

新疆两处遗址出土绿松石文物的成分分析和产源判别

先怡衡^{1,2}, 李欣桐^{1,2}, 周雪琪³, 马健¹, 李延祥⁴, 温睿^{1,2}

1. 文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 西北大学, 陕西 西安 710069
2. 西北大学科技考古学研究中心, 陕西 西安 710069
3. 北京大学考古文博学院, 北京 100871
4. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

摘要 绿松石是一种产地有限, 却在世界范围内被广泛使用的珍稀宝石资源, 研究绿松石文物的矿料来源可为了解古代不同地区间珍稀资源的获取与交流模式、文化传播途径、早期贸易网络等学术问题提供帮助。新疆绿松石文物的矿料来源是近年来科技考古关注的热点问题之一, 目前存在中原说、波斯说、新疆说和多元说等观点。研究新疆绿松石文物的产源, 其难点在于既要保证文物的安全, 又要确保分析数据的准确性, 同时要避免样品表面污染对数据结果带来的干扰。鉴于此, 采用等离子体原子发射光谱 LA-ICP-AES 对新疆加依、西沟两处墓地出土的绿松石进行化学成分分析, 并结合秦岭东部五处产地的绿松石成分数据, 经主成分分析绘制散点图——建立产地区分模型。主成分分析结果显示加依墓地样品中有五枚是罕见的锌绿松石, 其余同西沟墓地绿松石的成分相近, 均含有相对较高比例的 Fe 和 Sr。结合中原地区的绿松石成分数据对比分析, 发现新疆两遗址绿松石的微量元素特征相近, 以高 B₂O 低 BaO 为特征区别于中原地区的绿松石样品。在产地区分模型中, 代表加依墓地和西沟墓地出土绿松石的散点聚集成团, 且明显区别于白河、郧县、洛南、竹山、浙川五地的散点分布区域。综上所述表明新疆东部两处遗址的绿松石制品与中原东秦岭五处绿松石矿区所产矿料的成分差异较大, 鉴于近年来新疆哈密发现与两处遗址同时代的绿松石采矿遗址, 推测加依墓地、西沟墓地的绿松石制品其矿料来自中原地区的可能性较小。

关键词 新疆东部; 等离子体原子发射光谱; 主成分分析; 绿松石; 产源区分

中图分类号: K878.8 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0967-04

引言

据最新的考古资料显示, 我国是世界上最早使用绿松石的国家^[1], 在考古学视角下绿松石是中国中原文化的象征物之一, 其传播代表着早期中原文化的扩展^[2]。随着丝绸之路文化研究的深入, 新疆地区出土的绿松石文物的来源问题成为近期研究的热点, 目前关于新疆绿松石文物的来源存在中原说、波斯说、新疆说和多元说等观点, 但这些推测均无科技分析数据为其观点提供支撑。

绿松石文物的产源研究难点在于既要避免风化对数据的影响, 还要保证样品的安全性。鉴于此, 光谱分析是现阶段研究绿松石文物产源的有效途径, 在众多光谱分析技术方法中, 激光剥蚀电感耦合等离子体原子发射光谱法(LA-ICP-

AES)作为几乎无损的分析方法具有多重优点: 激光剥蚀可清除样品风化层, 使测试结果更为准确; 激光剥蚀量少, 不影响文物外观, 对文物几乎无损害; 成分检出限低等^[3]。故采用 LA-ICP-AES 对新疆两处遗址出土绿松石文物成分分析并进行产源研究。

1 实验部分

1.1 样品

分析所用样品来自新疆东部两处遗址, 分别位于哈密巴里坤山北部的西沟墓地和吐鲁番盆地的加依墓地。两处遗址同属于青铜时代晚期至早期铁器时代, 这段时间是古代东西方文化在新疆加速接触、融合的时期。样品其中 9 枚来自加依 T33M89 号墓葬, 实验编号为 JY-1~JY-9, 颜色为蓝色或

