

广西邕宁顶蚰山遗址出土黑色石料材质的光谱无损分析

李颖^{1,2}, 周振宇³, 杨益民^{1,2}, 罗武干^{1,2*}

1. 中国科学院脊椎动物演化与人类起源重点实验室, 北京 100044
2. 中国科学院大学考古学与人类学系, 北京 100049
3. 中国社会科学院考古研究所, 北京 100101

摘要 石质材料鉴定是旧石器时代考古学研究的基础, 因为石质种类会影响石器的制作技术、器物形态、工具类型, 从而进一步制约遗址的石工业面貌乃至文化面貌。然而, 仅从外观上对石器材质进行判定有很大的不确定性, 特别是在鉴别黑曜石和玻璃陨石这类外观极其相似的天然玻璃质材料, 大量案例表明人工目验的结果是不准确的, 经常会出现误判的情况。因此, 越来越多的研究开始借助现代科学仪器对石器材质进行鉴定。顶蚰山遗址作为岭南地区一处十分重要的石器时代遗址, 为我们了解广西地区史前文化特征与内涵, 探讨广西与周围地区史前文化交流提供了十分宝贵的资料。然而, 对于出土在顶蚰山遗址中的大量黑色石器, 发掘者们对这些石器的材质一直存疑。为了确定顶蚰山遗址出土黑色石料的材质, 利用拉曼光谱、红外光谱和能量色散 X 射线荧光光谱(ED-XRF)等分析手段对其进行了原位无损材质鉴定。Raman 分析表明, 所有样品均为非晶态 SiO_2 类物质; 同时样品的均在 380 cm^{-1} 处出现极强吸收峰, 提示样品中可能含有黄铁矿。所有样品的红外光谱在 $1200\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处平滑且不见明显肩峰, 同时在 $750\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 处不见明显吸收峰, 表明样品不含斜长石、石英等矿物, 这与玻璃陨石的物相特征相吻合。ED-XRF 结果表明, 样品的主要成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 , 且其碱土金属(RO)和铁含量高而碱金属含量低(R_2O), $\text{R}_2\text{O}/\text{RO}$ 小于 1、 $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ 的比值处于 0.8~1.6 之间, 这些成分特征均与玻璃陨石相符。综合以上分析结果, 可确定本文分析的石料样品均是玻璃陨石。分析结果对于进一步探讨顶蚰山遗址出土黑色石料的产地, 顶蚰山遗址先民的活动范围及其与周边地区史前文化的交流与互动都具有重要参考价值。

关键词 黑曜石; 玻璃陨石; 石料材质; 光谱无损分析

中图分类号: TQ17 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)01-0253-05

引言

石器材质鉴定是旧石器时代考古研究的基础。石质种类会影响石器的制作技术、器物形态、工具类型, 从而进一步制约遗址的石工业面貌乃至文化面貌。因此, 越来越多的学者意识到, 在研究石器工业时, 除了专注于石器的技术和类型, 也要着重分析石器原料^[1]。

岩石的种类很多, 但不都是理想的石器制作原料。一般来说, 细腻坚硬且易于破碎的岩石是先民的首选原料^[1]。在众多石材中, 黑曜石和玻璃陨石因满足各向同性、脆性好、硬度高的要求, 且其硬度、耐磨性和锐利程度均高于燧石, 因而是优质的石器制作原料。世界上有许多遗址出土了大量

玻璃陨石或黑曜石材质的石器, 如中国广西百色盆地出土的玻璃陨石质地石器, 中国东北地区、朝鲜半岛及俄罗斯地区出土的黑曜石质地石器。

然而, 玻璃陨石和黑曜石外观相似, 仅凭肉眼观察难以准确区分其材质^[2]。有研究借助现代科学仪器检测样品后发现, 样品提供单位对石器材质的鉴别有时会出现误判^[3]。例如, 由日本专家目验为黑曜石制品的河北籍箕滩遗址出土石器, 经刘爽等检测后确定为燧石质地^[4]。如果对遗址出土石器的材质判断错误, 那么基于此进行的诸如石器工艺技术研究、石器原料来源探索等都是徒劳的。可见, 对于黑曜石与玻璃陨石这种外观不易区分的石制品, 利用各种科技手段以明确其材质是后续各类研究的基础。

