

# 古文物的拉曼光谱分析

祖恩东

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 利用拉曼光谱对云南腾冲出土的新石期的石斧和北京古玩市场上的古玉器进行成分分析. 样品未作任何特殊处理, 用显微共焦拉曼光谱仪对样品不同部位进行分析. 实验发现石斧为蓝晶石矿物而非硬玉; 翡翠制品中含有环氧树脂谱线. 这一研究工作表明, 拉曼光谱作为现代技术非常适合于不允许取样的珍贵艺术品的无损辨识成分分析.

**关键词:** 拉曼光谱; 古文物; 无损检测

**中图分类号:** O657. 37 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007- 855X(2004)03- 0026- 03

## Composition Analysis of Cultural Relics by Raman Spectra

ZU En-dong

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

**Abstract:** Raman Spectroscopy method is employed to respectively analyze the compositions of the stone- axes unearthed from Tengchong Yunnan, and the jade from Beijing curio market. The different positions of the samples are analytically detected with confocal Raman Spectroscopy. It is found that the stone- axes exist in kyanite rather than jadeite, while the jade samples show the featured spectrum of epoxy. The results suggest that Raman Spectroscopy can provide a reliable, effective and non- destruction in- situ means to identify the values of these cultural relics.

**Key words:** Raman Spectra; ancient cultural relics; non- destructive identification

### 0 引言

作为一种宝石和以这种宝石琢成的器物—玉器, 已伴随我们中华民族走过了至少 7000 年的历程. 在这么悠久的岁月中, 罕有一种器物, 具有如此旺盛的生命力. 中国人对玉有着特殊的偏爱, 正如有位专家指出的那样<sup>[1]</sup>, 我们发现一代一代相传下来的巨大而长远的影响力, 玉从很早便成为中华民族的集体潜意识的内在性格的一个组成部分. 集中体现了中华民族审美情趣, 道德观念, 文化内涵的中国古玉器的价值是巨大的. 作为文物的玉器, 它还是历史的载体和见证人, 有不可复制的唯一性, 更为当今世人所器重.

而翡翠就是其中最珍贵的玉石之一. 世界上优质翡翠产于缅甸, 中国的翡翠公认为由缅甸输入, 但最早输入时间一直不详, 且观点不一. 著名地质学家夏湘蓉教授在《中国古代矿业开发史》中指出: “这是一个值得探讨的问题”. 英国历史学家李约瑟在《中国科学技术史》中认为: “18 世纪以前, 中国人并不知道硬玉这种东西, 以后硬玉才从缅甸产地经云南输入中国”. 而现代学者认为, 翡翠与软玉一样, 同样有悠久的历史, 近年来, 我国云南腾冲地区, 曾多次发现翡翠磨制的石斧, 说明早在新石器时期(距今 3 000~ 7 000 年), 翡翠就已经从缅甸传入中国<sup>[2~ 3]</sup>.

利用拉曼光谱对古代材料进行分析研究是目前发展较为迅速的领域之一, 近年来, 国外已有许多这方面的研究报道<sup>[4~ 7]</sup>. 我国是世界上唯一历史连绵不断, 文明长盛不衰的大国, 祖先给我们留下了丰富的文化遗产, 但这方面的研究工作却开展的很少<sup>[8]</sup>. 最近, 我们利用拉曼光谱对云南腾冲地区出土的新石器时期的石斧以及商家在北京古玩市场上购买的古玉进行了分析研究, 以获得成分信息, 对其真伪予以评定.

收稿日期: 2003- 09- 04.

第一作者简介: 祖恩东(1970~ ), 男, 讲师. 主要研究方向: 分子光谱学. E- mail: zend@iampe.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

2000年7月,中国故宫博物院与云南腾冲地区文物管理局联合送来3件石斧(因文物管理要求,文物无法送到北京检测),白色、硬度与翡翠的硬度相仿,要求做无损检测。

2002年12月,云南省质量监督局珠宝检验所送来几件翡翠制品,雕工和成色均不错,购买的商家称此古玉在北京古玩市场购买,为清朝孝庄皇后墓中物品,每件价值近百万。因此,送到拉曼实验室,要求协助鉴别其真伪。

