

## X-ray 粉末繞射與拉曼光譜在古玉器鑑定原理與範例之探討

黃瑞齡\*、陳平夷\*\*、黃恩萍\*\*\*

### 摘要

利用有系統的科學分析方法，進行市售 10 件古玉器材質分析及成分鑑定。首先採用歸納和類比相結合，由於古玉器形是一個奧秘，故結合紋飾及器形的形式，分析各個歷史朝代古玉器的總體特徵，包括玉器的品種、玉質、形制、雕工、紋飾和工藝等特徵，提供初步鑑別。選出十種購自台北玉市，供研究之古器物，以阿基米德原理測定比重值，最後使用珠寶玉石高階鑑定儀器，拉曼光譜及 X 光粉末繞射分析法(XRD)進行測定及礦石化學組成份之分析。

結果顯示：以阿基米德原理測定比重後，將樣品分為兩類，樣品 2（飾龍胎圭）、4（龍形袖飾舞人）、6（胖 C 型龍）、7（瘦 C 型龍）、8（岩璧）、9（雙象形器）及 10（龍首圭）比重值高於 2.9；樣品 1（古蟬）、3（雕龍佩飾）、5（龍鈕印）屬於比重值低於 2.9。屬於比重值低於 2.9 的 3 個樣品，經 X-ray 繞射與拉曼光譜分析，結果：樣品 1 為白雲石、樣品 3 及 5 為蛇紋石；樣品 2、4、6、7、8、9 及 10 比重值高於 2.9，X-ray 繞射與拉曼光譜結果，顯示均為閃玉。本次初步進行 X-ray 粉末繞射與拉曼光譜在古玉器鑑定原理與範例之探討，顯示具有重大意義。

**關鍵字:**古玉器、比重值、X-ray 粉末繞射、拉曼光譜

---

\*美和科技大學生物科技系副教授

\*\*美和科技大學珠寶系助理教授

\*\*\*美和科技大學珠寶系助理教授(通訊作者)

## 壹、前言

古玉器的鑑定是一門非常專業、非常嚴謹的學問。鑑別古代玉器，分為兩個層面，一是對材料質地的鑑別，二是對製造年代的鑑別。

專業人士鑑定多從斷代開始，有所謂五看：一看器形，二看紋飾，三看琢治特點，四看玉質，五看沁色[1]。事實上斷代難度極大，其原因在於製造玉器所用材料為礦物，用化學或物理方法，檢測出的是礦物的成分或生成年代，而不是器物雕琢成型的年代，此外仿古玉、贗品製造歷史長，方法多，技藝精湛，難分真偽[2]。

本論文進行古玉器材料質地的鑑別研究，「玉」的定義可分為廣義與狹義，廣義的「玉」，依據東漢許慎《說文解字》的說法是「石之美者」，即漂亮的石頭就是玉。但漂亮的標準因人而異，根據古墓出土的「玉」至少超過二十幾種礦物，有角閃石族的閃玉，蛇紋石族的岫玉、石英、綠松石、葉臘石等，甚至能找到由岩石構成的古玉，例如北京故宮的漢白玉就是大理岩。狹義的「玉」，指的就是「真玉」，清朝乾隆之前，「真玉」僅指角閃石玉，俗稱軟玉，但近代西方礦物學東傳以後，輝石族中含鈉的輝玉也被認定是真玉，俗稱硬玉。以礦物學而言，軟玉屬於雙鏈狀矽酸鹽類，是角閃石族中的鈣鎂矽酸鹽，所以軟玉又稱為角閃玉或閃玉。而硬玉屬於單鏈狀矽酸鹽類是輝石族中的鈉鋁矽酸鹽，所以硬玉又稱為輝石玉或輝玉。輝玉有著隱約的水晶結構，具有玻璃的光澤，清澈瑩潔，相較之下，角閃玉的色澤比較接近於油蠟的凝脂美[3-4]。由於斷代難，因此鑑別古代玉器，先從第一個層面開始，對古代玉器材料質地進行鑑別。

本論文利用有系統的科學分析方法，使用拉曼光譜及 X 光粉末繞射分析法 (XRD) [4]，進行市售 10 件古玉器材質分析及成分鑑定。

## 貳、材料與方法

### 2.1 樣品準備與鑑別

本研究選取十件購自台北建國玉市的古器物作為研究樣品(如照片一至照片十)，根據玉器樣品的紋飾及器形，分析、從玉器的品種、玉質、形制、雕工、紋飾及工藝等特徵，進行初步的鑑別[5-8]。

### 2.2 阿基米德原理測定比重

阿基米德原理：浸在流體中的物體（全部或部分）受到向上的浮力，其大小等於物體所排開流體的重量。其公式為

$$F \text{ 浮力} = G \text{ 排開液體。}$$

浸在靜止流體中的物體受到流體作用的合力，等於該物體排出的流體重，方向垂直向上，這個合力稱為浮力。古希臘學者阿基米德首先提出這一原理，並

用它來確定王冠上的金銀含量。比重值=質量/體積（比重 = 物質密度/4C 水的密度 = 質量/體積）



照片一 樣品 1 古蟬



照片二 樣品 2 飾龍胎圭



照片三 樣品 3 雕龍佩飾



照片四 樣品 4 龍形袖飾舞人



照片五 樣品 5 龍鈕印



照片六 樣品 6 胖 C 型龍



照片七 樣品 7 瘦 C 型龍



照片八 樣品 8 岩璧



照片九 樣品 9 雙象形器



照片十 樣品 10 龍首圭

### 2.3 拉曼光譜儀之測定及分析

本論文使用國立屏東教育大學應用物理系拉曼光譜儀，進行古玉器樣品之測定與分析。拉曼光譜儀與紅外光吸收光譜原理類似，均與物質中原子與分子的振動有關。例如以造岩礦物中常見矽氧四面體，根據晶格動力學的群論計算，瞭解矽氧鍵結的振動情況。