收稿日期: 2019-05-19, 修订日期: 2019-09-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51704241, 11575142), 教育部人文社科基金项目(17YJC780007), 陕西省教育厅项目(17JK0722), 西北大学研究生自主创新项目(YZZ17059)资助

作者简介: 先怡衡, 1983 年生, 西北大学科技考古学研究中心讲师 e-mail: xianyiheng@sina.com

绿色,个别样品有不同程度的风化、沁色。8枚取自西沟遗址1号墓葬,实验编号为XG1~XG8,均呈扁圆形,圆形略有不规则。

1.2 方法

采用激光剥蚀电感耦合等离子体原子发射光谱法(LA-ICP-AES)进行成分分析测试。测试地点在北京大学;测试条件:UP266-MARCO激光器(NEW-WAVE公司;美国);ICP-AES为Prodigy型ICP(LEEMAN-LABS公司;美国);RF(高频发生器)功率为1.1 kW;氦气流量为20 L·min⁻¹;雾化器压力为30 psig(英制单位;约20 MPa);蠕动泵(样品

提升)速率2 mL·min⁻¹;积分时间为30 sec·time⁻¹;激光器分析条件:激光波长为266 nm;激光器:为Nd-YAG,每个样品累积剥蚀面积2~3 mm²,剥离厚度大于100 μm;氦气流速为0.6 L·min⁻¹。实验数据取测试点位两次测试结果的平均值。

2 结果与讨论

运用LA-ICP-AES检测技术,测得绿松石样品的化学成分数据,实验结果详见表1。

表1 LA-ICP-AES数据表(Wt%)

Table 1 Results of analysis of the Turquoise sample by LA-ICP-AES (Wt%)

Sample ID	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃	CuO	BaO	SrO	ZnO	B ₂ O ₃	V ₂ O ₅
JY-1	0.206	47.334	1.866	0.796	40.574	0.002	4.020	0.283	0.005	4.146	0.030	0.006
JY-2	1.107	44.912	0.966	5.382	37.949	0.004	2.849	0.504	0.005	3.847	0.026	0.008
JY-3	0.271	49.651	0.406	0.924	40.327	0.005	2.305	0.176	0.003	4.815	0.029	0.014
JY-4	2.663	41.273	8.079	0.184	38.270	0.003	8.424	0.040	0.010	0.037	0.015	0.064
JY-5	6.866	38.373	9.115	0.671	35.578	0.004	6.613	0.125	0.038	0.698	0.017	0.027
JY-6	3.185	47.253	1.609	1.640	37.178	0.006	7.368	0.111	0.019	0.430	0.032	0.011
JY-7	0.050	49.241	0.703	0.167	40.631	0.005	4.474	0.230	0.002	3.800	0.030	0.010
JY-8	0.035	49.728	0.338	0.122	40.720	0.005	3.597	0.301	0.006	4.352	0.041	0.009
JY-9	0.674	47.493	1.878	0.765	40.250	0.004	7.467	0.147	0.022	0.535	0.023	0.009
XG-1	1.814	46.039	3.354	0.987	39.035	0.002	7.910	0.230	0.056	0.112	0.018	0.014
XG-2	0.131	47.772	3.320	0.311	41.190	0.006	6.585	0.047	0.017	0.192	0.057	0.010
XG-3	0.883	43.802	6.865	0.282	39.632	0.001	8.080	0.045	0.034	0.057	0.020	0.006
XG-4	0.504	40.547	10.465	0.402	39.286	0.005	8.332	0.034	0.022	0.040	0.014	0.015
XG-5	0.375	45.524	4.833	1.312	39.763	0.002	7.187	0.183	0.072	0.265	0.025	0.005
XG-6	0.863	45.957	4.679	2.049	39.517	0.006	5.459	0.140	0.467	0.211	0.033	0.008
XG-7	0.242	48.509	1.786	0.593	40.710	0.003	7.418	0.086	0.253	0.104	0.011	0.010
XG-8	0.093	49.049	0.717	0.328	40.976	0.002	7.536	0.081	0.011	1.042	0.006	0.007

