

## 基于 p-FTIR 和 p-XRF 测试组合的大汶口文化 蛇纹石质玉器无损检测及产地溯源分析

杨 炯<sup>1,2</sup>, 丘志力<sup>1,4\*</sup>, 孙 波<sup>3</sup>, 谷娴子<sup>5</sup>, 张跃峰<sup>1</sup>, 高明奎<sup>3</sup>, 白洞洲<sup>1</sup>, 陈铭家<sup>1</sup>

1. 中山大学地球科学与工程学院, 广东省地质过程与矿产资源重点实验室, 广东省地球动力作用与地质灾害重点实验室, 广东 广州 510275
2. 泰山学院旅游学院, 山东 泰安 271000
3. 山东省文物与考古研究院, 山东 济南 250012
4. 桂林理工大学, 广西隐伏金属矿产勘查重点实验室, 广西 桂林 541006
5. 上海博物馆, 上海 200003

**摘 要** 出土玉器溯源是探索华夏玉器文明起源与演化的关键所在, 无损测试技术的进步推动了学术界对出土玉器产地溯源的研究, 但至今为止, 无损技术仍然是制约出土玉器溯源研究的瓶颈所在。利用便携红外光谱(portable Fourier transform infrared spectroscopy, p-FTIR, 带漫反射附件)+ 便携 X 射线荧光光谱(portable X-ray fluorescence, p-XRF)技术组合对山东省文物与考古研究院发掘的大汶口文化出土蛇纹石质玉器的物相和化学组成进行了无损测试以及出土玉器产地溯源的探索。测试结果显示, 大汶口文化的蛇纹石玉存在两种成因类型, 其中 7 件玉器(M1005:3, M1006:4, M1013:12, M20:30, M11, T333:2B①:2, M49:04)属于超基性岩型, Fe, Cr 和 Ni 含量较高, 含较多磁铁矿包体, 磁性较强, Cr/Ni 值小于 1 且多数小于 0.7, 与现代泰山玉的产地特征基本一致, 最大可能就地取材于附近的泰山山麓, 为泰山玉的使用时间提前到 5500 年前的大汶口文化时期提供了重要的科学依据。另外 4 件玉器(M2004:1、B 型环、M25:26、M26)具有低 Fe, Cr 和 Ni 含量, 为富镁碳酸盐接触交代变质类型, 其来源有待进一步研究确认。上述研究结果确认 p-FTIR 和 p-XRF 结合能够实现考古现场及馆藏多数未知玉器材料的快速鉴定, 具有无需制样、矿物类型和元素组成可相互验证、无荧光干扰等优点, 对部分特定类型的蛇纹石质出土玉器/材料可进行产地来源分析, 是一种有优势的出土玉器无损测试技术组合。

**关键词** 便携红外光谱(p-FTIR, 带漫反射附件); 便携 X 射线荧光光谱(p-XRF); 无损测试技术组合; 大汶口文化出土玉器; 产地溯源技术

**中图分类号:** TL99 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0446-08

### 引 言

作为生产力发展水平的标志及先民原始崇拜的信物, 史前出土玉器蕴含的历史文化信息对揭示出土玉器文化起源和演化至关重要, 但其玉料来源一直是困扰学界的难题。蛇纹石质玉料的使用历史可追溯至旧石器时代距今 2.4 万~2.3 万年西伯利亚布列特(Buret')和玛丽塔(Mal'ta)遗址等贝加尔湖为中心出土的东北亚玉器, 2019 年中国十大考古新发现之一、距今约 9000 年的小南山遗址出土的玉器中也有较多

的蛇纹石质玉器。近十几年来随着无损测试技术的进步, 国内外学者尝试利用不同的技术组合对出土玉器的材质进行物相和化学成分分析, 例如 PIXE(external-beam particle-induced X-ray emission)+XRD(X-ray diffraction spectrometry)+LRS(laser Raman spectrometry)组合<sup>[1-2]</sup>; micro-PIXE+EPMA(electron probe microanalyzer)+EPR(electron paramagnetic resonance)组合<sup>[3]</sup>; PGAA(prompt gamma-ray activation analysis)+SEM-EDX(second electron microscopy-energy dispersive X-ray)组合<sup>[4]</sup>; XRF(X-ray fluorescence spectrometry)+LRS+PLS(photoluminescence spectroscopy)<sup>[5]</sup>

