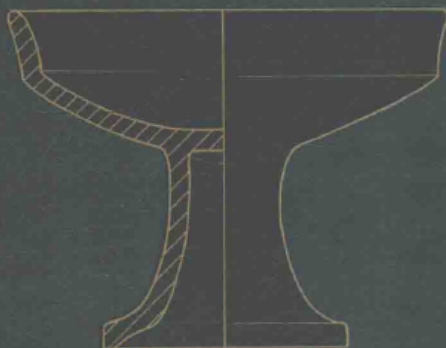
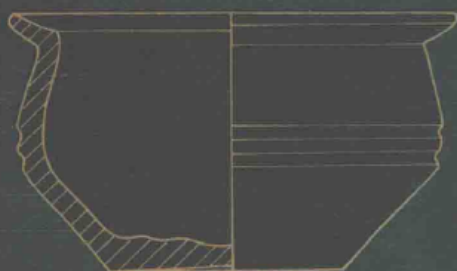
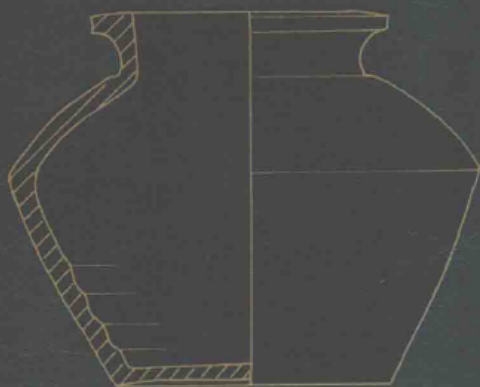
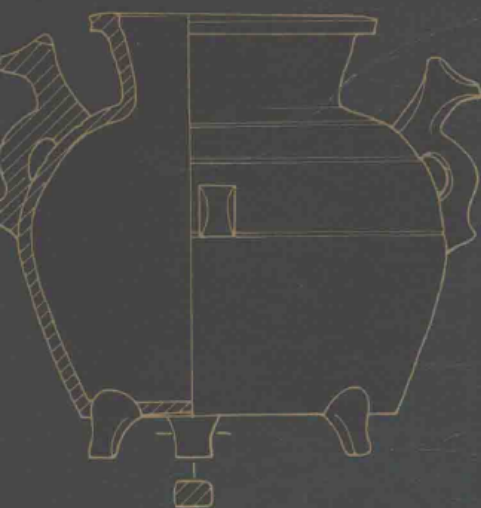
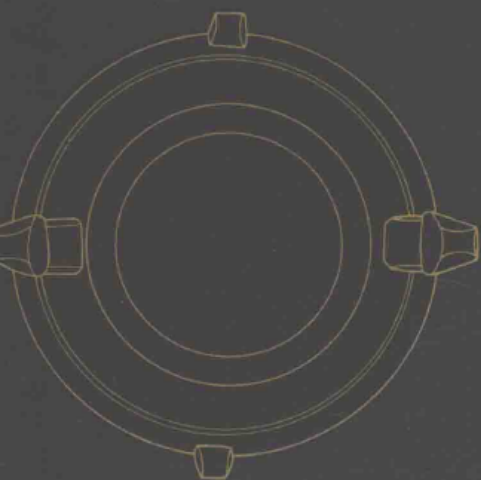


新郑天利两周墓地

下

河南省文物考古研究院 编著

上海古籍出版社



新郑天利两周墓地

下

河南省文物考古研究院 编著

上海古籍出版社

附录二

河南新郑天利东周墓地出土 玉器的科技分析研究

董俊卿 刘 松 李青会

中国科学院上海光学精密机械研究所科技考古中心

胡永庆 樊温泉

河南省文物考古研究院

新郑天利食品厂墓地位于河南省新郑市梨河镇韩城路东段北、郃楼村南。东临乡村道路,南依义兴彩印厂、新郑市晨晖科技有限公司,西接七里闫村耕地,北邻郑州和一正生物科技有限公司,地形呈长方形,总面积22 919.55平方米。

2012年10月-2013年2月,配合郑州天利食品厂的基本建设,对位于郑韩故城南梨河镇郃楼村南的一处东周时期墓地进行了考古发掘。这处墓地是近年来在郑韩故城外发现的一处规模较大且保存完好的公族墓地。

清理春秋战国时期的墓葬313座,出土铜、玉、陶、石、骨、蚌、水晶、玛瑙等不同质料的文物千余件。这些墓葬以土坑竖穴墓为主,除少数中型墓葬外,余皆为小型墓葬,葬具多为一棺一槨,有少量的单棺墓和两槨一棺墓。这批墓葬最大的特点就是保存完好,未经盗扰,因而为我们研究郑韩故城春秋、战国时期的墓葬布局、埋葬习俗以及年代分期提供了宝贵的实物资料。为了解出土玉器隐藏的科技信息,进一步确定玉器的质地、工艺及可能的来源,我们选取37件典型的玉器进行多种无损分析方法的检测和分析,现将分析结果介绍如下。

一、实验方法

1. Raman光谱

在物相鉴定方面分别使用便携式拉曼和激光共焦拉曼光谱仪。其仪器信息如下:

(1) 便携式拉曼光谱仪

采用的MiniRam微型近红外激光拉曼光谱仪^[1],型号为BTR111-785,由美国必达泰克公司

[1] Junqing Dong, Yunling Han, Jiwang Ye, et al, "In situ identification of gemstone beads excavated from tombs of the Han Dynasties in Hepu County, Guangxi Province, China using a portable Raman spectrometer", *Journal of Raman Spectroscopy* 7 (2014), pp.596-602.

