变种)的固体(M-A1a)和粉末(M-A1b)样品进行对比测试,测定结果见图三 b、c。结果显示,样品 BBBW - 4 的主要晶面间距  $d$  值与天河石样品以及微斜长石相应的  $d$  值基本吻合,与天河石固体样品中的衍射峰部分吻合。样品 BBBW - 4 与天河石固体样品的衍射峰较少,天河石粉末样品的衍射峰则较全,这是由于单晶固体样品在 X 射线衍射仪上会出现晶体择优取向,故只有个别几组晶面的衍射峰被检测到。样品 BBBW - 4 检测到的几组晶面为  $\bar{2}41$ 、310、 $\bar{3}10$ 、 $\bar{1}51$ 、 $\bar{4}23$ 、 $\bar{2}62$ ,天河石固体样品检测到的几组晶面为  $\bar{1}51$ 、060、 $\bar{4}23$ 、 $\bar{2}04$ 、 $\bar{2}62$ 。

### 3. Raman 分析结果

样品 BBBW - 4(M1 38)的 Raman 图谱与 RRUFF 数据库中卡号为 R050150 的微斜长石(microcline)的 Raman



图七 样品 BBBW -15 的 Raman 图谱

峰极为相似(见图四),个别峰值上的差异可能与样品所含杂质有关。

对样品 BBBW - 13(M1 375)黑色部位和黄色部位分别进行了 Raman 光谱测试,其 Raman 散射峰基本一致,图五为 BBBW - 13 黑色点的 Raman 图谱,可以看到该样品中标志叶蛇纹石的  $[\text{O}-\text{H}]$  根的伸缩振动( $3664\sim 3697\text{cm}^{-1}$ )、硅氧四面体链中  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  反伸缩振动( $1044\text{cm}^{-1}$ )、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  伸缩振动( $684\text{cm}^{-1}$ )、硅氧四面体  $[\text{SiO}_4]$  弯曲振动( $372\text{cm}^{-1}$ )及  $[\text{O}-\text{H}-\text{O}]$  基团弯曲振动( $232\text{cm}^{-1}$ ),与本中心检测的辽宁岫岩叶蛇纹石玉的 Raman 峰较为吻合。

### (四) 玻璃器

样品 BBBW - 15(M3 :1,璧)的主要化学成分为  $\text{SiO}_2$  66.5%、 $\text{PbO}$  13.7%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  10.7%、 $\text{CaO}$  2.99%、 $\text{BaO}$  2.98%,其它氧化物如  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$  等皆低于 1.5%。其 XRD 和 Raman 图谱基本都是一条弥散的曲线,但是仍有晶体存在。如图六所示,该样品的晶面间距指数  $d$  值主要为 3.60、3.08、2.96、2.20、1.85,与白铅矿(Cerussite,化学结构式为  $\text{PbCO}_3$ )的特征衍射峰十分吻合。样品在  $1031\text{cm}^{-1}$  和  $129\text{cm}^{-1}$  附近有两个 Raman 散射峰(见图七),前者比较宽,与  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  四面体伸缩振动有关,后者与  $\text{Pb}$  离子振动有关。该样品系铅钡系统玻璃,其中  $\text{PbO}$  为助熔剂,可能源于方铅矿(Galenite,化学结构式为  $\text{PbS}$ ),而白铅矿系玻璃的风化产物, $\text{BaO}$  为乳浊剂。

## 四、讨 论

### 1. 透闪石型玉器

此次检测分析蚌埠双墩一号春秋墓的 14 件样品中,透



闪石型玉器有 12 件,约占总数的 86%;双墩三号战国墓 2 件样品中 1 对玉璜亦为透闪石型玉器。这些透闪石型玉器的比值  $R\{Mg^{2+}/[Mg^{2+}+Fe^{2+}(3+)]\}$  皆  $>0.94$ , 均为未发现阳起石的物相。