當頻率為  $u_0$  的單色光進入物質內部，大部份散射光的頻率與入射光  $u_0$  同。乃處於基態的分子或原子被激發到不穩定位態，再由不穩定位態返回基態的過程，稱為瑞利散射(Rayleigh scatter)，屬於一種彈性散射。如果處於基態的分子或原子被激發到不穩定位態，再由不穩定位態返回第一位態而非基態，是一種光在物質中產生的非彈性散射現象，此時散射光之能量( $u_0 - \Delta u_1$ )低於入射光之能量，稱為斯托克斯線(Stokes line)；有時亦有可能產生其它位態的斯托克斯線。此為 1928 年印度物理學家拉曼(C.V. Raman)首先在液體介質中觀察到此一效應，稱為拉曼效應，也因此而獲得 1930 年諾貝爾獎[3-4]。

拉曼光譜儀之基礎原理，乃當光線照射到分子並且和分子中的電子雲及分子

鍵結產生交互作用，就會發生拉曼效應。對於自發拉曼效應，光子將分子從基態激發到一個虛擬的能量狀態。當激發態的分子放出一個光子後並返回到一個不同於基態的旋轉或振動狀態。在基態與新狀態間的能量差會使得釋放光子的頻率與激發光線的波長不同。所以拉曼散射光為一非彈性散射，亦即散射光能量和入射光能量不同，此過程牽涉到分子的振動能階，故可以藉由拉曼光譜來鑑別分子。

拉曼效應系統的開創性理論，在 1930 年至 1934 年間由捷克斯拉夫的物理學家 George Placzek 所開發。汞弧光燈成為主要的光源，先是攝影檢測，然後與光度檢測。目前光源則以雷射光為主。拉曼散射光譜是一種振動光譜，它可以提供分子振動的資訊，而辨別各種不同的分子，可以作為分子指紋。和其他的振動光譜方法比較起來，拉曼光譜不像近紅外光吸收光譜會受水的影響，也不像螢光有寬的光譜峰，拉曼光譜不受水影響與窄的光譜峰，不會有波峰重疊的影響，近年來運用拉曼光譜，作為非破壞性高階檢測儀器，來鑑定古文物材質[3-4]。

#### 2.4 X 光粉末繞射分析法(X-ray Diffraction ; XRD)

本論文使用國立屏東教育大學應用物理系 X 光粉末繞射儀，進行古玉器樣品 X 光粉末繞射分析。X 光繞射 (X-ray diffraction) 技術可以用於研究分子的構象或形態，基於 X 光在穿過長程有序物質所發生的彈性散射。粉末繞射為 X 光繞射的相關技術之一，也是一種獲得晶體 (微晶) 結構的方法，所用樣品為多晶態或粉末固態晶體。X 光粉末繞射之基礎原理，乃粉末繞射的訊號來源依然是晶體，只是晶顆較小，從事粉末繞射必須粉末晶體的數目夠多，在空間裡所有的結晶位向呈完全混亂，也就是具有均向性 (Random Orientation)，如此繞射訊號才能均勻分布在一圓弧上。數據擷取時，無論沿那一方向掃描都能獲得相同強度的訊號。粉末繞射譜圖可視為將單晶繞射的三維訊號壓縮在一維空間，所獲得的資料只有強度對於角度的一維圖譜，只要結晶面間距離 (dhkl) 相同，繞射峰便出現在同一位置(2θ)，如布拉格定律所示。n 一般只考慮 1，λ 是波長。

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$








使用 X 光粉末繞射分析法(X-ray Diffraction ; XRD)進行礦石化學組成份之測定及分析，首先將古玉磨成粉末，透過 X 光繞射，觀測 X 射線穿過樣品後的散射強度為基礎，並根據散射角度、極化度和入射 X 光波長，測得礦物結構因子(d 值)之後，將所得 d 值與國際繞射資料中心(International Center for Diffraction Data ; ICDD)出版之粉晶繞射圖譜資料庫比對，進行測定礦石化學組成份之分析 [4]。