2.1 两遗址绿松石文物成分特征

绿松石(Turquoise)晶体化学式为Cu(Al, Fe)₆[PO₄]₄(OH)₈·4H₂O,晶体结构中Cu²⁺可被Zn²⁺作不完全类质同象替代;Al³⁺可被Fe³⁺作完全类质同象代替^[4]。分析两处遗址样品的主量元素特征,根据ZnO/CuO和Fe₂O₃/Al₂O₃比值可分为两类(图1):一类为Fe含量较高的绿松石;另一类以高Zn低Cu为特征,属于绿松石的亚种——锌绿松石^[5](Faustite)。锌绿松石于1878年在美国内华达州首次发现,我国目前仅见于湖北郧县云盖寺矿区^[6],稀少的矿源可以为绿松石产源研究提供重要线索。遗址中大部分样品属于含铁量较高的绿松石,仅加依墓地中部分样品(JY-1, JY-2, JY-3, JY-7, JY-8)为Zn含量较高的锌绿松石。比较两类绿松石样品的微量元素特征,发现高锌绿松石中Sr含量明显较低(图2)。

绿松石的成分与其形成的地质环境、成矿条件有密切关系^[7]。绿松石文物中存在的成分差异反映出两类绿松石可能来自不同的矿区,但由于锌绿松石可与绿松石同层产出,且Sr元素在矿区中分布不均匀,所以加依墓地中成分差异较大的绿松石是否来自不同矿区还有待进一步研究。

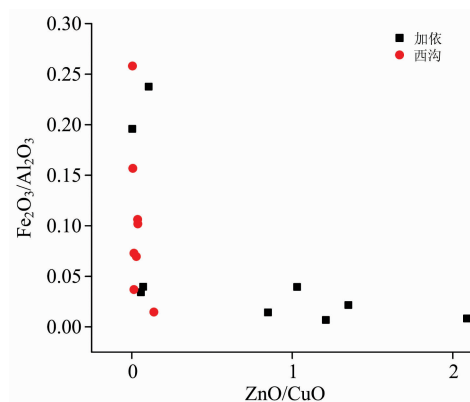


图1 ZnO/CuO, Fe₂O₃/Al₂O₃散点图

Fig. 1 ZnO/CuO versus Fe₂O₃/Al₂O₃ ratio in the the studied turquoise samples

2.2 两遗址出土绿松石与中原地区绿松石矿料的成分区分

将实验数据结合秦岭东段(白河、洛南、郧县、浙川、竹山)绿松石的LA-ICP-AES检测数据进行综合对比分析。(注明:以上数据的采集条件同本文实验数据一致,均在北京大

学采用同一台仪器、在相同测试条件下进行测试。)