## 1 实验

实验仪器:采用英国Renishaw公司MKI 1000型的显微共焦拉曼光谱仪,入射光为514.5 nm波长的Ar<sup>+</sup>激光。

实验条件:应用显微镜测量系统,测定功率25 mW,扫描3~5次,测量时间为120 s,狭缝为25 μm,物镜为20倍。样品无需特殊处理,直接放于载物台上,物镜聚焦于待测部位后,进行测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石斧

每块石斧样品均按上、下、左、右、中选取5点进行测量,测量后的结果都相同一致。实验发现所谓的“翡翠磨制的石斧”,其矿物成分并不是硬玉,而是蓝晶石矿物(图1)。

蓝晶石的矿物成分为Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]O,空间群为C<sub>1</sub>,其特征谱带与其岛状硅氧四面体有关。它们分别是1 004 cm<sup>-1</sup>属于Si-O-Si的非对称伸缩振动,965 cm<sup>-1</sup>属于Si-O的非对称伸缩振动,906 cm<sup>-1</sup>属于Si-O-Si的对称伸缩振动,675, 661, 644, 610, 590, 569 cm<sup>-1</sup>属于Si-O弯曲振动,491, 443, 419, 390, 364, 331, 306, 296, 283 cm<sup>-1</sup>属于Si-O弯曲振动和Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]的晶格振动。从图1可以发现石斧的拉曼谱峰与蓝晶石矿物的谱峰基本完全吻合,只是谱线的强度有点差别而已。因此,“早在新石器时期(距今3 000~7 000年),翡翠就已经从缅甸传入中国”的观点<sup>[2~3]</sup>值得商榷。

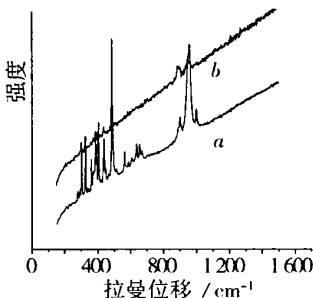


图1 蓝晶石(a)和石斧(b)的拉曼光谱

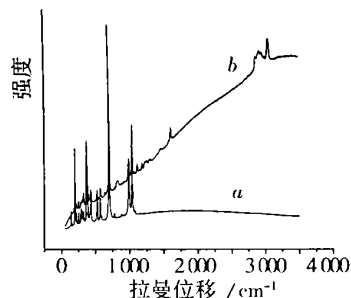


图2 天然翡翠(a)和孝庄皇后墓中古玉(b)的拉曼光谱

2.2 翡翠制品

对所谓“清朝翡翠”制品选择有可疑(微裂隙或有荧光)的部位进行原位拉曼光谱分析。翡翠的矿物成分为硬玉(NaAl[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]),其空间群C<sub>2/c</sub>,在结构中,[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>长链分子与周围阳离子作用相对较弱,把它作为一个孤立单位研究,其对称性为C<sub>2v</sub>。经测量,硬玉的拉曼光谱见图2a,其特征是最强的四条谱带都与具共价键链性质的氧四面体链有关。它们分别是1 037 cm<sup>-1</sup>, 992 cm<sup>-1</sup>,属[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>基团的Si-O对称伸缩振动,698 cm<sup>-1</sup>属Si-O-Si的对称弯曲振动,及378 cm<sup>-1</sup>属Si-O-Si不对称弯曲振动。较弱的拉曼谱带有579 cm<sup>-1</sup>, 525 cm<sup>-1</sup>, 450 cm<sup>-1</sup>, 373 cm<sup>-1</sup>, 304 cm<sup>-1</sup>和259 cm<sup>-1</sup>则分别属离子键性质的M-O伸缩振动及其与Si-O-Si弯曲振动的耦合振动。

图2b中除了包括有翡翠的拉曼谱线外,还含有环氧树脂的谱线。环氧树脂属芳烃类,是含苯的碳氢化合物,环氧树脂的四条强谱带都与苯基有关,1 609 cm<sup>-1</sup>和1 116 cm<sup>-1</sup>属苯基中具共价键的碳碳伸缩振动,3 069 cm<sup>-1</sup>属苯环的碳氢伸缩振动,1 189 cm<sup>-1</sup>属苯环的碳氢面内弯曲振动,2 905和2 869 cm<sup>-1</sup>属CH<sub>3</sub>和CH<sub>2</sub>的伸缩振动<sup>[9]</sup>。环氧树脂用于翡翠的改善处理只是最近20年的事,因此清朝孝庄皇后墓中的翡翠制品不可能有这种含有环氧树脂的玉器,肯定是现代人作假冒充古玉而已。其价格大打折扣,不具有文物的价值。

## 3 结论

1) 云南腾冲地区出土的新石器时期的石斧,许多学者认为是翡翠磨制的,这将改写和确定中国使用

翡翠的历史.但我们利用拉曼光谱测定出石斧的成分不是硬玉,而是蓝晶石.