透闪石型玉石有两种地质成因,即由镁质大理石与中酸性岩浆(花岗岩)接触变化而成和蛇纹石超基型岩自变质或区域变质而成两种。本中心分析了国内外各地的透闪石样品,前者以 Zn、Mn 及 Zr 为主要微量元素,Cr、Co 及 Ni 很少或全( $<10\mu\text{g/g}$ ),而后者 Cr、Ni 及 Co 的含量较高( $>50\mu\text{g/g}$ )。为了探索双墩一号春秋墓和三号战国墓出土的透闪石型玉器的成矿类型和玉料来源信息,采用 PIXE 分析方法对其次量和微量元素进行了测试,分析结果见表五。由表五可知,这些透闪石型玉器中不含 Cr、Co、Ni 的含量也比较低( $\leq 31\mu\text{g/g}$ ),而以 Zn、Mn、Zr 及 Hg 为主要微量元素,可以确定是属于镁质大理石岩与中酸性接触变化而成。这为寻找该批透闪石型玉器的矿料来源提供了线索。

## 2. 天河石型玉器

双墩一号春秋墓中还出土 1 件绿色玉珠串饰(BBBW-15,MI 38),其矿物组分为微斜长石。微斜长石是一种常见的矿物,产于火山岩中,属于富钾长石矿物中的一种,为含钾铝硅酸盐,属三斜晶系,莫氏硬度为 6。其颜色有白到米黄、红色,具有玻璃光泽,比较脆。它有一个亮绿到亮蓝绿的变种叫天河石(Amazonite),又称“亚马孙石”,玻璃光泽,蓝色和蓝绿色,半透明至微透明,与翡翠相似,被称为准宝石。代表产地有巴西、美国、加拿大和俄罗斯,在中国主要产自四川、内蒙古、云南及江苏等地。样品 BBBW-4 即为天河石加工而成。

天河石装饰品在古代非洲、北美洲以及西亚的两河流域等地比较流行,如苏丹喀土穆地区的 Kadero 遗址曾出土有新石器时代早期(5000BC)的用天河石和孔雀石制成的小型块状私人装饰品。在古代埃及,王朝前时代到罗马化时代有许多天河石制作的珠子、护身符和镶嵌物。3330 年前,著名的法老图坦卡蒙的项链上就镶嵌有天河石。腓尼基人、新大陆阿兹台克人、玛雅人以及委内瑞拉、巴西、特立尼达岛、威斯康星州和加利福尼亚州的土著居民都曾使用过天河石。此外,天河石珠及印章也发现于公元前 8 世纪的新亚述地区。而在我国古代墓葬或遗址中天河石装饰品极为少见,辽宁牛河梁遗址曾出土 1 件天河石小坠珠,另外陕西沛西张家坡西周墓地有 1 件含天河石和透闪石两种矿物的柄形器。最近笔者在内蒙林西井沟子晚期青铜时代墓地也发现 11 件天河石管、珠饰品。天河石与绿松石同属于绿色系玉石,但绿松石在我国古代北方尤其是中原地区的新石器时代至商周时期比较流行,天河石饰品的偶然出现可

能是作为绿松石的一种替代品。

由表五可知,样品 BBBW-4 的主要微量元素为 Rb( $4869\mu\text{g/g}$ )、Pb( $843\mu\text{g/g}$ )和 Fe( $490\mu\text{g/g}$ ),Rb 含量最高。传统观点认为,天河石的颜色(绿色)及其深浅主要是由  $Rb^{+}$  以类质同象形式代替  $K^{+}$  而产生<sup>⑪⑫</sup>。 $Rb^{+}$  作为微量元素取代了天河石晶体结构中的  $K^{+}$ ,从而引起晶体结构缺陷,这种缺陷对可见光产生选择性吸收而使天河石呈现绿色<sup>⑬</sup>。也有资料表明,天河石的颜色是由于  $Pb^{2+}$  置换  $K^{+}$  后,由于捕获电子, $Pb^{2+}$  转变为  $Pb^{+}$  而呈绿色,当  $Fe^{3+}$  转变为  $Fe^{2+}$  时呈蓝色<sup>⑭</sup>。样品 BBBW-4 呈亮蓝绿色,应该是由 Rb、Pb 和 Fe 三种离子综合致色的结果。