### 參、結果與討論

#### 3.1 運用阿基米德原理測定十種樣品之比重值，結果如下表一：



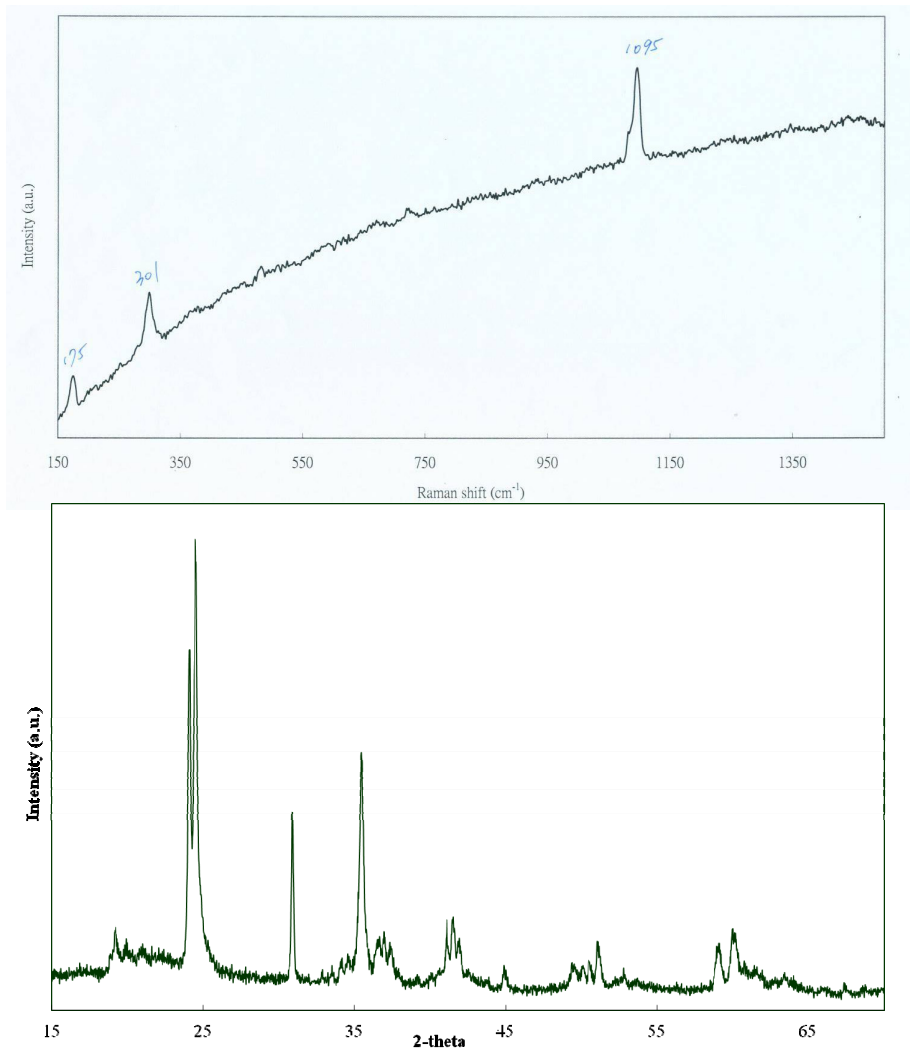
表一、十種樣品之比重值測定與計算結果

樣品	質量(g)	同體積水重(g) (n=3)	比重值 Mean ± S.D.
1 	2100	740.1 ; 729.8 ; 736.6	2.86±0.02
2 	400	134.0 ; 137.1 ; 133.0	2.97±0.05
3 	42	15.6 ; 14.9 ; 16.2	2.70±0.12
4 	1200	364.7 ; 370.0 ; 374.4	3.25±0.04
5 	185	72.2 ; 71.9 ; 74.1	2.54±0.04
6 	45	15.2 ; 14.4 ; 13.8	3.12±0.15
7 	39.6	12.2 ; 12.4 ; 11.9	3.26±0.07
8 	390	125.8 ; 120.0 ; 116.3	3.23±0.10
9 	1020	325.9 ; 314.3 ; 310.4	3.22±0.08
10 	550	170.3 ; 182.4 ; 175.4	3.13±0.11

其中樣品 2、4、6、7、8、9、10 等七個樣品，比重值大於 2.90，樣品 1、3、5，比重值小於 2.90。初步勘驗比重值大於 2.90 的樣品，可能為閃玉，而比重值小於 2.90 者，則為其他種類玉石。

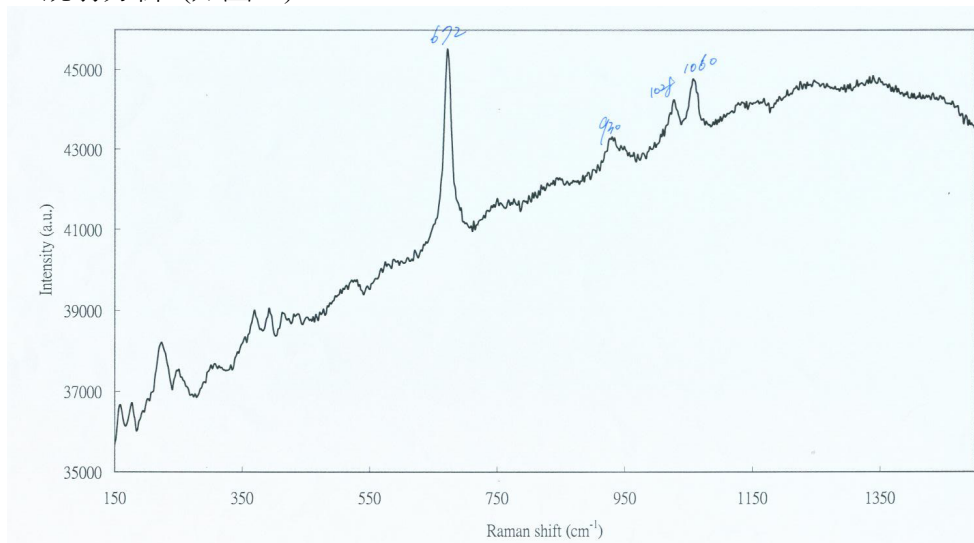
### 3.2 十種樣品之拉曼光譜與 XRD 分析圖，如下圖一至十。

3.2.1 樣品 1：古蟬，拉曼光譜分析結果為白雲石(Dolomite)；XRD 粉末繞射測定結果，比對 ICDD 資料庫證實為白雲石(Dolomite)礦物 (如圖一)。