收稿日期: 2020-12-17, 修订日期: 2021-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(41673032)和山东省自然科学基金项目(ZR2015DM008)联合资助

作者简介: 杨 炯, 女, 1970 年生, 中山大学地球科学与工程学院博士研究生, 泰山学院旅游学院副教授 e-mail: tsxyyj@163.com

\* 通讯作者 e-mail: qiuzhili@mail.sysu.edu.cn

等等。由于无损测试仪器检出限的制约, 目前利用无损技术进行出土玉器产地溯源的探索仍然举步维艰<sup>[6]</sup>, 仍然是出土玉器溯源的瓶颈所在。

以山东泰山附近的大汶口遗址命名的大汶口文化(公元前 4300 年—前 2600 年)是新石器晚期海岱文化的重要代表, 在海岱地区乃至华夏考古学发展序列中占据着极为重要的地位。近年来, 有学者从经验性矿物学及岩石学组成特点的角度试图对其玉料产地进行探讨<sup>[7-8]</sup>, 但获得的能揭示其玉料产地来源的科学信息仍然非常有限。

本文报道了大汶口文化时期多个遗址出土的 11 件蛇纹石质玉器的无损测试(p-FTIR+p-XRF 组合)结果, 为新石器时代海岱地区出土玉器的玉料来源提供了新的科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及参数

出土玉器测试在山东省文物与考古研究院进行, 现代玉料的测试在中山大学地球科学与工程学院、广东省地质过程与矿产资源重点实验室完成。

使用的便携红外光谱仪为美国 Thermo fisher 热电公司生产的傅立叶变换红外光谱仪 Nicolet IS5 (p-FTIR, 带漫反射附件)。该仪器使用 Thermo Scientific OMNIC 软件, 分辨率最优可达  $0.8 \text{ cm}^{-1}$ , 信噪比优于  $1 \times 10^{-5} \text{ AU}$ , 波数范围  $7\,800 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ 。本文测试每点扫描 16 次, 波数范围  $4\,000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $2 \text{ cm}^{-1}$ 。

实验采用德国斯派克公司生产的 Spectro X Sort 类型便携 X-射线荧光光谱仪(p-XRF), 仪器型号为 XHH03。仪器的检测器为硅漂移探测器 SDD; 激发源: X 射线管与高性能实验室用台式荧光光谱仪具有相同的小型低能量的 X 射线管, W 阳极; 最大电压和电流为  $40 \text{ kV}$ ,  $50 \mu\text{A}$ , 元素全检测范围: Mg(12)~U(92),  $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \sim 99.99\%$ , 可进行多元素精确分析以及基体效应校正; 分辨率: FWHM 半峰宽  $< 170 \text{ eV}$ ; 输入计数率最大至  $250 \text{ kcps}$ 。无需进行样品前处理, 无损、轻便、快捷。该仪器装载内置 ICAL 自校准样块, 无需借助外界标样手动校准, 在测试过程中自动匹配标样数据库, 使用经验系数法、基本参数法等数据校正方法, 即可直接读取样品成分含量的数据。经过试验比照, 本文使用的 Spectro X Sort 便携式 X 射线荧光光谱仪在测试蛇纹石质玉时, 不同温度和湿度环境中 Si, Mg, Fe, Ni, Cr 和 Mn 等元素的精密度(RSD)一般小于  $10\%$ 。

### 1.2 样品

15 件大汶口文化蛇纹石质出土玉器样品由山东省文物与考古研究院提供(见表 1), 11 件样品经仪器鉴定为蛇纹石质并采集了数据, 其中 6 件样品为大汶口遗址出土的玉器。泰山玉样品采自山东省泰安市泰山山麓石谷村泰山玉矿区, 选取了 15 件代表性样品, 切磨成块状进行了无损测试对比分析。