顶蚰山遗址位于广西省邕宁县蒲庙镇新新行政村九碗坡

收稿日期: 2020-12-25, 修订日期: 2021-03-09

基金项目: 国家社科基金冷门绝学专项(20VJXG018), 中央高校基本科研业务费专项基金项目资助

作者简介: 李颖, 女, 1995年生, 中国科学院大学考古学与人类学系博士研究生 e-mail: liying17@mails.ucas.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: xiahua@ucas.ac.cn

自然村东北约 1 千米的顶蚩山上,北距县城约 3 km^[6]。顶蚩山遗址作为岭南地区一处十分重要的石器时代遗址,为我们了解广西地区史前文化特征与内涵,探讨广西与周围地区史前文化交流提供了十分宝贵的资料。考古学家将该遗址的文化遗存分为四期,其中黑色细小石片、细石器及石料主要发现于早期地层^[5]。对于这些黑色石制品的材质仍然存在不同看法,有的被判断为玻璃陨石,有的被疑为黑曜石或其他种类黑色石料。鉴于仅凭目验判断石器材质具有极大地不确定性,且玻璃陨石和黑曜石仅从形貌也难以区分^[2-4]。因此,对顶蚩山遗址出土经目验定名为“石料原料”、“石料断块”及“玻璃陨石”等的石制品进行科学分析,进而明晰其材质是后续研究工作的基础。

目前,主要从三方面对黑曜石和玻璃陨石材质进行科技鉴定:(1)使用 X 射线衍射、傅里叶红外光谱、拉曼光谱等方法对样品进行物相分析。研究表明,黑曜石与玻璃陨石的物相种类存在差异。黑曜石谱图中可见石英、斜长石、磁铁矿石等常见矿物包裹体的谱峰,而玻璃陨石中基本观察不到这些矿物^[6-7]。(2)利用 X 射线荧光光谱、电子探针等手段对样品进行成分分析。大量研究表明,黑曜石与玻璃陨石的铁含量、碱金属含量及碱土金属含量存在较大差异^[3, 6]。(3)也有少量研究使用穆斯堡尔谱测定玻璃陨石和黑曜石中 Fe²⁺和 Fe³⁺的含量,从而对两者进行区分。例如,澳大利亚玻璃陨石中 FeO 的含量为 3.46~4.6 Wt%, Fe₂O₃ 的含量为 0.23~1.01 Wt%,而黑曜石中 FeO 含量则未检测出、Fe₂O₃ 较高(1.86 Wt%)^[8]。

鉴于文物的珍贵性和不可再生性,本文采用拉曼光谱、红外光谱及能量色散 X 荧光等方法,对顶蚩山遗址出土黑色石器的材质进行原位无损鉴别,从而为进一步的考古学研究提供科技支撑。