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 175 cm^{-1} – $3\,200\text{ cm}^{-1}$,其高灵敏度响应范围在 175 cm^{-1} – $2\,800\text{ cm}^{-1}$ 。采用16位模数转换器,传感器为TE致冷控温2048元阵列传感器。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 10 cm^{-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) 激光共焦拉曼光谱仪(LRS)

采用可移动式LabRAM XploRA激光共焦拉曼光谱仪^[1]对样品进行对比测试。本实验采用532 nm的激光波长,50倍长焦物镜,光栅参数1 800 gr/毫米。空间分辨率横向好于 $1\text{ }\mu\text{m}$,纵向好于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。拉曼频移范围 70 cm^{-1} – $4\,000\text{ cm}^{-1}$;光谱分辨率 $\leq 2\text{ cm}^{-1}$;光谱重复性 $\leq \pm 0.2\text{ cm}^{-1}$ 。每次测定样品前均应采用单晶Si标样分别对两个波长的激光拉曼光谱进行校正。

2. 能量色散型便携式X射线荧光光谱(pXRF)

化学成分分析采用OURSTEX 100FA型便携式能量色散型X射线荧光光谱仪^[2],设备靶材为钯靶(Pd),X射线管的激发电压最高可达40 kV,最大功率为50 W,X射线焦斑直径约为2.5毫米,X射线探测器采用外部场效应管硅漂移探测器,其能量分辨率可达145 eV(Mn K α),为减少空气对X射线的吸收,并利于对轻元素的探测,设备配有低真空样品腔,样品腔内气压为400–600 Pa。设备的参数请参见文献。本次测试主要采用低真空探测单元。

3. 光学相干层析(OCT)分析技术

实验采用的超宽波长频域OCT系统^[3],主要由高速扫描激光(HSL)光源(波长范围为900–1 600 nm,最大功率为50 mW)、干涉仪(日本santec公司IV-2000型)、测量臂和电脑组成。HSL发出的激光经过 1×2 的耦合器后分为两束,一束光经偏振控制器、循环器、准直镜、减光镜(ND filter)、物镜照射到反射镜上,被反射作为参考光。另一束光经偏振控制器、循环器、准直镜、振镜、物镜照射到被探测物体上,物体散射回来的光作为测量光。参考光被光纤收集,经循环器、偏振控制器后与经过循环器返回的测量光在 2×2 耦合器中耦合,干涉,输出信号被平衡检波器探测,经平滑滤波后传输进模数转换(A/D)板,经计算机处理,得到OCT图像。设置测试条件为:样品折射率设置为1.5(取普通硅酸盐材料的平均折射率1.5);信号探测的积分次数设置为4;先选择2D成像模式进行多区域扫描,在基础上选取重点区域进行3D成像模式扫描;图像对比度根

-
- [1] 赵虹霞:《中国古代硅酸盐质文物的显微拉曼光谱研究》,中国科学院上海光学精密机械研究所博士论文,2014年,第12页。
- [2] 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* 6(2013), pp.470–479.
- [3] 董俊卿、李青会、严鑫:《基于OCT成像技术对常见陶瓷文物断面结构的无损分析》,《自然杂志》2015年第5期,第325–331页。

据实测的情况微调整,大致范围为-5-60 dB。

二、实验结果

(一) 玉器材质种类的无损分析结果

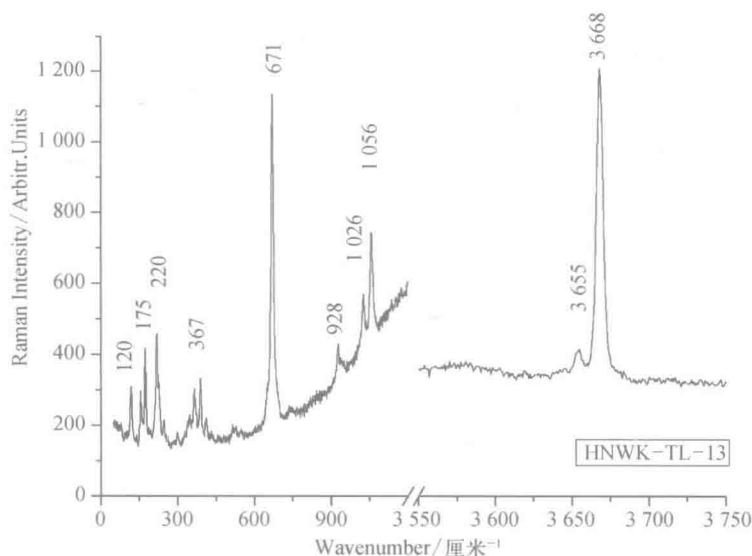
由分析结果可知,天利东周墓地出土的这37件玉器的材质主要有方解石、玉髓、透闪石、滑石和磷灰石。首先采用便携式拉曼光谱仪对该批玉器进行物相分析,表一列举了天利墓地玉器的便携式拉曼分析结果。然后再采用LabRAM XploRA激光共焦拉曼光谱仪对典型的玉器样品进行深入分析,典型的拉曼图谱见图一-图五。结合拉曼分析结果,每种类型的玉器选取具有代表性的部分玉器进行pXRF进行分析,表二列出了天利东周墓地部分样品的pXRF化学成分定量分析结果。

1. 透闪石(tremolite)质玉器

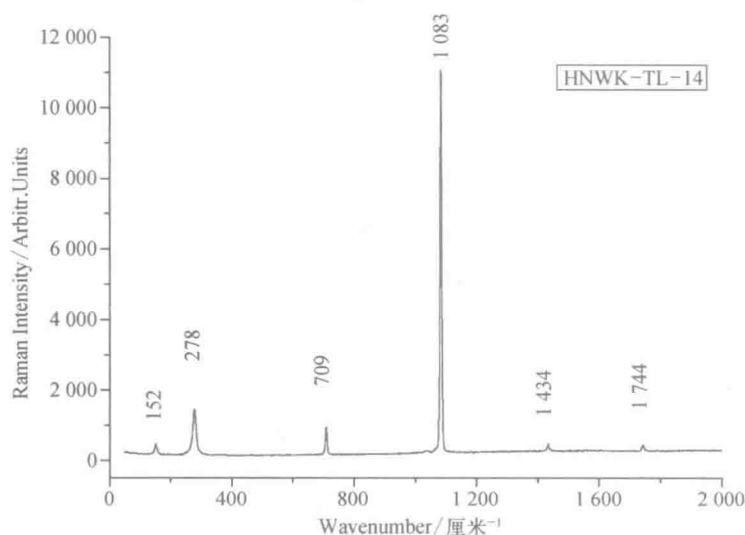
透闪石型玉器共4件,图一为玉片样品HNWK-TL-13的Raman图谱,主要拉曼振动峰为透闪石的特征峰,如175厘米⁻¹、222厘米⁻¹和367厘米⁻¹(晶格振动峰)、671厘米⁻¹(硅氧四面体链中Si—O—Si的伸缩振动峰)、1056厘米⁻¹(Si—O的伸缩振动峰)、3655厘米⁻¹和3668厘米⁻¹(OH⁻¹的伸缩振动峰)。选取了HNWK-TL-13、33和34这3件样品进行pXRF化学成分分析,其主要化学成分为MgO(21.21%—22.20%),SiO₂(58.38%—60.25%)、CaO(12.58%—13.81%)。这与透闪石[Tremolite, 化学结构式为Ca₂Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂]的理论值(MgO 24.81%、SiO₂ 59.17%、CaO 13.81%)基本一致。