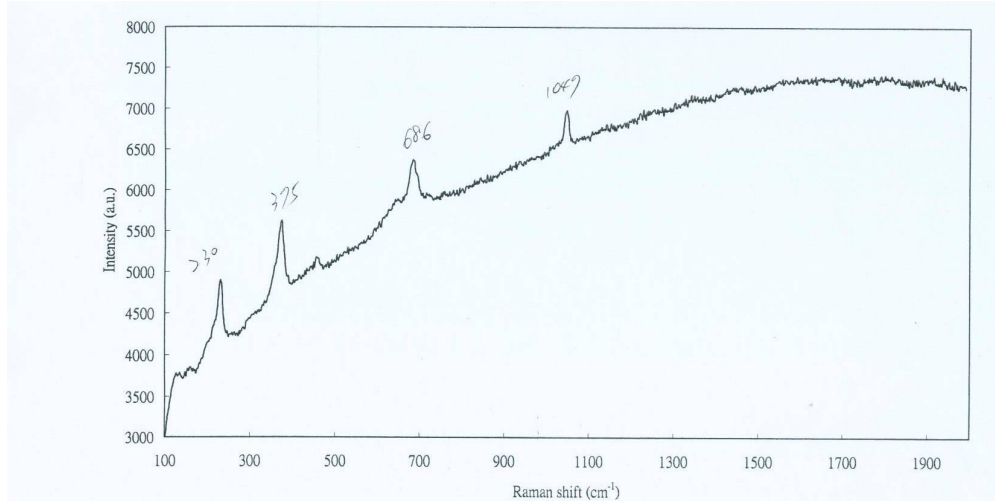
圖一 樣品 1 之拉曼光譜與 X 光粉末繞射分析圖

3.2.2 樣品 2：飾龍胎圭，拉曼光譜分析結果為閃玉(Nephrite)；未使用 XRD 粉末繞射分析 (如圖二)。



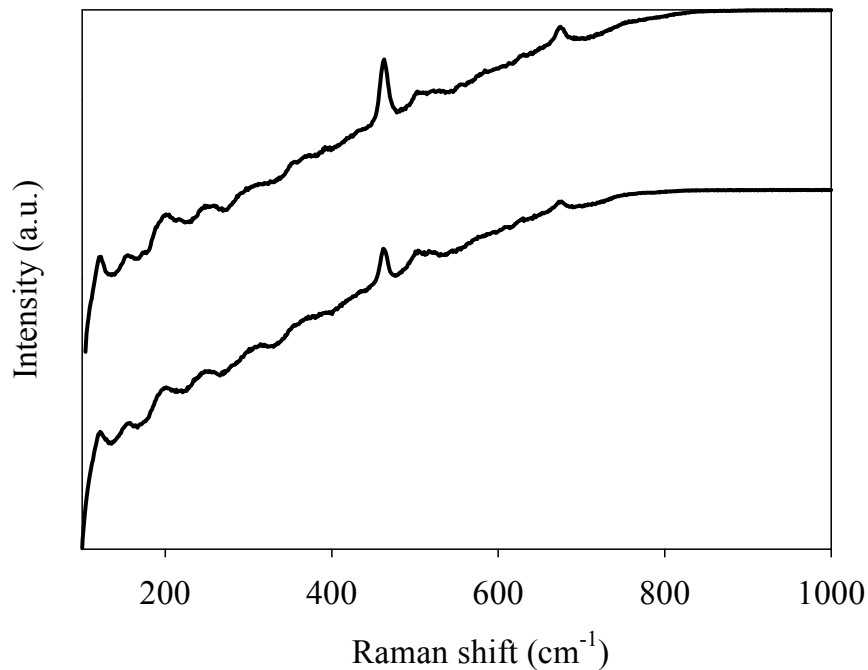
圖二 樣品 2 之拉曼光譜分析

3.2.3 樣品 3：雕龍佩飾，拉曼光譜分析結果為蛇紋石(Serpentine)；未使用 XRD 粉末繞射分析 (如圖三)。

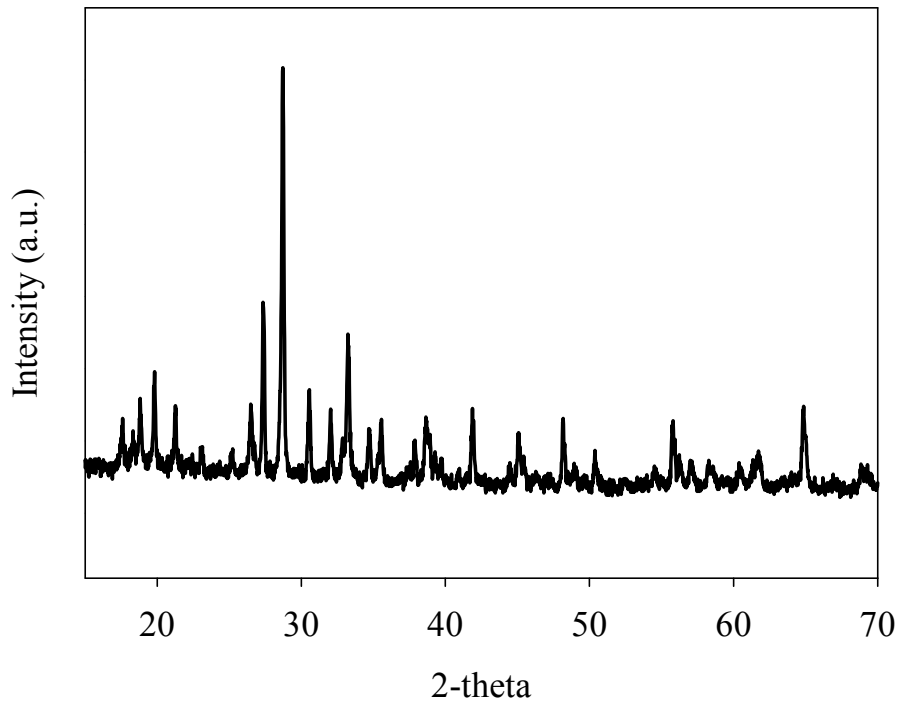


圖三 樣品 3 之拉曼光譜分析圖

3.2.4 樣品 4：龍形袖飾舞人，拉曼光譜分析結果為閃玉(Nephrite)；XRD 粉末繞射測定結果，比對 ICDD 資料庫證實為閃玉(Nephrite)礦物 (如圖四)。