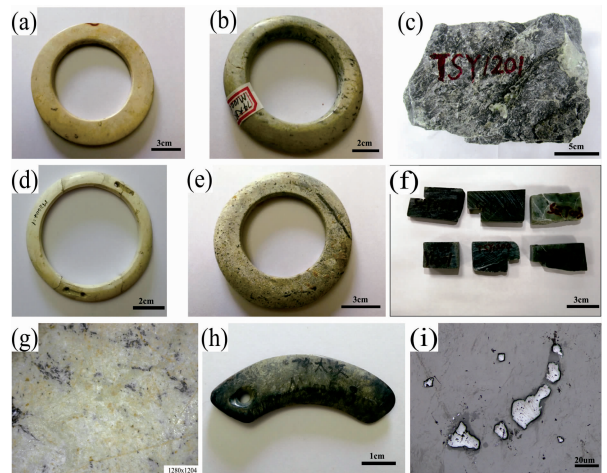


图 1 部分代表性样品照片

(a), (b), (d), (e), (h): 大汶口文化出土玉器; (c), (f): 泰山玉样品; (g): 出土玉器放大 50 倍(反射光); (i): 泰山玉样品中的磁铁矿颗粒(偏光显微镜下反射光照片)

Fig. 1 Photos of representative samples

(a), (b), (d), (e), (h): Unearthed serpentinite jades; (c), (f): Taishan jade materials; (g): Unearthed ancient jade,  $50 \times$  (reflected light); (i): Microphoto of magnetite in Taishan serpentinite jade by reflected light

## 2 结果与讨论

### 2.1 大汶口遗址出土玉器样品及泰山玉样品红外测试结果

红外光谱是物质分子振动的分子光谱, 反映分子振动的能级变化及分子内部的结构信息, 每个分子都有各自的红外光谱就像指纹一样, 所以红外光谱也被称为“指纹谱”。中红外光谱主要指波长在  $2\,500 \sim 25\,000 \text{ nm}$ 、波数为  $4\,000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$  的红外光谱。多数无机固体矿物材料的红外光谱只涉及中红外区。基频区( $4\,000 \sim 1\,500 \text{ cm}^{-1}$ )又称官能团区, 它是化学键和基团的特征振动频率区, 其吸收光谱反映分子中特征基团的振动, 特征吸收峰可作为鉴定基团的依据; 指纹区( $1\,500 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ )吸收峰由单键的伸缩振动或分子骨架中多数基团的弯曲振动产生, 相邻单键之间的相互作用使得该区域内的吸收光谱对结构上的细微变化非常敏感。一般通过观察指纹区内不同宝石红外吸收谱带的数目、波数、谱形及谱带强度、谱带分裂状态等信息, 即可获取鉴定相关宝石矿物种属的重要参数。

硅酸盐矿物的结构复杂, 对称性低, 因此其红外光谱也较为复杂。前人研究认为, 蛇纹石族矿物是层状硅酸盐, 其红外吸收峰的区别主要表现在三个区域:  $3\,700 \sim 3\,600 \text{ cm}^{-1}$  表现为 OH 羟基伸缩振动;  $1\,100 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$  表现为 Si—O 伸缩振动;  $700 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$  表现为 Si—O—Mg, Mg—O 振动及 OH 平动<sup>[9]</sup>。其中,  $565 \text{ cm}^{-1}$  附近吸收带具有垂直偏振性质, 只有在叶蛇纹石光谱中才呈尖带出现, 在其他蛇纹石光谱中均以肩吸收形式出现, 这是叶蛇纹石区分利蛇纹石和纤蛇纹石的重要标志之一。 $640 \text{ cm}^{-1}$  附近肩吸收也是叶蛇纹石与其他蛇纹石区分的重要特征(见图 2)。大汶口文化遗址出土玉器