2. 方解石(calcite)质玉器

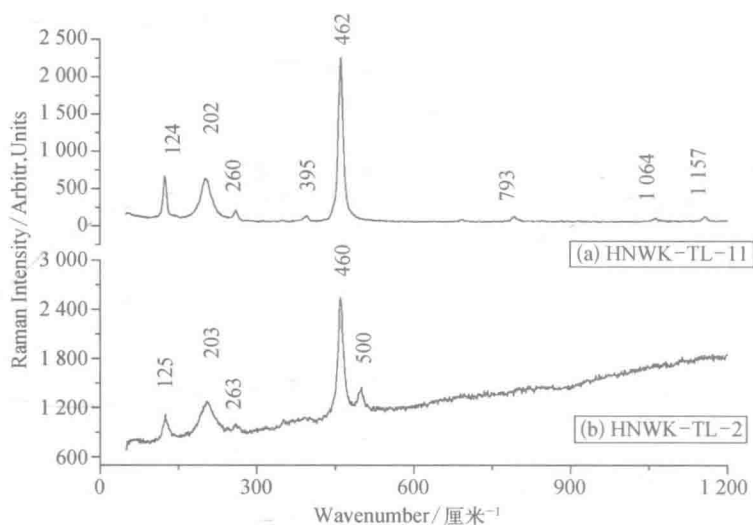
该类玉器数量最多,计16件。图二为玉贝样品HNWK-TL-14的Raman图谱,其中方解



图一 透闪石玉器样品HNWK-TL-13的拉曼图谱



图二 方解石样品 HNWK-TL-14 的拉曼图谱



图三 石英质玉器样品的拉曼图谱

(a: 水晶珠 HNWK-TL-11; b: 玉髓 HNWK-TL-2)

石的特征峰是 $1\,083\text{ cm}^{-1}$ (归属于方解石的 CO_3^{2-} 阴离子团的对称伸缩振动)、 709 cm^{-1} (归属于 CO_3^{2-} 阴离子团的弯曲振动) 和 278 cm^{-1} (归属于 CO_3^{2-} 的晶格振动)。选取 6 件代表性的样品 (HNWK-TL-14、18、25、27、29 和 37) 进行 pXRF 化学成分分析, 其主要组分为 CaO ($80.37\% - 93.33\%$), 次要组分为 SiO_2 ($2.11\% - 8.89\%$), 该类样品中皆含有一定量的 SiO_2 , 说明方解石的纯度欠佳, 伴生有少量石英等杂质矿物。

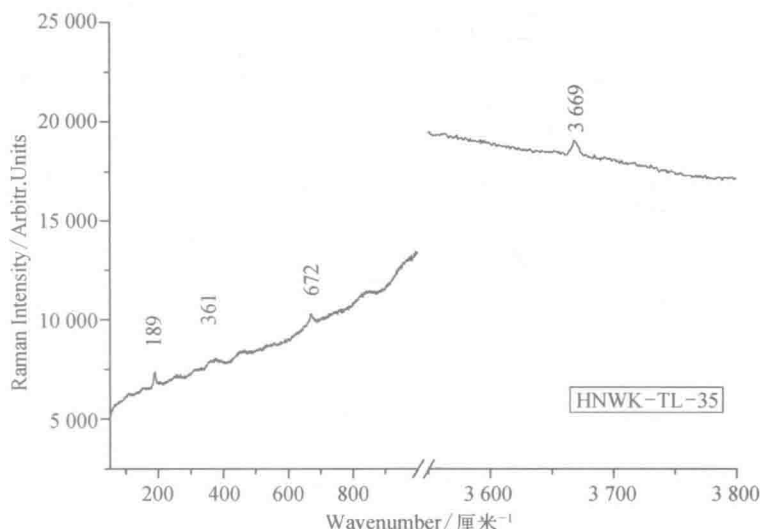
3. 石英 (Quartz) 质玉器

该类样品共计 15 件, 图三 (a) 为水晶珠样品 HNWK-TC-11 的拉曼图谱, 主要拉曼峰在 124 cm^{-1} 、 203 cm^{-1} 、 260 cm^{-1} 、 395 cm^{-1} 、 464 cm^{-1} 、 793 cm^{-1} 、 $1\,064\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,157\text{ cm}^{-1}$ 等附近, 属

于石英的特征峰,其中 $100\text{--}300\text{厘米}^{-1}$ 的拉曼振动峰归属于 Si—O—Si 的弯曲振动和畸变模式, $300\text{--}600\text{厘米}^{-1}$ 的拉曼振动峰归属于 O—Si—O 的弯曲振动, $700\text{--}900\text{厘米}^{-1}$ 的拉曼振动峰归属于 Si—O 键的伸缩振动, $1\,000\text{--}1\,200\text{厘米}^{-1}$ 的拉曼振动峰归属于 Si—O 键的反伸缩振动。选取7件代表性的样品(HNWK-TL-01、02、03、05、10、12和30)进行pXRF化学成分分析,其主要成分为石英 SiO_2 (88.10%–95.78%)。石英质矿物有多种,根据晶体的结晶程度和晶体大小可将石英分为显晶质和隐晶质两大类,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、玉髓、红玉髓、绿玉髓和缟玛瑙等。水晶和玉髓的拉曼振动峰有细微的差别,如图三b所示,玉髓样品HNWK-TL-2在 500厘米^{-1} 附近有一个明显的拉曼振动峰。结合样品的外观特征,天利东周墓地出土的这些石英质玉器有水晶、紫水晶和玉髓,详见表三。