1 实验部分

1.1 样品

分析样品共计 13 件(图 1),其中 2 件样品名称为玻璃陨石(实验编号 t1 和 t2),采集地为百色。其余 11 件分析样品

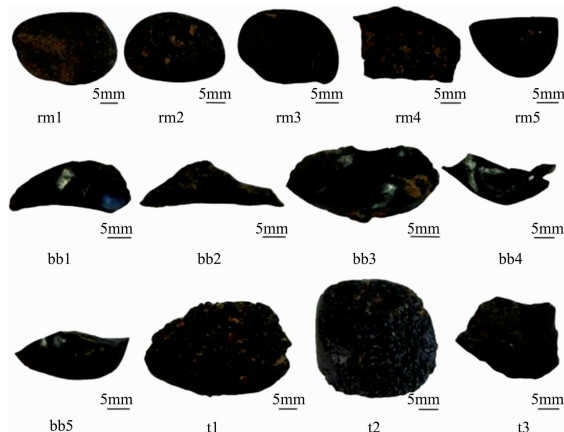


图 1 黑色石料样品图
Fig. 1 Black stone samples

均来自广西邕宁顶蚩山遗址,实验编号 t3 的样品名为玻璃陨石,采集地点为 99GYD, T2606③;实验编号 rm1—rm5 的样品为石料原料,采集地点为 98GYD, T2308⑥;实验编号 bb1—bb5 的样品为石料断块,采集地点 98GYD, T2308⑥。所有样品均为不透明黑色,少数样品在边缘处呈半透明淡褐色。样品表面粗糙有凹坑,坑内填充橘红色黏土,表面粘附橘红色黏土。样品断口呈贝壳状,断面有强玻璃光泽。考古工作者根据经验初步推断有些样品为玻璃陨石(t1—t3),其他样品则被判断为断块或原料。所有样品的具体材质信息仍需要进一步的科技鉴定。

1.2 仪器及参数

1.2.1 拉曼光谱

使用搭配 Olympus BX-41 显微镜的 HORIBA 型拉曼光谱仪对样品进行拉曼光谱分析。分析条件为:激光激发波长 532 nm,物镜 20 倍,狭缝宽度 100 μm,采谱范围为 100~2 000 cm⁻¹。

1.2.2 傅里叶红外光谱分析(FTIR)

样品的红外光谱分析使用 NICOLET 6700 型脉冲傅里叶变换红外光谱仪及漫反射附件(Thermo Scientific),光谱范围为 4 000~400 cm⁻¹,扫描信号累加次数为 32,光谱分辨率为 4 cm⁻¹,并用仪器自带的 Omnic 8.0 软件进行数据处理。

1.2.3 能量色散 X 荧光光谱

利用 Horiba 公司生产的 XGT-7000 型能量色散型 X 射线荧光光谱仪对样品进行成分分析。分析条件为:X 光管电压 30 kV,电流 0.15 mA,信号采集时间 100 s,光斑大小为 1.2 mm。选取美国康宁玻璃博物馆的玻璃标样 D 建立标准曲线,并对样品测试数据进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 拉曼光谱

样品的拉曼分析结果如图 2 所示。样品 rm1—rm5 的图谱类似,故选取 rm4 的拉曼图谱为代表;样品 bb1—bb5 的图谱类似,故选取 bb1 的拉曼图谱为代表绘于图 2。所有样品均在 400~1 200 cm⁻¹ 呈现玻璃态特征的弥散包络峰,峰形较宽且强度低[图 2(b)],说明这些样品为玻璃体。其中,446 cm⁻¹ 的峰是 Si—O_b—Si 的弯曲振动(O_b 代指“桥氧”),790 cm⁻¹ 的峰是 Si—O—Si 伸缩振动,935 cm⁻¹ 是 Si—O_{nb} 的反对称伸缩振动(O_{nb} 代指非桥氧),1 040 cm⁻¹ 的峰是 Si—O_b—Si 反对称伸缩振动^[9]。值得注意的是,样品均在 380 cm⁻¹ 附近出现极强振动峰。查阅文献发现黄铁矿的 Fe—[S₂]²⁻ 伸缩振动 A_g 在 359.2~382.9 cm⁻¹ 范围内,同时 X 射线荧光光谱结果显示样品中含有较高的铁含量(表 1),故而推测样品中可能存在黄铁矿^[10]。

查阅已有文献,未见在天然玻璃的拉曼图谱中报道过存在 380 cm⁻¹ 的振动峰。前人关于天然玻璃的拉曼图谱数据一般只会出现硅酸盐的相关振动峰,如在 450 cm⁻¹ 左右出现一个较高强度的振动峰,以及在 800~1 200 cm⁻¹ 处出现强度较弱的振动峰^[11]。因此,本文中所有样品于 380 cm⁻¹ 处出现