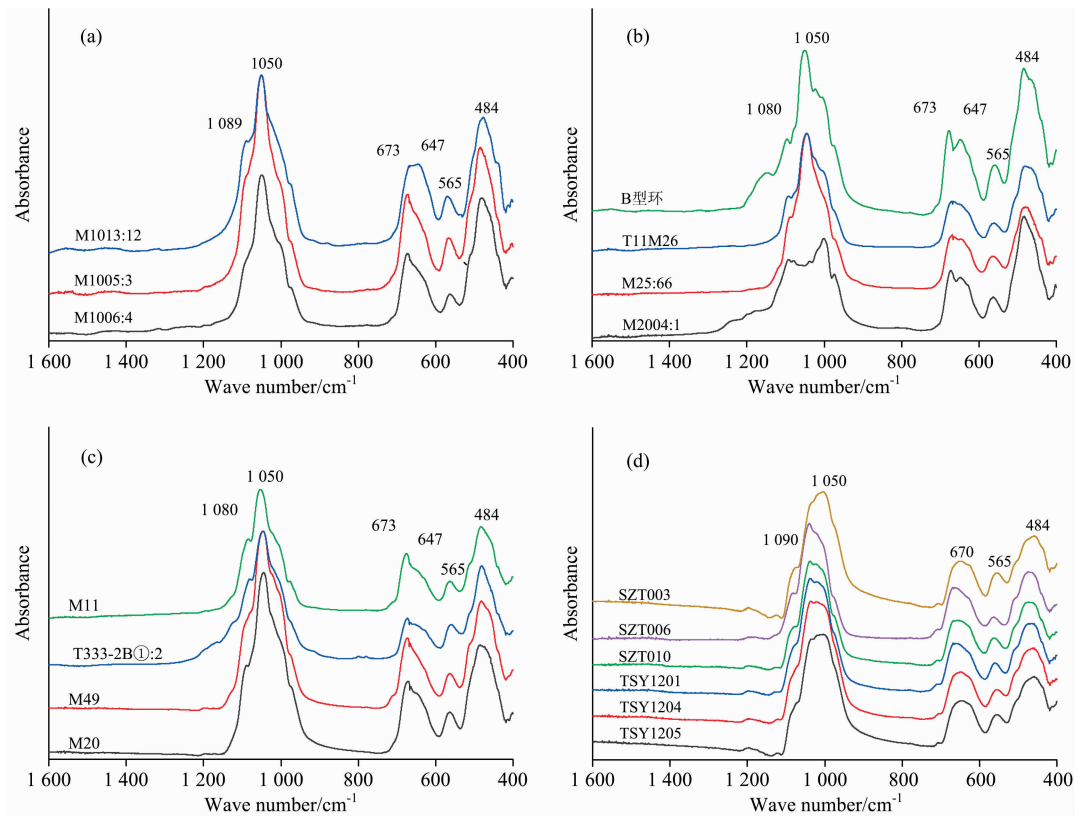


图 2 大汶口文化出土玉器 and 泰山玉红外谱图 (p-FTIR)

(a): 大汶口遗址超基性岩型出土玉器; (b): 大汶口文化镁质碳酸盐岩型出土玉器;  
(c): 大汶口文化其他遗址超基性岩型出土玉器; (d): 泰山玉

Fig. 2 Infrared spectra of serpentine jade unearthed from Dawenkou culture (p-FTIR)

(a): Ultrabasic type serpentine jades unearthed from Dawenkou site; (b): Dolomite type serpentine jade unearthed from Dawenkou culture;  
(c): Ultrabasic type serpentine Jades unearthed from the other Dawenkou culture sites; (d): Taishan jades

表 1 大汶口文化出土蛇纹石玉器特征

Table 1 Characteristic description of serpentine jade unearthed from Dawenkou Culture

序号	编号	遗址地	器形	矿物学基本特征
1	B 型环	泰安大汶口	石环(玉镯)	白色, 粒状变晶结构, 隐晶质结构, 质地细腻, 主要矿物蛇纹石, 黑色磁铁矿呈浸染状分布
2	M2004:1	泰安大汶口	石环(玉镯)	白色, 隐晶质结构, 质地细腻
3	M1005:3	泰安大汶口	玉璜, 残	灰黑色, 不透明, 柱状变晶结构, 主要矿物蛇纹石, 可见黑色磁铁矿, 磁性明显
4	M1006:4	泰安大汶口	石环(玉镯)	灰白-灰绿色, 带蓝色色调, 隐晶质结构, 主要矿物蛇纹石
5	M1013:12	泰安大汶口	石环(玉镯)	原色暗黑色, 表面白色, 柱状变晶结构, 主要矿物蛇纹石, 可见多条黑色磁铁矿条带, 磁性明显
6	无编号	泰安大汶口	玉璜(残损)	绿褐色, 针状或柱状结构
7	M25:66	莒县陵阳河	鼓型珠	白化
8	T11M26	莒县大朱村	玉环(残)	白色, 完全白化, 隐晶质结构, 表面有溶蚀坑、黑点
9	M11	莒县陵阳河	玉饰(四棱锥形)	灰绿色, 粒状结构
10	M20:30	莒县陵阳河	石环	灰白-灰绿色, 柱状、粒状结构, 表面多溶蚀坑, 少量磁铁矿
11	T333-2B①:2	日照东海峪	石饰(长方形坠)	灰绿色, 柱状结构, 少量磁铁矿
12	M49:04	邹县野店	石环(残)	灰绿, 轻微受沁, 柱状结构, 少量磁铁矿
13	资 002903M59	邹县野店	石纺轮(残损)	白色, 细腻, 表面有溶蚀坑, 表面擦痕明显
14	92ZJT2062M9	枣庄建新	石铍	白化, 细粒结构, 表面有溶蚀坑, 无使用痕迹
15	采集 002418	茌平尚庄	石玦	白色, 完全风化, 缺口平直