结果显示: 相比中原秦岭五地的绿松石, 新疆两处遗址出土的绿松石成分特征保持高度的统一性, 均以高 B_2O 低 BaO 区别于中原绿松石(图 3 和图 4)。

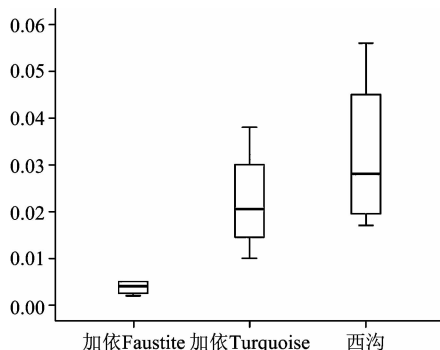


图 2 两遗址出土绿松石 Sr 元素含量箱线图

Fig. 2 Sr content of Box-plot of turquoise from two sites

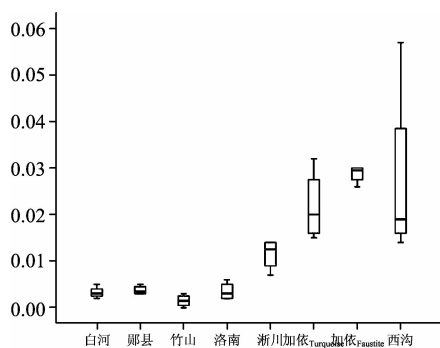


图 3 B_2O_3 含量箱线图

Fig. 3 B_2O_3 content of Box-plot

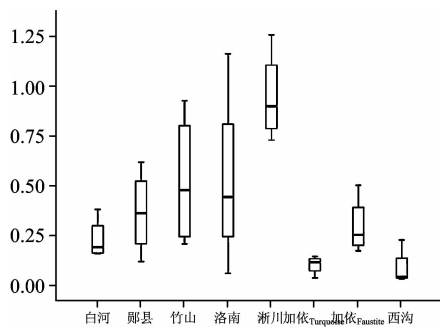


图 4 BaO 含量箱线图

Fig. 4 BaO content of Box-plot

2.3 通过主成分分析法建立产地区分模型

利用软件 SPSS19.0 对白河、洛南、郟县、竹山、浙川绿松石矿样和出土于新疆东部两处遗址的绿松石的 LA-ICP-AES 实验数据进行主成分分析(PCA)。选择有效的绿松石化学成分组合(表 2), 进行降维处理。KMO 值 $0.656 > 0.6$, 表

明数据适合做因子分析^[8]。根据 3 个主成分的得分, 使用软件 Origin8.0 绘制散点图(图 5)。样品在空间中以平面 P 分为 I 和 II 两个大的聚集团区域, 加依墓绿松石样品与西沟墓地绿松石样品在主成分空间的 I 区聚集, 明显区别于聚集 II 区的五处中原产地的绿松石样品。

表 2 成分矩阵
Table 2 Component matrix

	成份		
	1	2	3
BaO	0.859	-0.091	-0.200
Sb ₂ O ₃	0.768	-0.262	-0.241
V ₂ O ₅	0.722	0.062	0.437
SrO	0.676	0.297	-0.375
SiO	0.647	-0.143	0.572
B ₂ O ₃	-0.081	0.818	0.368
CaO	0.168	0.723	-0.009
TiO ₂	-0.121	-0.583	0.360

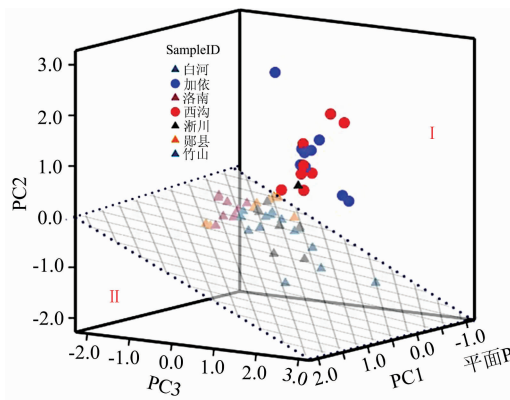


图 5 PC1, PC2 与 PC3 得分散点图

Fig. 5 Score scatterplot of PC1, PC2 and PC3

3 结 论

新疆绿松石文物的原料和产品来自何处, 是目前学术界争论的焦点问题。结合化学成分分析和主成分分析, 新疆东部两处遗址出土绿松石的化学成分更加接近, 两处遗址绿松石的原料很可能来自同一矿区。从主成分分析产地区分图的疏密程度来看, 两处遗址中的绿松石成分与来自中原地区秦岭东段的绿松石矿料差别较大, 其原料来自秦岭东段以五处绿松石矿为主的陕、鄂、豫三省交界的成矿带可能性很小。