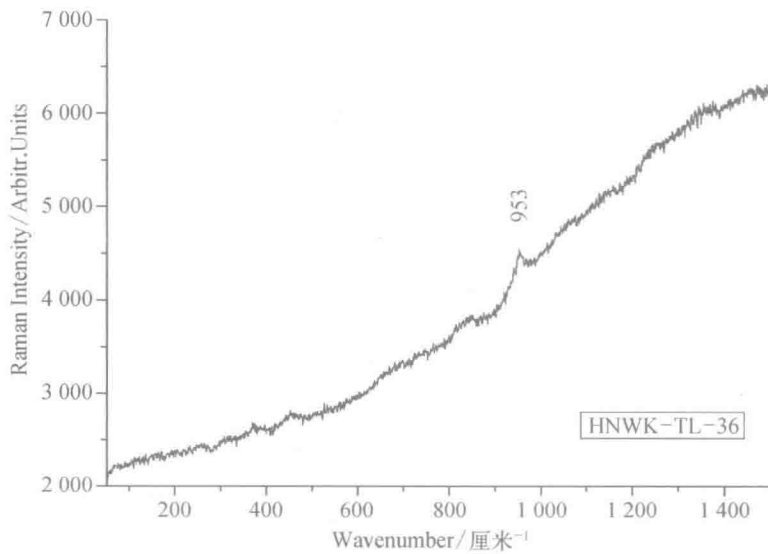
4. 滑石(talc)质玉器

该类样品仅1件,为玉料残片样品HNWK-TL-35。其主要振动峰集中在 $3\,669\text{厘米}^{-1}$ 、 672厘米^{-1} 、 361厘米^{-1} 和 189厘米^{-1} (见图四),其中 $3\,669\text{厘米}^{-1}$ 与OH根或水分子的伸缩振动有关, 672厘米^{-1} 归属于 Si—O—Si 的伸缩振动, 361厘米^{-1} 和 189厘米^{-1} 的拉曼振动峰与 SiO_4 基团和OH根的振动模式有关^[1]。pXRF实验测量了该件样品,其主要成分 SiO_2 62.47%和 MgO 30.53%,比值 $\text{SiO}_2/\text{MgO}=2.01$ 。滑石的化学结构式为 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,主要成分的理论值为 SiO_2 63.37%和 MgO 31.88%,比值 $\text{SiO}_2/\text{MgO}=1.99$,样品HNWK-TL-35的分析结果与滑石的化学成分理论值非常吻合。



图四 滑石质玉器HNWK-TL-35的拉曼图谱

[1] G. J. Rosasco, J. J. Blaha, "Raman Microprobe Spectra and Vibrational Mode Assignments of Talc", *Article in Applied Spectroscopy* 2(1980), pp.140–144.



图五 磷灰石质玉器HNWK-TL-36的拉曼图谱

5. 磷灰石 (Apatite) 质玉器

天利东周墓地出土的磷灰石类样品只有1件,即玉柱HNWK-TL-36,其拉曼振动峰如图五所示,主要拉曼峰在960厘米⁻¹附近,属于磷灰石的特征峰,归属于磷氧四面体[PO₄]³⁻的 ν_1 峰^[1]。其主要化学成分测量结果为SiO₂ 14.55%、P₂O₅ 41.48%、CaO 39.49%。磷灰石属于磷酸盐矿物,是黄绿磷灰石、氟磷灰石、氧硅磷灰石、氯磷灰石、锶磷灰石等一系列磷灰石矿物的总称。磷灰石的形状为玻璃状晶体、块体或结核,颜色多样,纯净磷灰石往往可以用作宝石。天利东周墓地出土的这件磷灰石,限于无损分析技术手段的制约,尚不能确定归为哪一种磷灰石,需进一步分析。

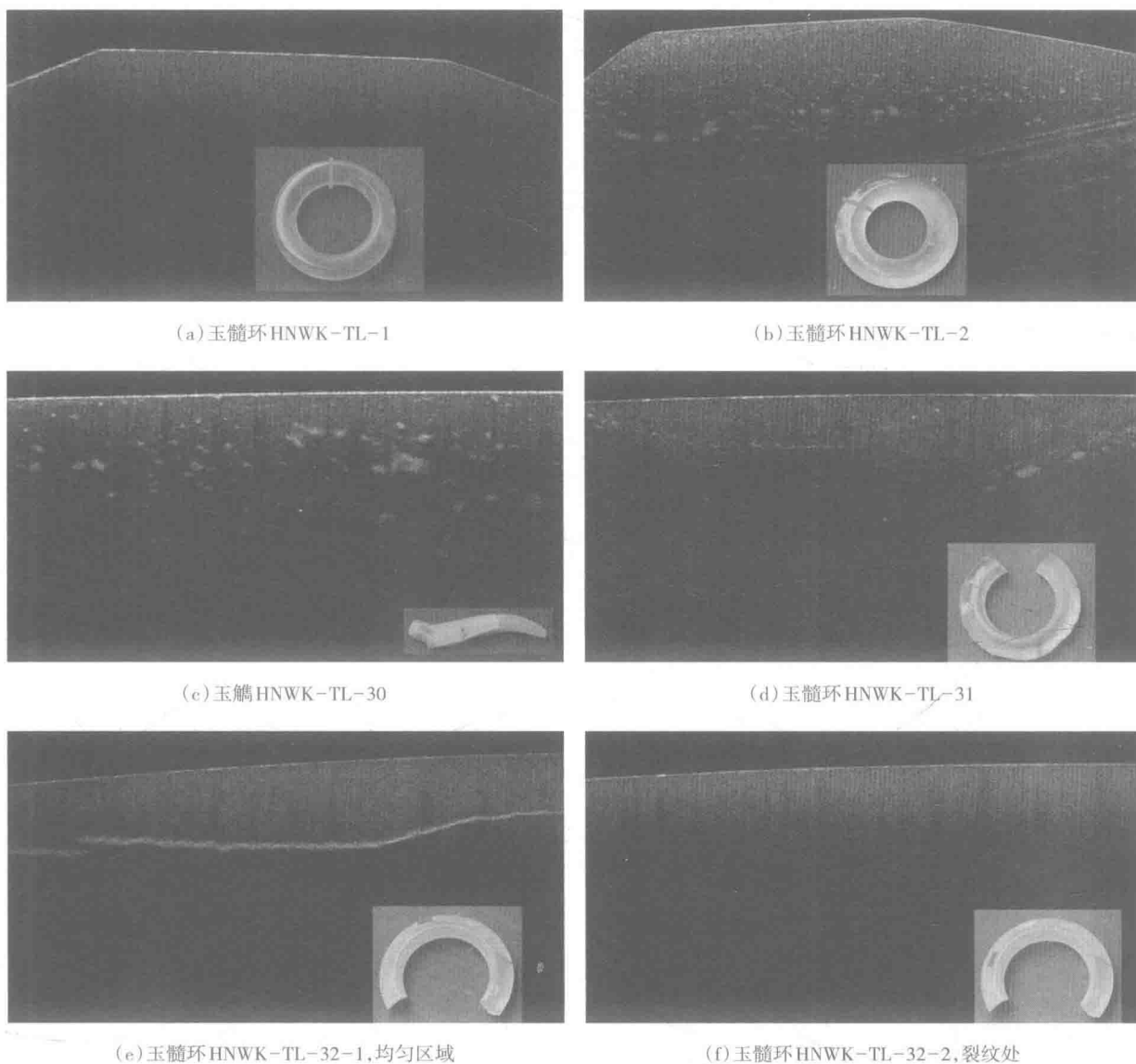
(二) OCT 成像分析结果

以石英(玉髓和水晶)质玉器和透闪石玉器为例,选取11件具有代表性的样品(HNWK-TL-1、2、3、4、5、9、12、13、30、31、32)进行了OCT分析,结果见图六-图八。