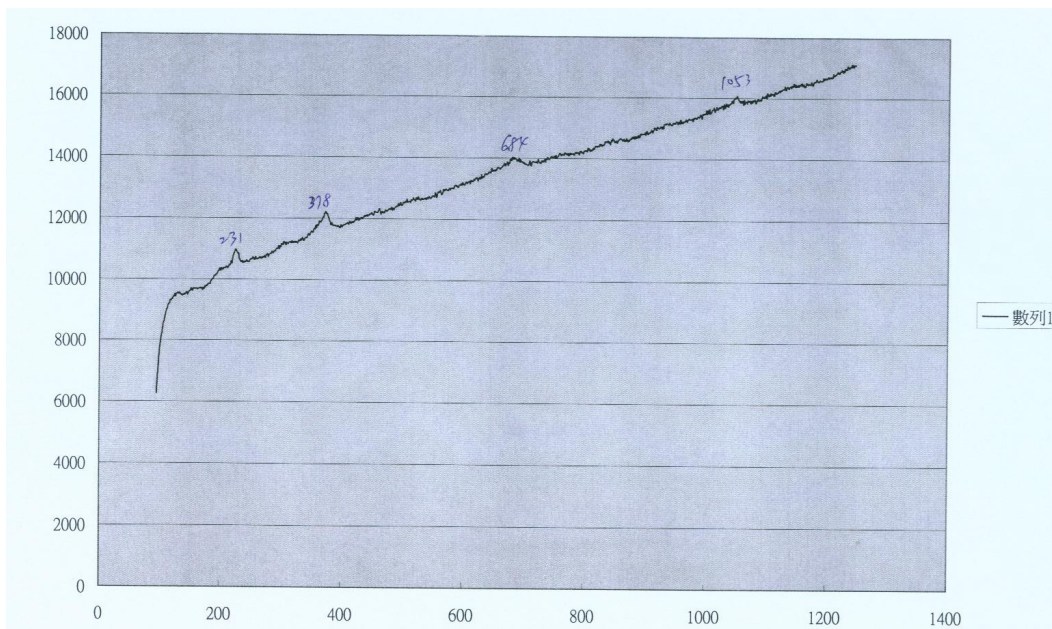






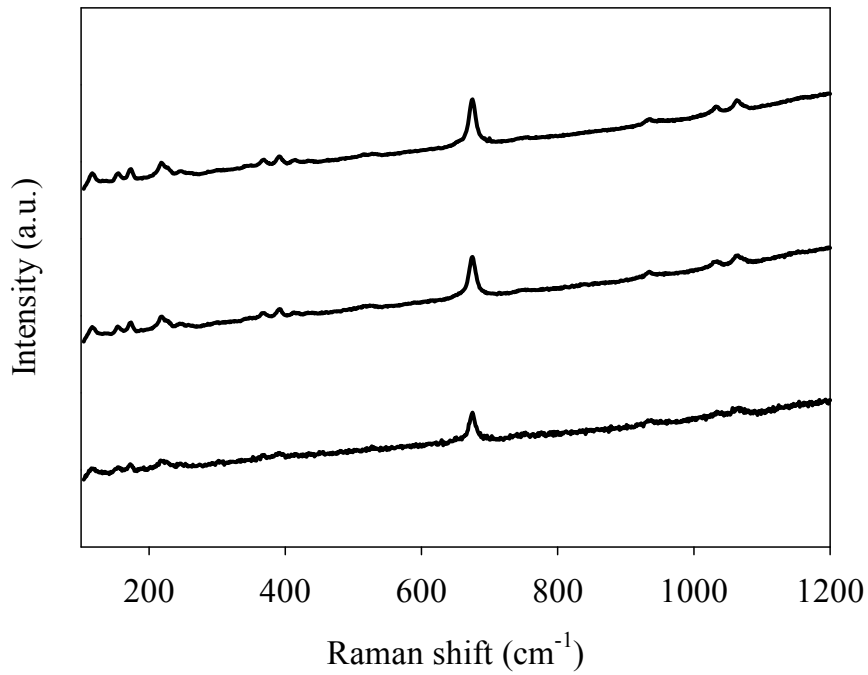
圖四 樣品 4 之拉曼光譜與 X 光粉末繞射分析圖

3.2.5 樣品 5：龍鈕印，拉曼光譜分析結果為蛇紋石(Serpentine)；未使用 XRD 粉末繞射分析 (如圖五)。



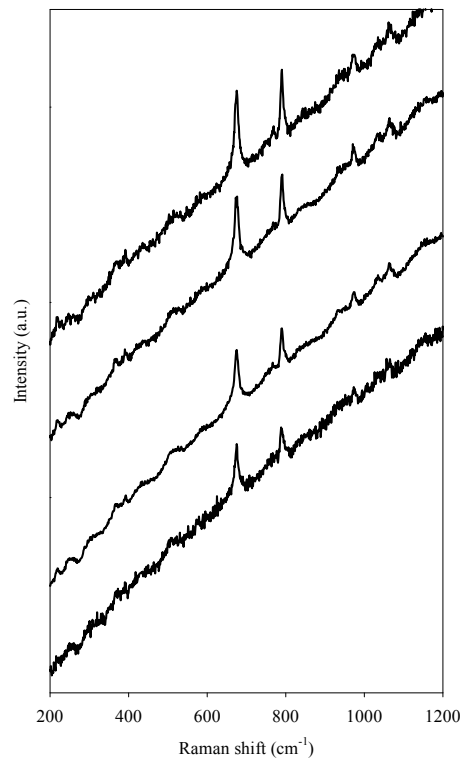
圖五 樣品 5 之拉曼光譜分析圖

3.2.6 樣品 6：胖 C 型龍，拉曼光譜分析結果為閃玉(Nephrite)；未使用 XRD 粉末繞射分析 (如圖六)。