和泰山玉样品红外(p-FTIR)测试结果显示, 指纹区主要峰位 1 089, 1 050, 673, 646, 565 和 484  $\text{cm}^{-1}$ , 根据前人的研究, 其中 1 089  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰是垂直蛇纹石纤维轴的方向 Si—O 伸缩振动产生的; 646  $\text{cm}^{-1}$  代表 OH 转动模式, 显示出叶蛇纹石红外光谱吸收肩的特征; 565  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收谱峰归属为 Mg—O 面外弯曲振动模式, 其尖带特征与叶蛇纹石红外光谱特征一致。484  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—O 弯曲振动、Si—O—Mg、Mg—O 振动及 OH 平动耦合产生。部分样品(例如, B 型环, M2004:1 和 M25:66)中 976, 673 和 450  $\text{cm}^{-1}$  附近出现包络峰现象, 部分吸收谱峰与利蛇纹石、纤蛇纹石、白云石、方解石、菱镁矿、绿泥石的对应不明确, 可能是白化过程同时受到了外来物质侵染的影响。

## 2.2 大汶口文化出土玉器及泰山玉 p-XRF 主量及微量元素测试结果

大汶口文化出土玉器主量元素的 p-XRF 结果见表 2。p-XRF 测试时, 为了提高测试数据的准确性, 每个样品取 3~5 个点进行测试, 根据测试结果, 最后选取有效点(一是测量时长超过 60 秒; 二是测试点确保主要矿物成分是蛇纹石)求均值计算结果。测试结果显示, 出土玉器主量成分是

SiO<sub>2</sub>, MgO 和少量 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其中 SiO<sub>2</sub> 含量为 34.23~53.48%(均值 44.09%), 均值比蛇纹石的理论值 43.36%略偏高; MgO 含量为 21.56%~44.77%(均值 36.91%), 偏低与蛇纹石的理论值 43.63%; 除了仪器精度导致的误差的原因, Mg 和 Si 的含量与蛇纹石的理论值略有出现偏差, 有可能与数千年白化造成的元素迁移有关<sup>[9]</sup>。成分测试结果证实了 11 件大汶口文化出土玉器为蛇纹石质玉器, 印证了红外测试的结果(见图 2 和表 2)。

根据蛇纹石质玉的成因类型, 结合微量元素的测试结果, 出土玉器呈现为两组: 第一组属于超基性岩型或蛇纹岩型(S-type, serpentine type, 包括 M1005:3, M1006:4, M1013:12, M20:3, M11, T333:2B①:2, M49:04), 第二组属于镁质碳酸盐岩接触交代变质类型或白云岩型(D-type, dolomite type, 包括 M2004:1、B 型环、M25、M26:13)。其中超基性岩型出土玉器中 Cr 的含量为 240~1 143  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 均值为 760  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; Ni 的含量为 1 072~2 860  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 均值为 1 826  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; Cr/Ni 比值范围在 0.16~0.69, 均值为 0.43。

表 2 大汶口文化出土玉器主量元素和微量元素的 p-XRF 结果(主量: Wt%; 微量:  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 2 p-XRF results of major and trace elements in serpentine jades unearthed from Dawenkou culture(major element: Wt%; trace element:  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

样号	遗址地	SiO <sub>2</sub>	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Cr	Ni	Cr/Ni	类型
M1005:3	泰安大汶口	43.00	6.30	38.25	389	1 072	0.41	S 型
M1006:4	泰安大汶口	43.00	3.80	38.00	988	2 124	0.44	S 型
M1013	泰安大汶口	43.00	7.93	23.00	1 028	1 632	0.69	S 型
M2004:1	泰安大汶口	43.00	0.25	31.50	—	46	—	D 型
B 型环	泰安大汶口	43.00	0.30	42.00	—	24	—	D 型
M25:66	莒县陵阳河	43.00	0.55	36.00	—	32	—	D 型
T11M26	莒县大朱村	43.00	0.80	40.00	—	30	—	D 型
M11	莒县陵阳河	43.00	1.60	41.00	240	1 464	0.16	S 型
M20:30	莒县陵阳河	43.00	4.30	41.67	1 143	2 860	0.4	S 型
T333-2B①:2	日照东海峪	43.00	2.6	34.00	1 023	1 613	0.63	S 型
M49:04	邹县野店	43.00	2.23	38.67	511	2 014	0.25	S 型