可以看出不同质地的玉器在透明程度、均匀性、纤维粗细程度等方面存在一定差异,而即使是同一种材质的玉器以及同一件玉器不同部位(如沁蚀区域与半透明区域)也存在差异。

石英质玉器中玉髓和水晶或紫水晶样品的OCT图像明显不同,由于玉髓属于隐晶质矿物集合体石英,这些矿物集合体对光会产生散射,如图六所示。纯净的玉髓样品表现出均匀的弱散射相,质地细腻、均匀(见图六,a,e)。OCT成像也可以评判玉髓中的裂纹信息,如样品HNWK-TL-32-2,裂纹呈一条不规则的亮线(见图六,f)。但玉髓作为一种天然的矿物,成矿地

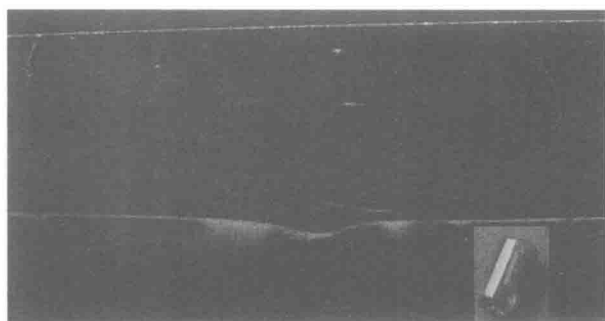
[1] Liu Yu, "Review on the vibrational spectroscopy of apatites", *Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology* 1 (2002), pp.21-27.



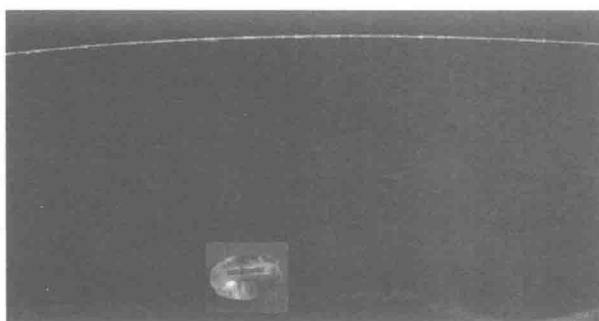
图六 玉髓样品的 OCT 二维图像

质背景不同,其晶体尺寸、显微粗细程度以及伴生矿物或包裹体也不同,如在样品 HNWK-TL-2、HNWK-TL-30、HNWK-TL-31 可以看到较大的晶粒(见图六, b、c、d)。紫水晶和水晶属于显晶质石英,透明度较高,杂质较少,对光的吸收较强,如样品 HNWK-TL-3、HNWK-TL-5、HNWK-TL-9 和 HNWK-TL-12(见图七)。

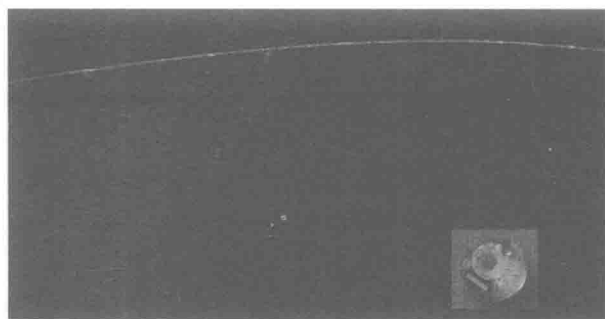
对透闪石质玉器而言,从玉片 HNWK-TL-13 的 OCT 二维图像可以看出浅绿色部位的衬度较为均匀,散射层的厚度也基本一致(见图八, a),而有沁蚀的部位散射层则厚薄不均,散射强度也有差异,沁蚀层薄的散射层薄,沁蚀层下面的玉质较纯,对光的吸收较强(见图八, b)。玉料样品 HNWK-TL-33 的玉质较为接近,纤维较粗,从 OCT 图像上可以看出,散射相和吸收相交替存在,一些亮白斜线可能与玉材的纤维走向有关(见图八, c、d)。