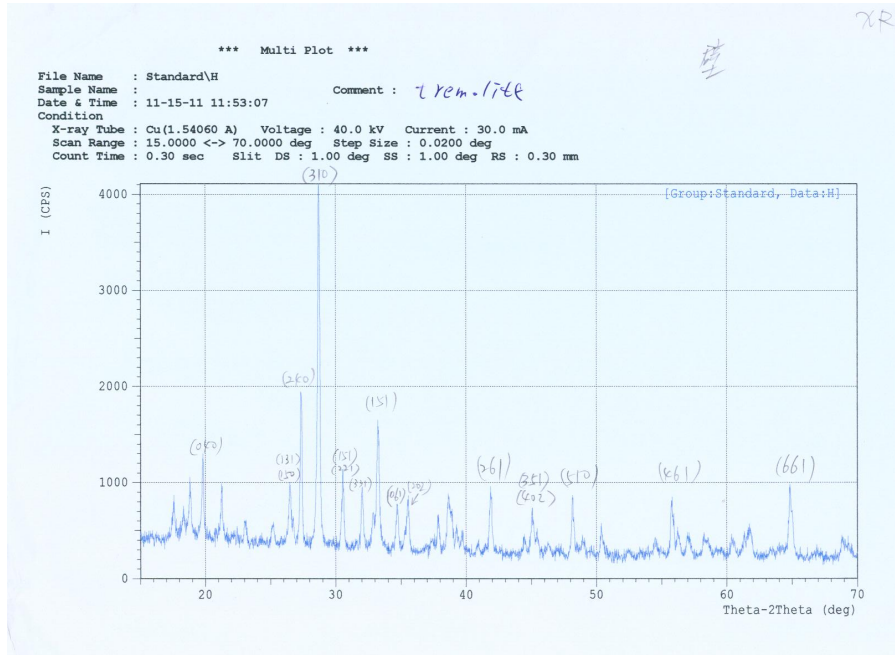
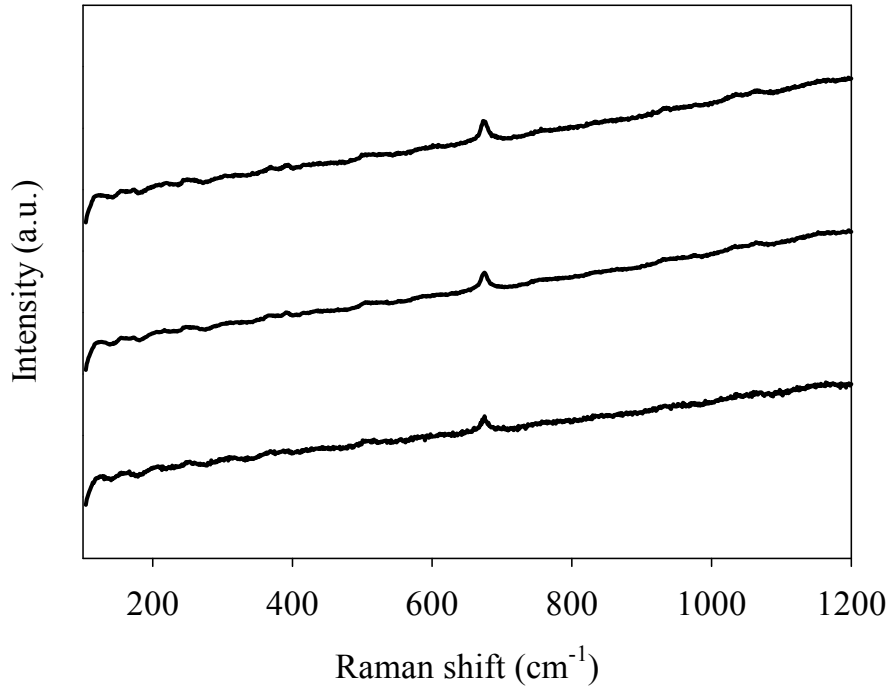
圖六 樣品 6 之拉曼光譜分析圖

3.2.7 樣品 7：瘦 C 型龍，拉曼光譜分析結果為閃玉(Nephrite)；未使用 XRD 粉末繞射分析 (如圖七)。



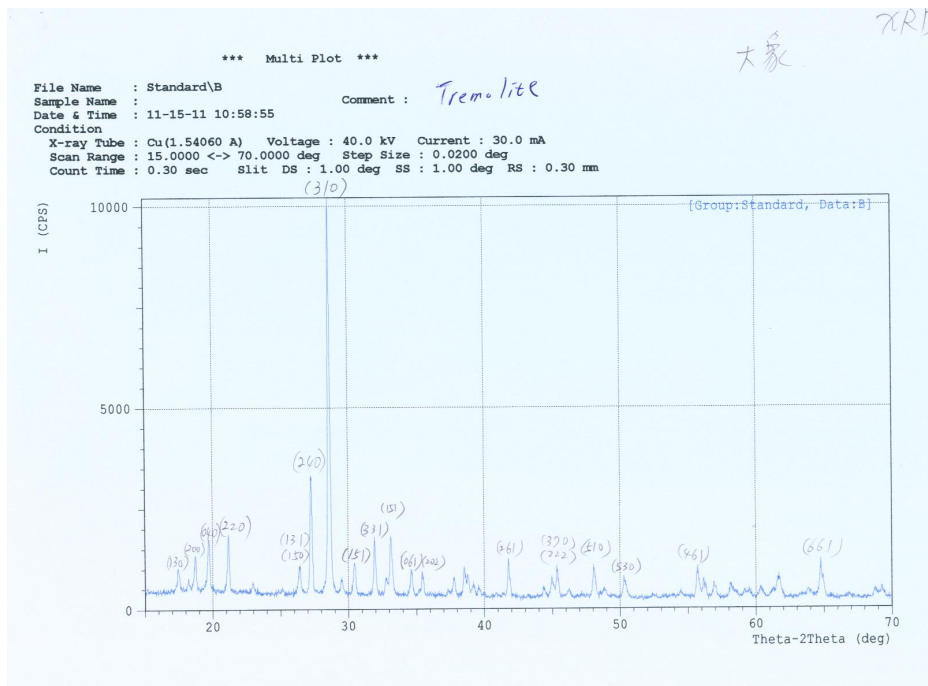
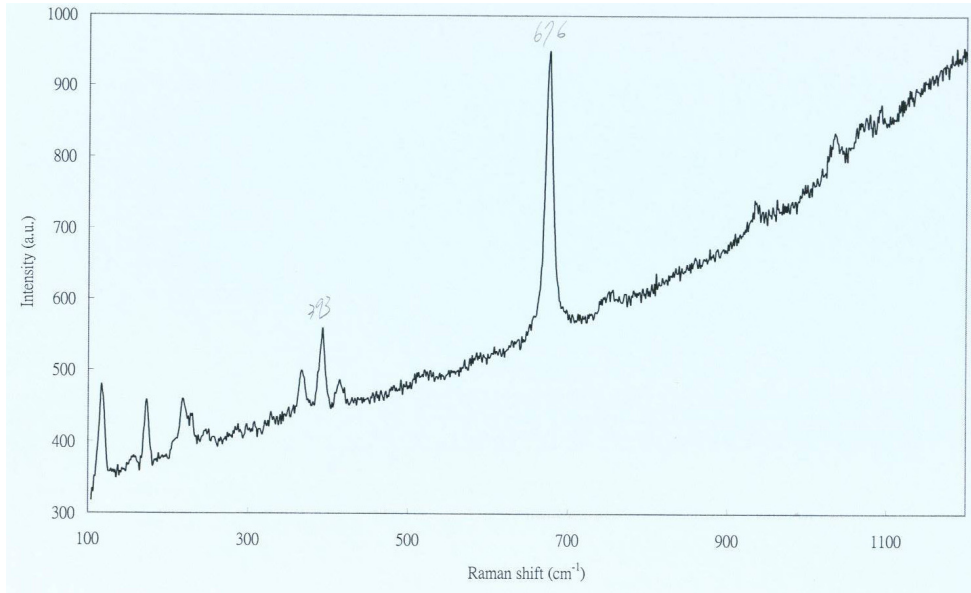
圖七 樣品 7 之拉曼光譜分析圖