极强振动峰的现象比较特别,仍需要进一步确认其在 380 cm^{-1} 处出现强吸收峰的原因是否只与黄铁矿的存在直接相关。

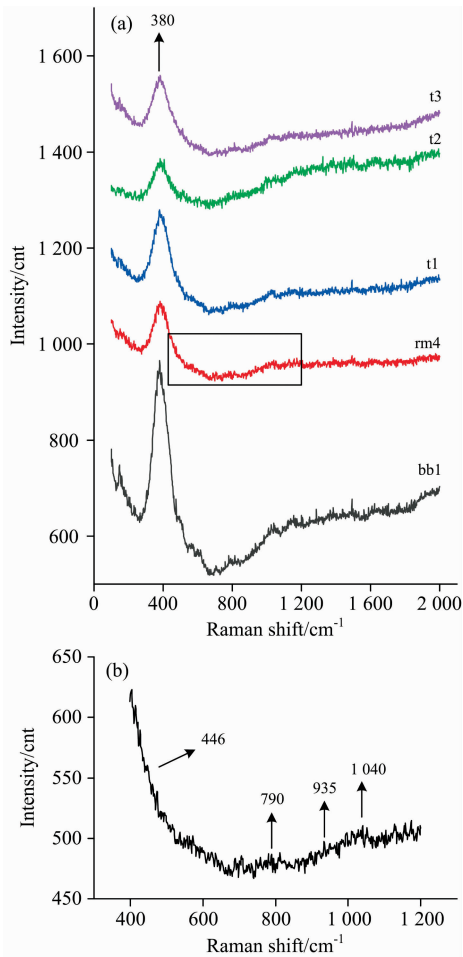


图 2 部分样品的拉曼光谱图

Fig. 2 The Raman spectrums of selected samples

2.2 红外光谱

样品的红外分析结果如图 3 所示。样品 rm1—rm5 的图谱类似,故选取 rm5 的红外图谱为代表绘于图 3; 样品 bb1—bb5 的图谱类似,故选取 bb1 的红外图谱为代表绘于图 3。 $1\ 091\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰是 $[\text{SiO}_4]$ 的伸缩振动, 467 cm^{-1} 的吸收峰是 Si—O—Si 的弯曲振动, 781 cm^{-1} 处的弱吸收峰是 Si—Si 的伸缩振动^[12]。图谱在 $1\ 200\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 较为平滑,吸收峰强度高,不见明显肩峰,这指示了样品的非晶化、无序程度高^[6]。

综合拉曼光谱和红外光谱的分析结果,可知样品是“非晶态 SiO_2 类”物质。结合样品黑色不透明等特征,初步推断其是玻璃陨石或黑曜石这两类自然界中常见的天然玻璃之一。

研究发现,在黑曜石的红外图谱中存在斜长石和石英的特征吸收谱带,而玻璃陨石中不见这些矿物的吸收峰,使用 X 射线衍射仪分析此两种材质时也发现有类似的现象^[6]。推测导致二者差别的原因可能是它们的形成条件不同。黑曜石

是火山喷发的酸性岩浆快速冷凝形成的;而玻璃陨石是陨石与地表物质相互撞击,熔融溅射物冷却形成的^[3]。相比之下玻璃陨石在高压下淬火,冷却速率快于黑曜石^[7]。因此,在超高温高压环境下形成的玻璃陨石较难产生石英、长石等矿物包裹体。本文分析发现,所有样品在 $1\ 200\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处平滑且不见明显肩峰,在 $750\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 处不见明显吸收峰,即没有斜长石、石英等矿物的吸收峰,初步指示分析样品可能为玻璃陨石。