注: 数据为 p-XRF 分析结果重新计算得出(以蛇纹石中 Si 含量为内标, “—”代表未检测到或低于检出限)

Notes: The data were recalculated by p-XRF analysis (Si content of standard serpentine was used as internal standard, “—” represents not detected or below the detection limit)

15 个泰山玉代表性样品采自泰山玉矿, 包括常见的泰山墨玉、泰山花斑玉和泰山碧玉三种类型, 材料学特征见文献<sup>[7, 13]</sup>, p-XRF 测试结果显示(见表 3), 其 Cr 的含量为 216~1 702  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 均值为 819  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; Ni 的含量为 984~6 515  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 均值为 2 482  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; Cr/Ni 比值范围在 0.21~0.57, 均值为 0.34。

## 2.3 p-FTIR+p-XRF 组合与其他主要无损测试方法的应用比较

如何进行出土玉器的无损快速检测是科技考古和文博界一直不断探索的课题<sup>[6, 11]</sup>, 至今为止, 虽然已有多种技术可以无损测试确定出土玉器的物相组成和化学组成, 但是, 不同的方法(或组合)在可以获得有效数据的同时, 在实际应用

中还存在很多困难, 限制了出土玉器的溯源研究。

刘卫东等利用漫反射红外光谱仪(FTIR)对江南水乡博物馆藏 19 件来自浙江余杭良渚文化未知材质的出土玉器残片进行了无损测试, 区分出 11 件透闪石玉(软玉)和 8 件蛇纹石玉, 并用有损测试的 XRF 和 XRD 数据证实了运用漫反射红外光谱仪进行出土玉器测试的可靠性。最近十年, 中科院上海光机所、复旦大学、中国地质大学等团队和浙江省考古所等考古文博单位合作, 利用 PIXE+XRD+LRS 组合对良渚遗址群数十个遗址的出土玉器进行了大量的无损测试<sup>[1-2]</sup>, 结果表明, XRD 无损原位测试随着 Göbel Mirror 的使用, 衍射峰的强度和信噪比有了明显提高, 能将软玉与其他几种类型玉石区分开; 通过拉曼光谱技术可以将透闪石和

表 3 不同产地蛇纹石玉 Cr、Ni 以及 Cr/Ni 值无损及有损测试结果( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )Table 3 Nondestructive and destructive test results of Cr, Ni and Cr/Ni value in serpentine jade from different habitats ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )

现代玉料	样号	产地	Cr	Ni	Cr/Ni	成因类型	备注(测试方法)
无损分析	sz003	山东泰安	693	1 776	0.39	S型	p-XRF
	sz004		1 445	3 940	0.37		
	sz005		496	1 823	0.27		
	sz006		623	2 181	0.29		
	sz010		216	984	0.22		
	tsy1201		570	2 249	0.25		
	tsy1203		977	1 720	0.57		
	tsy1204		740	2 719	0.27		
	tsy1205		499	2 381	0.21		
	tsy1206		1 162	2 553	0.46		
	ts05		472	2 042	0.23		
	ts04		928	2 152	0.43		
	ts03		1 702	6 515	0.26		
	ts02		755	1 939	0.39		
	ts01		1 004	2 250	0.45		
有损分析	泰山玉	山东泰安	797	2 256	0.35	S型	ICP-MS
	鸳鸯玉	甘肃武山	2 262	1 760	1.29	S型	ICP-MS
	岫玉	辽宁岫岩	249	67.7	3.68	D型	ICP-MS
	小寺沟玉	河北小寺沟	2.80	1.06	2.67	D型	ICP-MS
	浙川玉	河南浙川	1 384	1 175	1.18	S型	ICP-AES
	营口玉	辽宁营口	3.74	21.5	0.17	D型	ICP-MS

数据来源: 鸳鸯玉数据引自葛云龙等(2011); 岫玉数据引自王时麒等(2007); 小寺沟玉数据引自范桂珍等(2011); 营口玉数据引自王长秋和叶立金(2014); 泰山玉数据引自杨炯等(2021); 上述数据均为 ICP-MS 方法测试。浙川玉数据引自董俊卿等(2016), 数据采用 ICP-AES 方法测试