2) 所谓“清朝孝庄皇后墓中的翡翠”只不过是现代商人为追逐暴利,而通过高科技手段作假注入环氧树脂的翡翠B货,根本不可能是清朝时期的翡翠制品.

3) 通过对上述文物的鉴别,我们发现拉曼光谱技术非常适合于易损和不允许取样的珍贵艺术品的无损分析,可以为文物的真伪鉴别提供依据.同时可以预计,拉曼光谱分析技术必将在我国珍贵文物的研究中发挥重要的作用.

致谢 感谢云南省腾冲县文物局提供的石斧样品,同时感谢昆明理工大学材料学院光电新材料研究所张鹏翔教授的大力支持和帮助.

#### 参考文献:

- [1] 高大伦. 玉器鉴赏[M]. 桂林: 漓江出版社, 1995. 1~ 12.
- [2] 王寒竹. 玉石鉴赏与商贸指南[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1997. 24~ 25.
- [3] 马宝忠. 云南珠宝王国[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1999. 5~ 6.
- [4] Lowell I. McCann, K. Trentelman, T. Possley and B. Golding. Corrosion of Ancient Chinese Bronze Trees Studied by Raman Microscopy[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1999, 30(2): 121~ 132.
- [5] Edwards H G M, Farwell D W, Heron C P, Croft H, David A R. Cat's Eyes in a New Light: Fourier Transform Raman Spectroscopic and Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Study of Egyptian Mummies[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1999, 30(3): 139~ 146.
- [6] Philippe Colombari, Françoise Treppoz. Identification and Differentiation of Ancient and Modern European Porcelains by Raman Macro- and Micro- Spectroscopy[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2001, 32(2): 93~ 102.
- [7] Peter Vandenabeele, Francis Verpoort, and Luc Moens. Non-destructive Analysis of Painting Using Fourier Transform Raman Spectroscopy with Fibre Optics[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2001, 32(4): 263~ 269.
- [8] 左健, 许存义. 古壁画、陶彩颜料的拉曼光谱分析[J]. 光散射学报, 1999, 11(3): 215~ 219.
- [9] 祖恩东, 陈大鹏. 翡翠B货的拉曼光谱鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(1): 64~ 66.

(上接第20页)

3) 从地价模型的复相关系数可以看出, 利用基于优化算法的样本检验剔除结果进行基准地价评估, 其评估结果比利用传统的样本检验剔除结果进行的基准地价评估结果更合理.

4) 对于局部搜索算法和模拟退火算法, 从样本的检验剔除结果和基准地价评估结果来看, 后者优于前者; 从算法的时间效率来看, 前者优于后者.

## 6 小结

地价样本不是简单的、完全的随机样本, 它往往和所处的土地级别有关. 文中提出的基于回归模型与优化算法的样本检验方法, 充分的考虑了样本的空间分布特性, 其检验、剔除结果比传统的样本检验方法更加科学、合理, 在城镇基准评估工作中具有重要意义.

#### 参考文献:

- [1] 王凌. 智能优化算法及其应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001. 17~ 29.
- [2] 国土资源部土地估价师资格考试委员会. 土地估价理论与方法[M]. 北京: 地质出版社, 2000. 12~ 24.
- [3] Damodar N. Gujarati. 计量经济学[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2000. 67~ 128.
- [4] 唐旭. 基于基准地价评估模型的修正体系编制方法研究[J]. 中国土地科学, 2002. 34~ 38.
- [5] 陈幼松, 杨位钦. 实用数理统计方法及应用详解[M]. 北京: 北京科学技术出版, 1998. 83~ 134.
- [6] 王新生, 姜友华等. 模拟退火算法及其在非线性地学模型参数估计中的应用[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2001, (3): 103~ 106.
- [7] 祝国瑞. 模拟退火算法在动态建立基准地价模型中的应用[J]. 武汉大学学报(信息科学版), 2003, (10): 593~ 595.