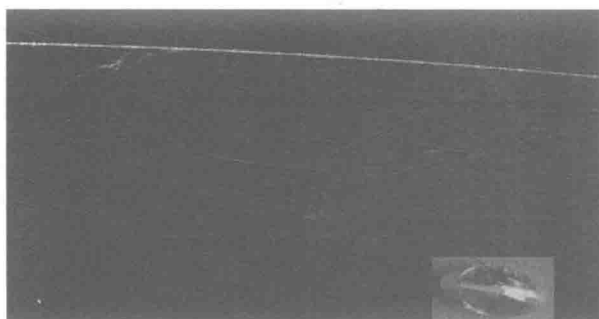
(a) 紫水晶珠 HNWK-TL-3



(b) 水晶珠 HNWK-TL-5

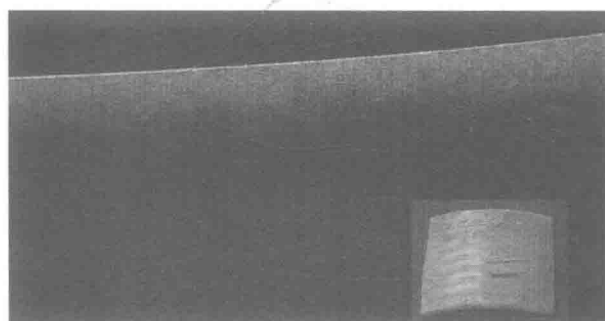


(c) 紫水晶珠 HNWK-TL-9

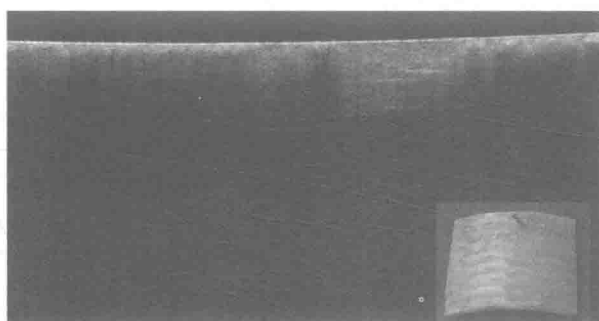


(d) 紫水晶珠 HNWK-TL-12

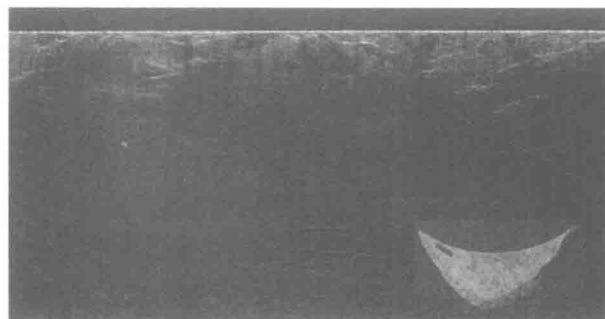
图七 紫水晶和水晶样品的 OCT 二维图像



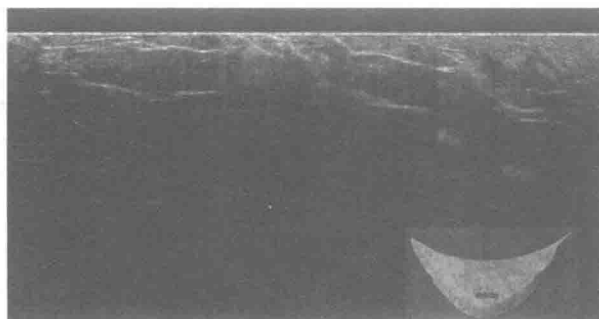
(a) 透闪石玉片 HNWK-TL-13-1



(b) 透闪石玉片 HNWK-TL-13-2 (受沁部位)



(c) 透闪石玉料 HNWK-TL-33-1



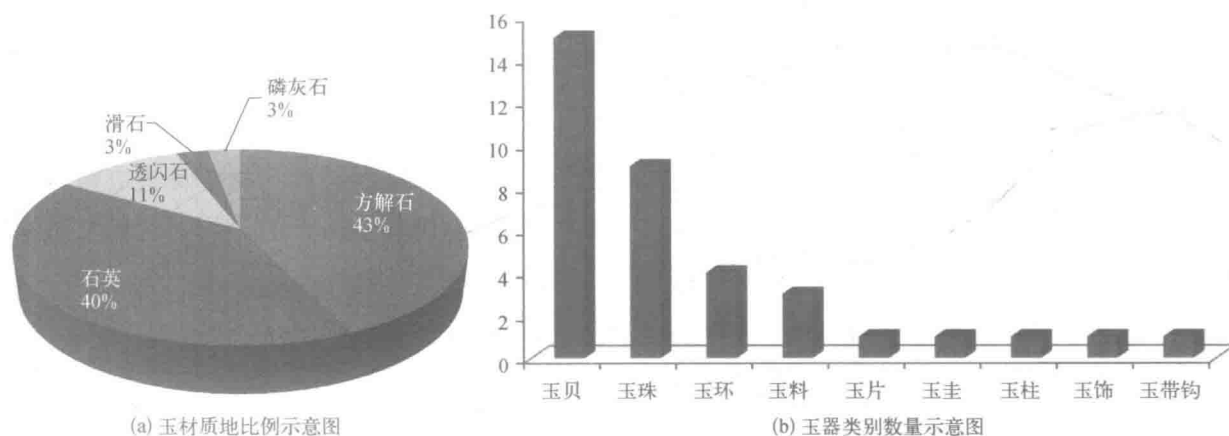
(d) 透闪石玉料 HNWK-TL-33-2

图八 透闪石玉器样品的 OCT 二维图像

三、讨论

1. 玉材质地及玉器功能

此次分析的该批天利东周墓地出土的玉器共计37件,该批玉器的材质种类较多,有透闪石、方解石、石英(包括紫水晶、水晶和玉髓)、滑石、磷灰石等。图九(a)展示了这批玉器的玉材质地、种类比例,图九(b)展示了这批玉器的类别数量示意图。这批玉器大部分为装饰品,个别为玉料残片,可以看出该批玉器均属于单一物相、较为纯净的玉器。其中透闪石型玉器4件,约占11%,方解石16件,约占43%,石英15件,约占40%,滑石和磷灰石各1件,分别约占3%。即:玉贝和玉圭皆为方解石,玉珠皆为石英质(主要是紫水晶,其次为水晶),玉环皆为玉髓,1件玉片、1件玉饰件和2件玉料为透闪石,另1件玉料为滑石,还有1件玉柱为磷灰石。



图九 河南天利东周墓地出土玉材质地比例及玉器类别数量示意图

2. 玉器的地质成因背景

一般认为,透闪石有两种地质成因,其一为花岗岩、花岗闪长岩与大理岩接触交代型,其二为超基性岩蚀变型。根据以往采用外束质子激发X射线荧光光谱技术(PIXE)对透闪石的分析^[1],前者以Zn、Mn及Zr为主要微量元素,Cr、Co及Ni很少或全无(一般<50 μg/g),而后者Cr、Ni及Co的含量较高,往往高出前者一个甚至两个数量级(>100 μg/g)。通过pXRF微量元素分析可以看出,天利东周墓地的3件透闪石型玉器的微量元素基本一致,均含有较高的Mn和Zn,含量分布范围分别为365 μg/g-1 157 μg/g和75 μg/g-350 μg/g。而Cr和Ni的含量较少,Cr的含量分布范围为26 μg/g-148 μg/g,Ni的含量则均低于30 μg/g(见表二)。在地质成因类型上皆属于花岗岩、花岗闪长岩与大理岩接触交代而成。这与以往分析的河南偃师、洛阳、南阳和安阳出土的大部分透闪石

[1] 张朱武、干福熹、承焕生:《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,第367-372页。

型玉器^[1]的地质成因类型相似,在原料的来源上可能存在一定的关系。

天利东周墓地出土方解石玉器的微量元素主要为Cr、Ni和Sr,含量范围一般在90 $\mu\text{g/g}$ —600 $\mu\text{g/g}$ 之间(见表二),其中HNWK-TL-14、18、25和27较为接近,而样品HNWK-TL-29则未检测出Cr,且Sr的含量最高(601 $\mu\text{g/g}$),明显高于其他样品,可能与该样品的CaO含量高有关。