LA-ICP-AES 技术具有精准、高效、样品损耗小的特点, 在绿松石文物成分分析中具有巨大优势, 结合 PCA 分析法对现有绿松石样品数据建立产地区分模型可有效区分某些产区的绿松石矿。

References

- [1] Henan Provincial Cultural Relics Archaeological Research Institute(河南省文物考古研究所). Wu Yang Site(舞阳贾湖). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1999.
- [2] XU Liang-gao, ZHAO Chun-yan(徐良高, 赵春燕). The Three Generation of Archaeology(三代考古), 2011, (00): 497.
- [3] CUI Jian-feng, HE Chuan-kun, LIU Ke-hong, et al(崔剑锋, 何传坤, 刘克兹, 等). Relics from South(南方文物), 2008, (4): 109.
- [4] ZHANG Bei-li(张蓓莉). Systematic Gemmology(系统宝石学). Beijing: The Geological Publishing House(北京: 地质出版社), 2010.
- [5] Maskelyne N S. Nature, 1878, 18: 426.
- [6] HAN Zhao-xin, LUAN Li-jun, WANG Chao-you(韩照信, 栾丽君, 王朝友). Journal of Earth Science and Environmental(地球科学与环境学报), 2004, (2): 24.
- [7] CHEN Quan-li, LIU Xian-yu, JIN Wen-jing, et al(陈全莉, 刘衍宇, 金文靖, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(10): 3084.
- [8] WU Dian-ting, WU Di(吴殿廷, 吴迪). Mathematics in Practice and Theory(数学的实践与认识), 2015, 20: 143.

Study on Chemical Composition and Provenience Differentiation of Turquoises Excavated from Two Sites in Xinjing

XIAN Yi-heng^{1,2}, LI Xin-tong^{1,2}, ZHOU Xue-qi³, MA Jian¹, LI Yan-xiang⁴, WEN Rui^{1,2}

1. Key Laboratory of Cultural Heritage Conservation and Research, Ministry of Education, Northwest University, Xi'an 710069, China
2. Scientific and Archaeological Research Center, Northwest University, Xi'an 710069, China
3. School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871, China
4. Institute of Metallurgy and Materials History, University Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract Study on geological provenience of turquoise can reveal a lot about ancient trade, organization of resources and cultural exchanges, thus the origin of turquoise artifacts excavated from Xinjiang has been a hot issue in archaeometry in recent years. At present, there are three major academic hypotheses on the provenience of turquoise objects found in Xinjiang: Central Plains, Xinjiang or Persia. In order to determine the provenience of turquoise excavated from Jiayi and Xigou sites, two cemeteries in the eastern part of Xinjiang have been chosen, and we examined the turquoise samples using LA-ICP-AES to analyze the chemical composition and PCA to compare the results with samples from five regions in the eastern Qinling Mountains (Central Plains). The results of the composition analysis of the objects from these two sites have shown that five of the Jiayi site samples are rare zinc turquoise, while the other samples are similar to those turquoise samples of the Xigou site and contain relatively high level of Fe and Sr. Based on the comparative analysis of the turquoise composition data between these two sites and samples from the Qinling Mountains, it was suggested that the trace elements of turquoise artifacts from Jiayi and Xigou sites are not similar to the turquoise samples in the Central Plains, different in view of higher level of B₂O (Wt%) and lower level of BaO (wt%). According to the provenience differentiation model, the samples from these two sites have formed a cluster and are clearly distinguished from the distribution areas of Qinling Mountains. Hence, it can be concluded that the composition of the turquoise artifacts excavated from Jiayi and Xigou sites is different from the minerals of Qinling, Mountains in Central Plains. Based on the discovery of the ancient turquoise mining site in Hami, Xinjiang, the turquoise artifacts found in Jiayi and Xigou sites are barely likely to be from Central Plains.

Keywords The east of Xinjiang; LA-ICP-AES; PCA; Turquoise; Provenience differentiation of turquoise

(Received May 19, 2019; accepted Sep. 11, 2019)