3.2.8 樣品 8：岩壁，拉曼光譜分析結果為閃玉(Nephrite)；XRD 粉末繞射測定結果，比對 ICDD 資料庫證實為閃玉(Nephrite)礦物 (如圖八)。



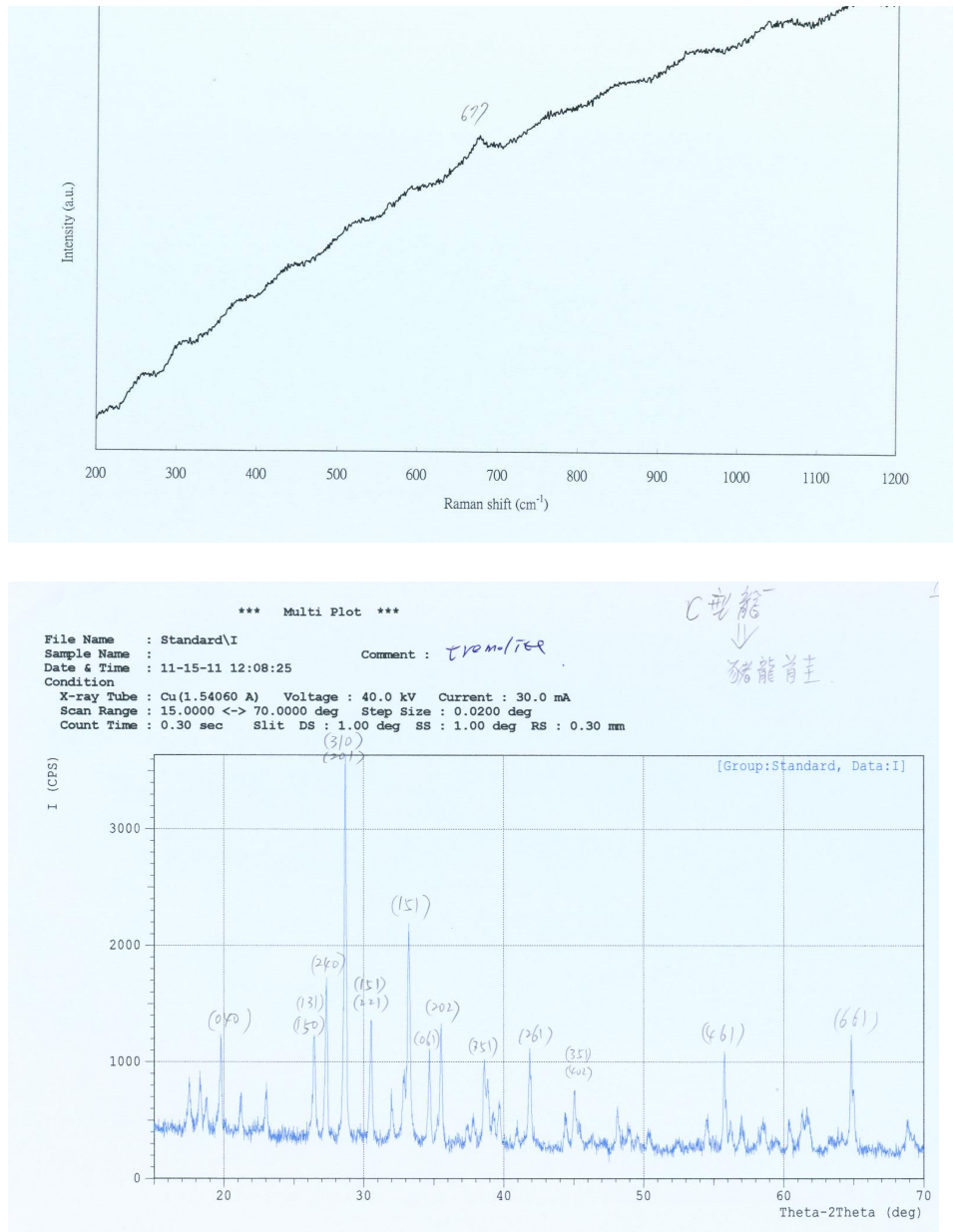
圖八 樣品 8 之拉曼光譜與 X 光粉末繞射分析圖

3.2.9 樣品 9：雙象形器，拉曼光譜分析結果為閃玉(Nephrite)；XRD 粉末繞射測定結果，比對 ICDD 資料庫證實為閃玉(Nephrite)礦物 (如圖九)。