## 3. 玉器的受沁

笔者对一号墓填土进行了 PH 酸碱度测试,其 PH 值为 6.73,呈中性,这对墓葬随葬品的腐蚀作用较低。双墩一号墓室外器物箱中出土的 1 件墨绿色玉指板(BBBW-13,MI:375),其矿物组成属于叶蛇纹石。该样品保存完好,未受沁,色泽莹润。然而墓室中出土的透闪石型玉器,普遍受沁,呈现“鸡骨白”现象。一般而言,透闪石型玉器较蛇纹石型玉器耐腐蚀,但双墩一号墓出土的透闪石型玉器的腐蚀和受沁程度远大于蛇纹石型玉器,放置的位置不同应是造成这种差异的主要原因之一。这些透闪石型玉器主要是墓主人佩戴在胸前的项饰,墓室之中除了墓主人钟离国国君“柏”之外,还有 10 个殉人及三牲,这些尸骨腐化之后,对玉器的腐蚀相当严重。而对器物箱中的蛇纹石型玉扳指腐蚀影响较轻。值得注意的是,同样是墓主人胸前佩戴的天河石质玉串饰 BBBW-4(MI 38)则保存较好,色泽鲜艳,耐腐蚀性较强。由此可见,相对于宏观埋藏环境,墓室微观环境及玉器的材质对玉器保存影响更大。

## 4. 辰砂

双墩一号墓的填土中有大量的红色物质,并在随葬品上多有附着,如样品方形玉饰件 BBBW-7(MI 41)的内表面和玉饰件样品 BBBW-6(MI 40)表面也附着这一红色物质,经过 Raman 光谱测试为辰砂(Cinnabar HgS)。

辰砂,硫化物类矿物辰砂族,化学成分为天然硫化汞,属于无机化合物。又名朱砂、丹砂、赤丹、汞沙,原名丹砂,始载于《神农本草经》。因历史上湖南辰州出产的天然硫化汞丹砂最佳而得名辰砂,《本草图经》曰:“丹砂‘今出辰州、宜州、阶州,而辰州者最胜,谓之辰砂’<sup>⑮</sup>”。辰砂有红色和黑色两种晶体,存在于自然界的多呈红褐色。我国古代主要用朱砂作医药、颜料和防腐剂<sup>⑯</sup>。朱砂在古代早期墓葬或遗址中较为常见,有代表宗教上的鲜血和灵魂的意义。在旧石器时的尼安德特人、克罗马农人即以朱砂或赭石处理尸体以期死者复生的葬俗,我国山顶洞人墓葬中也是如此,到新石器

时代则更为普遍。在良渚文化、马家窑文化、广汉三星堆、河南殷墟等遗址都曾发现用朱砂涂染的装饰品和尸骨<sup>⑩</sup>。结合双墩一号墓的墓葬资料,认为该墓中的辰砂主要是代表宗教上的鲜血和灵魂的意义。

### 5. 玻璃器

双墩三号战国墓的有1件璧(BBBW-15 M3:1)经检测是我国传统的铅钡系统玻璃。中国最早的铅钡硅酸盐玻璃器是安徽亳州出土的半透明“眼”珠,属于春秋末战国初。这类玻璃大部分出自湖南,属于西周时期,到战国中晚期的玻璃制品大量出现,大部分为玻璃珠、玻璃璧(谷纹璧为主,也有云纹璧)。早期的铅钡玻璃中PbO含量一般比较高,大都在20%~45%,BaO的含量在10%左右,而SiO<sub>2</sub>的含量一般在30%~50%。PbO的引入主要是为了降低玻璃的融化温度。氧化钡的引入也可以有效降低玻璃的融化温度,但它容易产生析晶,使玻璃混浊,形成乳白色,可以起到仿玉的效果。西汉以后,逐步发展为铅硅酸盐玻璃<sup>⑪</sup>。双墩三号战国墓出土的这件玻璃璧中PbO和BaO的含量都较低,分别为13.7%和3.0%,而SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量较高,分别为66.5%和10.7%。这与其他地区出土这一时期的铅钡玻璃的主要化学成分有一定差别,这可能是由于玻璃表面风化导致PbO和BaO的变化。这件玻璃器在造形上是我国传统的玉璧造型,在色泽上如春天里新生的嫩叶,具有乳浊感,主要目的是为了仿玉。