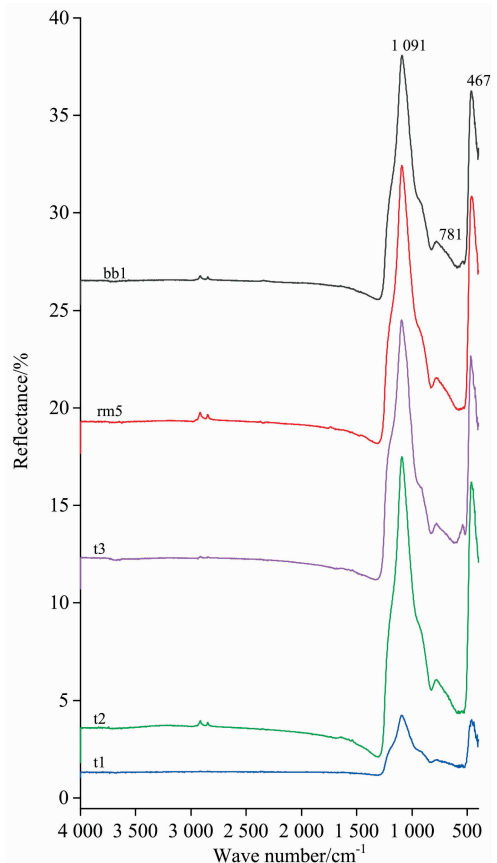


图 3 部分样品的红外光谱图

Fig. 3 The FTIR patterns of the selected samples

2.3 能量色散 X 射线荧光光谱

鉴于成分分析是区分玻璃陨石和黑曜石的有效手段之一,故而我们进一步使用能量色散 X 射线荧光光谱对样品进行了分析,以进一步确认其材质。测试结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,样品的主要成分是 SiO_2 , 这与之前红外光谱和拉曼光谱得出“非晶态 SiO_2 类物质”的结果互相印证。此外,样品中还含有一定量的 Al_2O_3 , 且含铁量较高 ($4.62\%\sim 6.17\%$)。所有样品的碱土金属氧化物 (CaO 和 MgO) 含量高于碱金属氧化物 (Na_2O 和 K_2O) 含量, $\text{R}_2\text{O}/\text{RO}$ 比值小于 1, $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ 比值介于 $0.8\sim 1.6$ 之间。

已有研究指出,黑曜石与玻璃陨石两种天然玻璃的铁含量、碱金属氧化物和碱土金属氧化物的含量差异较大^[3]。玻璃陨石中的含铁量在 $5.89\%\sim 7.18\%$ 之间,明显高于黑曜石中的铁含量(在 $1.00\%\sim 3.55\%$ 之间)^[3]。从表 1 可知,分析

样品的含铁量为 4.62%~6.17%，含铁量较高，处于玻璃陨石含铁量的范围内。此外，玻璃陨石中碱土金属氧化物含量高于黑曜石，而碱金属含量低于黑曜石。具体表现为，玻璃陨石中碱金属氧化物与碱土金属氧化物含量的比值小于 1，而黑曜石两者之比大于 8； K_2O/CaO 的比值在玻璃陨石中约

为 1，而在黑曜石中比值大于 4^[3]。从表 1 可以看到，样品的碱金属氧化物与碱土金属氧化物的比值小于 1， K_2O/CaO 的比值在 0.8~1.6 之间，这些特征均与玻璃陨石的化学成分特征一致。综合以上样品中铁含量、碱金属氧化物和碱土金属氧化物的成分特征，可知本文样品均为玻璃陨石。

表 1 样品的成分分析结果(Wt%)

Table 1 The energy dispersion X-ray fluorescence spectrometer (ED-XRF) results of samples (Wt%)