Data sources: Yuanyangyu data is quoted from GE Yunlong et al., (2011); Xiuyu data is quoted from WANG Shiqi et al., (2007); Xiaosigou data is quoted from FAN Guizhen et al., (2011); Yingkou serpentine jade data is quoted from WANG Chang-qiu and YE Li-jin, (2014); Taishan serpentine jade data is quoted from YANG jiong(2021), The above data were determined by ICP-MS. Xichuan jade data were determined by ICP-AES and is quoted from DONG Jun-qing et al., (2016)

阳起石区分, 结合 PIXE 对出土玉器主微量元素精确的测试, 还能区分 S 型(蛇纹岩型/超基性岩型)和 D 型(镁质碳酸盐岩接触变质类型)软玉; 国外学者 Ruslan I. Kostov 等对保加利亚西南部新石器时代遗址中出土的玉器做了系列研究, 证实 micro-PIXE 无损测试的结果与 EPMA 和 EPR 测试结果具有很好的一致性, 是一种有效的出土玉器无损测试技术<sup>[3]</sup>。

上述的无损测试技术组合中, 单一漫反射红外光谱仪(FTIR)技术虽然可以较快获得出土玉器的矿物成分, 但对于具有复杂矿物组成的出土玉器, 可能会因为某些矿物谱峰位置的重叠(如出现包络线)而影响测试结果的判断。而利用拉曼光谱的技术组合(例如, PIXE+XRD+LRS 组合), 有可能会因为受沁古代玉器表面易出现较强的荧光背景及表面散射损失导致某些玉器矿物种类的判别出现困难, PIXE 成分测试技术(包括 micro-PIXE)虽然可以较精确获得出土玉器主微量元素组成( $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  以上), 但测试需要进行样品的前置处理(辐照), 且需要在实验室条件下完成, 较难在考古发掘现场进行现场的快速鉴定。PGAA 瞬发  $\gamma$  射线中子活化分析, 虽然具有灵敏度高, 无破坏性, 适宜在考古领域中用于精确测定陶瓷、骨头化石、玉器等的微量和痕量元素, 但

由于仪器价格昂贵, 分析周期长, 需要反应堆且有放射源, 目前国内尚少此配置及相关应用。

本文采用的便携 p-FTIR+p-XRF 光谱结合的技术组合, 对固态测试样品的要求较低(稍具平面), 较容易获得矿物的红外指纹区的吸收峰。同时, p-XRF 可以在 5~60 s 的分析周期内完成从 Mg(12)~U(92)等元素的分析, 无需借助外界标样进行手动校准, 对于大于  $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  的元素分析结果有较好的精度。除了可以对出土玉器进行现场的快速物相鉴别外, 同时可以获得玉料的主量元素及部分微量元素的含量, 从而可以实现对红外光谱物相鉴定结果的验证和补充, 能在条件较为复杂的考古现场和博物馆进行现场快速鉴定。

本文测试结果与不同产地蛇纹石玉的有损测试结果比较(表 2 和表 3)证实, 利用 p-FTIR 和 p-XRF 测试结合, 可以很好地区分出超基性岩型和镁质碳酸盐型的蛇纹石质玉器。超基性岩型(泰山玉与鸳鸯玉)的 Fe, Cr, Co 和 Ni 含量, 明显高于镁质碳酸盐型(辽宁岫玉、辽宁营口玉和河北小寺沟玉)。而同为超基性岩型蛇纹石质玉, 三个不同产地 Cr 和 Ni 的含量及比值明显不同(见表 2、表 3 和图 3)。

#### 2.4 山东大汶口文化部分蛇纹石质玉器产地来源探析

距今约 6300~4600 年的大汶口文化, 是黄河下游新石

器时代中晚期阶段重要的一支考古学文化，多数学者从考古类型学的角度出发，认为其与我国东北部辽河流域的红山文化(距今 6500~4800 年)和长江下游的良渚文化(距今 5300~4300 年)具有广泛的联系<sup>[7]</sup>，结合山东省产玉的文献记载，大汶口文化可能是红山文化和良渚文化玉器文明重要的“中转站”<sup>[10]</sup>。因此，确定大汶口文化出土玉器的玉料来源对于揭示华夏文明起源及区域科技发展水平和文化交流具有重要的意义。