## 五、结 论

此次分析的蚌埠双墩一号春秋墓和三号战国墓出土的样品以玉器为主,其中透闪石型玉器占85%以上,另外有1件天河石型玉器和1件蛇纹石型玉器。透闪石型玉器主要是墓主人随身佩带的装饰品,普遍受沁,出现白花(“鸡骨白”)现象,而墓室外器物箱中出土的蛇纹石型玉扳指则保存完好,未曾受沁,这说明埋藏微环境与玉器的保存密切相关。与透闪石型玉器相比,同出的天河石型玉器保存较好,表明其耐腐蚀性较强。天河石在我国有诸多产地,从器形以及所处的时代和地理背景来看,应该来自国内。笔者分析的内蒙林西井沟子墓地出土的天河石珠、管的Ni和Sb含量较高,而蚌埠双墩一号墓的天河石珠则不含Ni和Sb,说明两者产地有一定差别,但具体产地的确定还需进一步分析以获得更多的数据才能判断。

此外,M3出土1件战国时期的铅钡系统玻璃璧,系压铸而成。在造型和色泽上都是为了实现仿玉的目的。

致谢:感谢中国科学院上海光学精密机械研究所赵红霞女士在Raman光谱的分析过程中给予支持和帮助。

### 参考文献:

阚绪杭、周群、钱仁发、王元宏:《安徽蚌埠双墩一号春秋墓发掘简报》,《文物》2010年第3期。

周群、钱仁发、阚绪杭:《安徽蚌埠市双墩三号战国墓》,《考古》2010年第9期。

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》,《光散射学报》2009年第4期。

刘志勇、干福熹、承焕生,等:《蛇纹石质古玉器的无损分析研究》,《自然科学史研究》2008年第3期。

张朱武、承焕生、干福熹:《不同成矿机理和地质环境下形成的软玉的化学成分特征》,《矿物学报》2010年第3期。

Sadig, Azhari Mustafa. The Neolithic of the Middle Nile Region: An Archeology of Central Sudan and Nubia, Rochester: Fountain Publishers, 2010, 207-208.

Harrell, James. Discovery of Ancient Amazonite Quarries in the Eastern Desert, The annual meeting of the The 58th Annual Meeting of the American Research Center in Egypt, Wyndham Toledo Hotel, Toledo, Ohio, Apr 20, 2007.

George Rapp. Archaeomineralogy (Chapt5, Gemstones Seal Stones and Ceremonial Stones), Series: Natural Science in Archaeology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009,104.

王荣:《古玉器受沁机理初探》,中国科学技术大学博士学位论文,2007年。

闻广:《中国古玉地质考古学研究的续进展》,《故宫学术季刊》1993年第1期。

⑪ 潘兆橹:《结晶学及矿物学》(上册),第176~179页,地质出版社,1998年。

⑫ 北京大学地质学系岩矿教研室:《晶体光学》,第180~223页,地质出版社,1979年。

⑬ 樊行昭、游益彬:《山西交城西榆皮天河石呈色机理的研究》,《太原理工大学学报》2004年第1期。

⑭ 罗曼诺维奇 HQ[前苏联]:《非金属矿床学》,第132~137页,中国地质大学出版社,1985年。

⑮ (宋)苏颂著、尚志钧辑校:《本草图经》,第17页,安徽科学技术出版社出版,1994年。

⑯ 黄家柱:《漫话朱砂》,《中国有色冶金》1986年第3期。

⑰ 王进玉、王进聪:《中国古代朱砂的应用之调查》,《文物保护与考古科学》1999年第1期。

⑱ 干福熹等著:《中国古代玻璃技术的发展》,第225~228页,上海科学技术出版社,2005年。

(责任编辑:刘慧中)