圖九 樣品 9 之拉曼光譜與 X 光粉末繞射分析圖

3.2.10 樣品 10：龍首圭，拉曼光譜分析結果為閃玉(Nephrite)；XRD 粉末繞射測定結果，比對 ICDD 資料庫證實為閃玉(Nephrite)礦物 (如圖十)。



圖十 樣品 10 之拉曼光譜與 X 光粉末繞射分析圖



#### 肆、結論

- 1.以阿基米德原理測定比重，結果顯示：樣品分為兩類，樣品 2（飾龍胎圭）、4（龍形袖飾舞人）、6（胖 C 型龍）、7（瘦 C 型龍）、8（岩壁）、9（雙象形器）及 10（龍首圭）比重高於 2.9；樣品 1（古蟬）、3（雕龍佩飾）、5（龍鈕印）屬於比重低於 2.9。
- 2.屬於比重低於 2.9 的樣品 1（古蟬），拉曼光譜分析結果為白雲石(Dolomite)，XRD 粉末繞射測定結果，比對 ICDD 資料庫證實為白雲石(Dolomite)礦物；樣品 3（雕龍佩飾）及樣品 5（龍鈕印）拉曼光譜分析結果為蛇紋石(Serpentine)。
- 3.屬於比重高於 2.9 的樣品 2、4、6、7、8、9 及 10，X-ray 繞射與拉曼光譜結果，顯示均為閃玉，X-ray 繞射與拉曼光譜結果是吻合的。證實比重的代表意義可做為初步鑑別，至於高階珠寶鑑識儀器 X-ray 粉末繞射與拉曼光譜，可做為進一步的鑑別，特別是拉曼光譜，屬於非破壞性檢測，對於古文物及古玉器是非常重要的。
- 4.本次初步進行 X-ray 粉末繞射與拉曼光譜在古玉器鑑定原理與範例之探討，顯示具有重大意義。

### 參考文獻

1. 古玉辨偽五點必看 摘自中國文博網綜合 胡雪姣編輯日期：11-12-20，網址 [http://www.wenbo.cc/html/wbkj\\_jd/1112201528505FEF5.asp](http://www.wenbo.cc/html/wbkj_jd/1112201528505FEF5.asp)。
2. 玉文化論叢(1) 規律性認識與古玉辨偽 楊建芳師生古玉研究會編著 P273-P294。
3. 譚立平、黃怡禎、徐濟安、陳其瑞、沈俊生 (1998) 中國古玉鑑-製作方法及礦物鑑定，錢憲和、譚立平主編，地球科學出版社 P23-P39。
4. 黃恩萍、溫紹炳 (2012) 珠寶高階鑑定技術 科學發展 475 期 P62-P67。
5. 張廣文著 (1993) 玉器史話 眾文圖書股份有限公司。
6. 古方著 (2007) 中國古玉器圖典 文物出版社。
7. 張儁著 (1999) 古玉紋飾器形 經史子集出版社。
8. 張儁著 (1999) 翡翠與古玉 經史子集出版社。

# **A Study on Principles and Case Study of Identifying Materials of Ancient Jade Artifacts by Raman Spectrum and X-Ray Diffraction**

Ray-Ling Huang \*, Peng-Yi Chen \*\*, En-ping Huang \*\*\*

## **Abstract**

Through systematic and scientific method, we have identified the materials and compositions of ten exemplary ancient jade artifacts on sales on the commercial jade market.

Since the shape and iconography of ancient jade artifacts represent a form of mystery, we first resorted to the induction and analogy of decor patterns and geometric shapes as well as iconography of the jade artifacts to analyze the general features representative of each past period or dynasty in the Chinese history, including the jade material (composition), quality, iconography, carving style, decor, and artware. Through initial filtering, we carefully chose ten ancient jade artifacts from local Jade Market as samples for our investigation.

Next, we determined their specific gravity by the Archimedes principle, followed by the analysis through jewel-grade analyzing equipment, Raman spectrum, and x-Ray Diffraction (XRD) to identify the chemical composition of the minerals.

Our results show that samples can be categorized into two groups by their specific gravity. The first group consists of seven samples with specific gravity greater than 2.9, namely, Sample #2 (gui with pig dragon decor), Sample #4 (dancer with long sleeves), Sample # 6 (fat C-dragon), Sample #7 (slender C-dragon), Sample #8 (rock carving showing hunting by stone age people), Sample # 9 (ornament with dual elephant), and Sample #10 (dragon-headed gui). While the second group is composed of the remaining three samples with specific gravity smaller than 2.9, namely, Sample #1 (archaic cicada), Sample #3 (pendant with dragon decor), and Sample #5 (seal with dragon decor). X-ray diffraction and Raman spectrum both confirm that the materials for the three samples in the second group are dolomite for Sample #1, serpentine for Samples #3 & 5. While for all the samples in the first group with specific gravity greater than 2.9, they all belong to nephrite.

Key words: Jade, Specific Gravity, X-ray Diffraction, Raman Spectrum.

---

\* Associate professor, Dept. Biological Science and Technology, Meiho University

\*\* Assistant Professor, Dept. Gemology, Meiho University

\*\*\* Assistant Professor, Dept. Gemology, Meiho University (Corresponding authors)