天利东周墓地出土的玉髓样品HNWK-TL-1、2和30的微量元素含量较为一致,以Cr、Cu和Zn为主,含量分布范围分别为503 $\mu\text{g/g}$ —596 $\mu\text{g/g}$ 、358 $\mu\text{g/g}$ —440 $\mu\text{g/g}$ 和118 $\mu\text{g/g}$ —162 $\mu\text{g/g}$,可能来自同一批矿料。而紫水晶和水晶样品的微量元素含量差异明显,其中紫水晶样品HNWK-TL-3和HNWK-TL-12的微量元素以Ni和Zn为主,含量分布范围分别为407 $\mu\text{g/g}$ —869 $\mu\text{g/g}$ 和96 $\mu\text{g/g}$ —714 $\mu\text{g/g}$,HNWK-TL-3的含量略低于HNWK-TL-12。另1件紫水晶HNWK-TL-10的微量元素以Cr为主,含量高达4 013 $\mu\text{g/g}$ 。而水晶样品HNWK-TL-5的微量含量皆低于100 $\mu\text{g/g}$ 。说明这些紫水晶和水晶的原料可能来自不同矿区。

四、结论

采用便携式拉曼光谱仪、激光共焦拉曼光谱仪、pXRF和OCT成像技术对河南新郑天利东周墓地出土的37件玉器进行了综合无损分析,表三列举了此次所分析的天利东周墓地出土玉器测试分析所用的技术手段及主要物相组成。结果表明,这些玉器的材质种类有透闪石4件,方解石16件,玉髓15件,滑石1件,磷灰石1件,天利东周墓地出土的透闪石玉器数量不多,约占11%,其中完整玉器仅2件,另有2件则为玉料,说明墓地的等级不高。通过OCT成像技术分析,以石英和透闪石为例,为这批不同材质玉器的玉质均匀性、透明度、风化程度的评判提供科学依据,玉器的OCT分析结果与玉料的材料学属性及制作工艺之间的对应关系需要进一步探讨。

天利东周墓出土的透闪石质玉器,皆属于花岗岩、花岗闪长岩与大理岩接触交代而成,与以往分析的河南偃师、洛阳、南阳和安阳出土的大部分透闪石型玉器的地质成因类型相似,在原料的来源上可能存在一定的关系。而玉髓样品可能来自相同的矿区,但紫水晶和水晶的原料可能来自不同的矿区。鉴于样品的珍贵性和非破损分析的限制,具体玉料来源还有待于进一步分析。

致谢:本工作受到国家重点基础研究发展计划“973计划”(2012CB720901、2012CB720906)和国家自然科学基金(51402326、11374314)资助。感谢实验分析过程中河南省文物考古研究院郭亮和中国科学院上海光学精密机械研究所科技考古中心的顾冬红、王凯和严鑫等先生的帮助。

[1] (a)董俊卿、干福熹、承焕生等:《河南境内出土早期玉器初步研究》,《华夏考古》2011年第3期,第30—50页。
(b)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》,《文物保护与考古科学》2008年第4期,第26—35页。

表一 新郑天利东周墓地出土玉器的主要 Raman 峰及归属

样品编号	拉曼谱峰(厘米 ⁻¹)													主要物相
HNWK-TL-01	128w		197w				461m	501w						石英
HNWK-TL-02	128m		203m			353vw	466vs							石英
HNWK-TL-03	128m		203m			353w	463vs							石英
HNWK-TL-04	125m		204m			353w	463s							石英
HNWK-TL-05														石英
HNWK-TL-06	128m		203m			353w	466s							石英
HNWK-TL-07	128m		203m			353w	462vs							石英
HNWK-TL-08	128w		203m			353w	463s							石英
HNWK-TL-09	125s		203m			352w	462vs							石英
HNWK-TL-10	128s		203s			353w	464vs							石英
HNWK-TL-11	128m		203m				459s							石英
HNWK-TL-12	128m		203s			353w	466vs							石英
HNWK-TL-30	128s		203s			353w	462s	501w						石英
HNWK-TL-31	121m		203m				461s	499m						石英
HNWK-TL-32							466w							石英
振动峰归属	Si—O—Si的弯曲 振动和畸变			O—Si—O的 弯曲振动										
HNWK-TL-33	115vw	177w		221w					672m		935vw	1 029vw	1 054vw	透闪石
HNWK-TL-34				221w					672w				1 059w	透闪石
振动峰归属	晶格振动			O—H—O 晶格振动			Si—O ₄ —Si 完全对称 伸缩振动							
HNWK-TL-35	107vw		191m		288vw		358vw		672w					滑石
振动峰归属	晶格 振动			O—H—O 晶格振动			Si—O ₄ —Si 完全对称 伸缩振动							

续表

样品编号	拉曼谱峰(厘米 ⁻¹)										主要物相
HNWK-TL-14		153m							709m	1 085s	方解石
HNWK-TL-15		153s							709m	1 085vs	方解石
HNWK-TL-16		153m							709w	1 085s	方解石
HNWK-TL-17									709w	1 085s	方解石
HNWK-TL-18		153m							709w	1 085s	方解石
HNWK-TL-19		153m							709w	1 085s	方解石
HNWK-TL-20		153w							709vw	1 085m	方解石
HNWK-TL-21		153w							711vw	1 084m	方解石
HNWK-TL-22		153m							709w	1 085vs	方解石
HNWK-TL-23		153m							709w	1 085s	方解石
HNWK-TL-24		153m							709w	1 085s	方解石
HNWK-TL-25		153m							709w	1 085vs	方解石
HNWK-TL-26		159m							709w	1 085s	方解石
HNWK-TL-27									709m	1 085s	方解石
HNWK-TL-28		153m							709w	1 085s	方解石
HNWK-TL-29		153m							709m	1 085vs	方解石
HNWK-TL-37										1 085m	方解石
振动峰归属									CO ₃ ²⁻ 阴离子团的弯曲振动	CO ₃ ²⁻ 的对称振动	
HNWK-TL-36										960m	磷灰石
振动峰归属										$\nu_1[\text{PO}_4]^{3-}$	

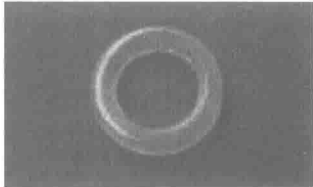
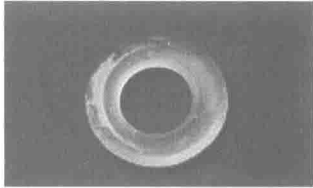
注：以上分析为便携式拉曼的分析结果。