编号	bb1	bb2	bb3	bb4	bb5	rm1	rm2	rm3	rm4	rm5	t1	t2	t3
Na ₂ O	1.07	0	1.09	1.08	0	1.03	0	0.98	1.01	1.1	0	1.14	1.1
MgO	2.5	2.77	2.3	2.06	1.63	2.14	1.75	1.95	2.77	2.82	2.08	3.1	2.64
Al ₂ O ₃	14.41	15.12	15.62	14.51	14.62	14.99	15.34	13.68	15.48	14.07	14.49	15.32	16.37
SiO ₂	72.02	71.69	71.03	72.88	72.5	69.72	71.77	72.73	68.44	72.7	71.2	68.43	67.63
K ₂ O	2.38	2.19	1.95	2.18	2.44	2.43	2.01	2.13	2.51	1.98	2.32	2.3	2.32
CaO	1.88	1.78	1.78	1.37	2.04	2.69	2.42	2.28	2.91	1.75	2.37	2.48	2.55
TiO ₂		0.6	0.56	0.53	0.64	0.6	0.63	0.59	0.58	0.53	0.66	0.63	0.66
MnO	0.09	0.09	0.1	0.1	0.11	0.1	0.1	0.11	0.09	0.09	0.1	0.12	0.16
Fe ₂ O ₃	5.14	5.5	5.03	5	5.46	5.72	5.51	5.27	5.89	4.62	5.96	5.95	6.19
Rb ₂ O	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06	0.04	0.03	0.04	0.07	0.07	0.07
SrO	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02
ZrO ₂	0.26	0.21	0.28	0.23	0.34	0.33	0.24	0.21	0.26	0.29	0.51	0.43	0.3
K ₂ O/CaO	1.27	1.23	1.1	1.59	1.2	0.9	0.83	0.93	0.86	1.13	0.98	0.93	0.91
R ₂ O/RO	0.79	0.48	0.75	0.95	0.66	0.72	0.48	0.74	0.62	0.67	0.52	0.62	0.66

玻璃陨石是陨石与地表岩石相互作用熔融冷却的产物，故而玻璃陨石可能仅含有陨石成分，也有可能是熔融地表岩石冷却后的产物，还有可能是两者的混合物^[3]。鉴于陨石的碱金属含量低(小于 2%)而碱土金属含量高(大于 15%)，且铁含量高(大于 10%)，故推测本次所分析的样品应当不是仅含有陨石成分，而可能是高温熔融态陨石与熔融态地表岩石冷却后的混合产物。

3 结 论

(1) 顶蚬山遗址出土黑色石器的拉曼数据表明，该样品是非晶态 SiO₂ 类物质，且样品在 380 cm⁻¹ 处出现极强吸收峰，表明样品中可能含有黄铁矿。

(2) 样品的红外光谱在 1 200~900 cm⁻¹ 处平滑且不见明显肩峰，在 750~500 cm⁻¹ 处不见明显吸收峰，这表明没有斜长石、石英等矿物的吸收峰，样品的红外光谱特征与玻璃陨石相一致。

(3) 样品的主要成分是 SiO₂ 和 Al₂O₃，碱土金属(RO)和铁含量高，碱金属(R₂O)含量低，R₂O/RO 小于 1，K₂O/CaO 的比值介于 0.8~1.6 之间，以上成分特征均与玻璃陨石的成分特征相吻合。

(4) 通过拉曼光谱，红外光谱和能量色散 X 射线荧光光谱等手段对顶蚬山遗址出土的石器材质进行了原位无损分析，明确其材质是玻璃陨石。分析结果对于进一步探讨顶蚬山遗址出土黑色石料的产地，顶蚬山遗址先民的活动范围及其与周边地区史前文化的交流与互动都具有重要参考价值。

References

- [1] YANG Shi-xia, YUE Jian-ping(杨石霞, 岳健平). Acta Anthropologica Sinica(人类学学报), 2020, 39(01): 12.
- [2] Ferrière L, Wegner W, Topa D, et al. Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution VI. LPI Contributions, 2019, 2136: 5111.
- [3] XU Zhen-qi, ZHAO Hong-xia, GAN Fu-xi(胥真奇, 赵虹霞, 干福熹). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2012, 40(3): 443.
- [4] LIU Shuang(刘 爽). The Provenance of Obsidian Artifacts from the Upper Paleolithic Sites in Northeast China(中国东北地区旧石器时代晚期遗址黑曜岩制品原料来源探索——兼论检测联用技术在文物产源研究中的应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2019. 6.
- [5] FU Xian-guo, LI Xin-wei, LI-Zhen, et al(傅宪国, 李新伟, 李 珍, 等). Archaeology(考古), 1998, (11): 11.
- [6] WANG Ling, ZHU De-mao, SUN Jing-yu, et al(王 玲, 朱德茂, 孙静昱, 等). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2015, 17(3): 43.
- [7] Wondraczek L, Gross G P, Heide G, et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 323(1): 127.
- [8] Shima M, Okada A. Journal of the Geological of Japan, 1973, 79(12): 787.

- [9] LU Peng, XIA Wen-bao, JIANG Hong, et al(鲁 鹏, 夏文宝, 姜 宏, 等). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2015, 34(3): 878.
- [10] GAO Shang, HUANG Fei, LIU Jia, et al(高 尚, 黄 菲, 刘 佳, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(8): 2525.
- [11] White W B, Minser D G. Journal of Non-Crystalline Solids, 1984, 67(1): 45.
- [12] Williams Q, Jeanloz R. Science, 1988, 239(4842): 902.

A Study on the Materiality of Black Stone Excavated From the Dingsishan Assemblage in Yongning County, Guangxi

LI Ying^{1, 2}, ZHOU Zhen-yu³, YANG Yi-min^{1, 2}, LUO Wu-gan^{1, 2*}

1. Key Laboratory of Vertebrate Evolution and Human Origins of Chinese Academy of Sciences, Institute of Vertebrate Paleontology and Paleoanthropology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044, China
2. Department of Archaeology and Anthropology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences, Beijing 100101, China

Abstract It is a fundamental assignment and an essential work to identify stone tools in the paleolithic archaeology study because the material is an essential factor influencing manufacturing technology, the shape and the type of tools, the stone industry, and the cultural features of one site. However, archaeologists may misjudge the stone tools material only from morphology, especially when identifying natural glasses, such as tektite and obsidian, which have a similar appearance. Many examples manifest that it is unreliable only to use the manual inspection to indentify the stone material. Hence, using scientific instruments to obtain more information to identify the materials is a more reliable way. Dingsishan site, as a significant stone age site in the Lingnan area, provides valuable information about the characteristics and connotation of prehistoric culture in Guangxi, and allows the exploration of the prehistoric cultural exchanges between Guangxi and surrounding areas. However, the explorers doubted the rature of black stone artifacts unearthed in the Dingsishan site. So in this article, Raman spectroscopy, Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR), and Energy Dispersion X-ray Fluorescence Spectrometer (ED-XRF) were used to analyze the material of black stones. Eleven black stones were excavated from the Dingsishan Assemblage in Yongning County, Guangxi, and two black stones were collected from Baise, Guangxi. The Raman spectroscopy results indicate that samples are amorphous SiO₂. Moreover, all the samples have a strong peak at 380 cm⁻¹, which may be caused by pyrite. The FT-IR results reveal that all samples have no prominent absorption peaks at 750~500 cm⁻¹ and no shoulder peaks at 1 200~900 cm⁻¹, indicating no plagioclase or quartz in the samples, which is consistent with the characteristics of tektite. The chemical composition results indicate that SiO₂ and Al₂O₃ mainly compose the samples. Additionally, the samples have high iron and alkaline earth oxide (RO) contents and low alkali (R₂O) contents. Furthermore, the ratio of R₂O/RO is less than 1, and the ratio of K₂O/CaO is about 1. All these chemical composition features are in accord with the composition characteristics of the tektite. Based on the above results, it can be determined that the 13 black stones analyzed in this article are tektite. This article can provide more references about the raw material sources and the activity range of prehistoric people. Dingsishan site, as one of the most critical Stones Age assemblages in South China, the follow-up stone source study in this assemblage can provide more information for the exchange system among south China and their surrounding areas (Southeast Asia).

Keywords Obsidian; Tektite; Chipped Stone; Nondestructive spectral analysis

(Received Dec. 25, 2020; accepted Mar. 9, 2021)

* Corresponding author