表二 新郑天利东周墓地出土玉器的pXRF化学成分定量分析结果

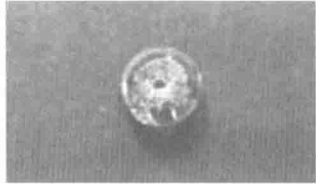
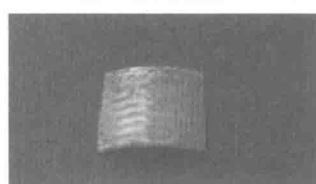
样品编号	主要物相	主量元素 (wt%)										微量元素 (μg/g)							
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	CuO	PbO	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Pb
HNWK-TL-01	石英	0.47	0.52	1.70	95.09	1.37	0.55	0.27	0.04	Tr	Tr	503	N.D.	81	362	146	4	2	2
HNWK-TL-02	石英	0.61	0.59	1.79	94.50	1.60	0.62	0.26	0.03	Tr	Tr	596	N.D.	45	440	162	1	3	27
HNWK-TL-03	石英	0.36	0.58	1.84	94.90	1.47	0.59	0.24	0.02	Tr	Tr	N.D.	N.D.	407	N.D.	96	N.D.	1	14
HNWK-TL-05	石英	0.66	0.49	2.17	94.26	1.49	0.56	0.32	0.04	Tr	Tr	N.D.	N.D.	1	N.D.	92	N.D.	1	23
HNWK-TL-10	石英	0.26	0.43	1.78	95.78	0.99	0.48	0.26	0.02	Tr	Tr	4 013	N.D.	N.D.	N.D.	4	1	2	16
HNWK-TL-12	石英	0.16	0.59	1.76	95.53	1.18	0.52	0.25	0.01	Tr	Tr	N.D.	N.D.	869	N.D.	714	N.D.	2	N.D.
HNWK-TL-13	透闪石	1.02	22.20	2.43	58.63	0.31	0.17	13.81	1.43	Tr	Tr	148	608	2	N.D.	75	6	8	N.D.
HNWK-TL-14	方解石	N.D.	1.01	0.71	3.24	7.39	0.13	86.64	0.87	Tr	Tr	578	N.D.	263	N.D.	N.D.	N.D.	94	N.D.
HNWK-TL-18	方解石	N.D.	1.14	0.47	2.82	2.87	0.26	92.10	0.34	Tr	Tr	192	N.D.	352	N.D.	N.D.	N.D.	243	11
HNWK-TL-25	方解石	N.D.	1.25	0.22	2.11	7.12	0.18	88.51	0.62	Tr	Tr	304	N.D.	327	N.D.	N.D.	1	260	N.D.
HNWK-TL-27	方解石	N.D.	1.08	0.68	4.00	12.26	0.17	80.37	1.45	Tr	Tr	509	N.D.	184	N.D.	N.D.	N.D.	294	N.D.
HNWK-TL-29	方解石	1.62	1.24	0.40	3.01	0.27	0.05	93.33	0.09	Tr	Tr	N.D.	N.D.	338	N.D.	242	N.D.	601	34
HNWK-TL-30	石英	0.28	0.58	2.21	94.84	1.22	0.53	0.30	0.05	Tr	Tr	578	N.D.	68	358	118	0	1	31
HNWK-TL-33	透闪石	3.14	22.09	2.00	58.38	0.18	0.28	12.58	1.35	Tr	Tr	26	1 157	N.D.	N.D.	350	14	6	2
HNWK-TL-34	透闪石	1.02	21.21	3.45	60.25	0.02	0.35	13.07	0.64	Tr	Tr	147	365	26	59	188	6	6	18
HNWK-TL-35	滑石	1.62	30.53	2.17	62.47	0.06	0.42	0.63	2.10	Tr	Tr	N.D.	156	92	2 798	49	13	2	114
HNWK-TL-36	磷灰石	N.D.	0.98	0.51	14.55	41.48	0.18	39.49	1.12	0.57	1.11	681	N.D.	74	M	255	N.D.	200	M
HNWK-TL-37	方解石	N.D.	1.43	2.27	8.89	0.06	0.74	86.30	0.30	Tr	Tr	17	N.D.	362	N.D.	73	N.D.	59	18

注: N.D.: 表示未检测出; Tr: 表示该成分含量为微量; M: 表示该成分含量为主量。

表三 河南天利墓地出土玉器综合分析结果

样品编号	出土编号	器物名称	主要物相	测试方法	照 片
HNWK-TL-01	M51:1-1	水晶环 1 个	玉髓 (石英 quartz)	miniRam, pXRF, OCT	
HNWK-TL-02	M51:1-2	水晶环 1 个	玉髓 (石英 quartz)	miniRam, LRS pXRF, OCT	
HNWK-TL-03	M51:2-1	水晶珠 1 个	紫水晶 (石英 quartz)	miniRam, pXRF, OCT	
HNWK-TL-04	M51:2-2	水晶珠 1 个	紫水晶 (石英 quartz)	miniRam, OCT	
HNWK-TL-05	M51:2-3	水晶珠 1 个	水晶 (石英 quartz)	miniRam, pXRF, OCT	
HNWK-TL-06	M51:2-4	水晶珠 1 个	水晶 (石英 quartz)	miniRam	
HNWK-TL-07	M51:2-5	水晶珠 1 个	水晶 (石英 quartz)	miniRam	

续表

样品编号	出土编号	器物名称	主要物相	测试方法	照 片
HNWK-TL-08	M51:2-6	水晶珠 1 个	紫水晶 (石英 quartz)	miniRam	
HNWK-TL-09	M51:2-7	水晶珠 1 个	紫水晶 (石英 quartz)	miniRam, OCT	
HNWK-TL-10	M51:2-8	水晶珠 1 个	紫水晶 (石英 quartz)	miniRam, pXRF	
HNWK-TL-11	M51:2-9	水晶珠 1 个	水晶 (石英 quartz)	miniRam, LRS	
HNWK-TL-12	M51:2-10	水晶珠 1 个	紫水晶 (石英 quartz)	miniRam, pXRF, OCT	
HNWK-TL-13	M138:1	玉片 1 个	透闪石 (tremolite)	pXRF, OCT	
HNWK-TL-14	M251:16-1	玉贝 1 个	方解石 (calcite)	miniRam, pXRF	