我们对大汶口文化蛇纹石质出土玉器和泰山玉的 p-XRF 测试结果显示，大汶口文化蛇纹石质出土玉器成分中 Fe, Cr 和 Ni 的含量较高，可以判断 7 件出土玉器 M1005:3, M1006:4, M1013, M11, M20:30, T333-2B①:2, M49:04 为超基性岩型蛇纹石质玉石；其次，根据泰山玉 p-XRF 测试结果与粉末 XRF 和 ICP-MS 测试结果的比较(表 2 和表 3)，可确认 p-XRF 测试结果对于部分微量元素具有较好的可信度；其中，泰山玉可指示产地来源 Cr/Ni 的比值变化范围 0.21~0.57，与大汶口文化出土玉器 Cr/Ni 比值的范围 0.16~0.69 基本一致<sup>[12-13]</sup>，而与其他几个已知的超基性岩型和镁质碳酸盐岩接触变质类型蛇纹石质玉石的范围有较明显的区别(图 3)。

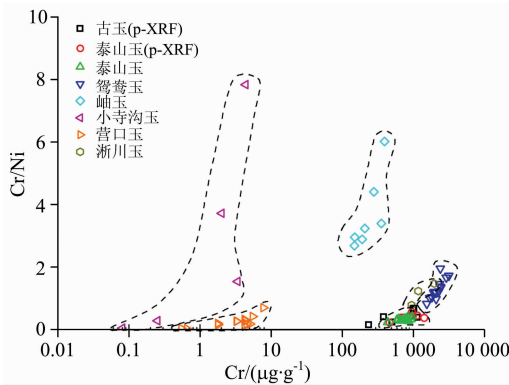


图 3 不同产地蛇纹石玉 Cr-Cr/Ni 值分布图 (数据来源同表 3)

Fig. 3 Distribution of Cr-Cr/Ni values of serpentine jade from different producing (The data source is consistent with table 3)

与此同时，大汶口文化出土蛇纹石质玉器中可观察到较多的磁铁矿，玉器有较强的磁性，与泰山玉矿物组合有较多磁铁矿的特点一致<sup>[7]</sup>[图 1(e, g, i)]。鉴于泰山玉属于绿岩带型超基性岩蚀变的蛇纹石质玉石<sup>[13]</sup>，泰山玉矿赋存在较浅的地表(矿区标高仅有 170~470 m 左右)，距大汶口遗址约 30 km，距邹县野店和莒县陵阳河、大朱村也仅有 100~200 km(图 4)；大汶口遗址就在汶河岸边，采集玉料非常容易。综合上述结果，基本可以确认，本文测试大汶口文化超基性岩型的蛇纹石玉，其玉料与现在开采的泰山玉料具有同源性；显示泰山玉的玉料早在距今 5500 年左右的大汶口文化时期已被大汶口先民使用。

另一类的出土玉器 M2004:1、B 型环、M25:66、T11M26 中 Fe、Cr、Ni 的含量很低、甚至低于检测限，可确

认为镁质碳酸岩型蛇纹石质玉。由于该类玉料山东尚有多产地，仅仅根据其成分目前尚无法准确判断其来源，但根据其独特的致密均一的结构(白化很均匀，结构细腻)，推测与品质较好的镁质碳酸岩型蛇纹石质岫玉更为接近。另外，大汶口文化出土的玉器除了蛇纹石玉，还有大量的闪石质玉器及绿松石器，而目前海岱地区尚未发现有闪石质玉矿和绿松石矿。从玉料的矿物及地球化学特征的角度，我们认为，大汶口文化时期海岱地区的玉料除了“就地取材”，可能还存在其他地区输入的玉料。



图 4 蛇纹石质玉器出土位置及泰山玉矿位置

- 4: 邹县野店遗址; 5: 泰安大汶口遗址; 13: 莒县陵阳河遗址;
- 14: 莒县大朱村遗址; 21: 日照东海峪遗址

Fig. 4 The position of unearthed serpentine jade and Taishan jade mine

- 4: Yedian site at Zou county; 5: Dawenkou site in Taian city;
- 13: Lingyanghe site at Jv county; 14: Dazhucun site at Jv county;
- 21: Donghaiyu site in Rizhao city

### 3 结 论

(1)p-FTIR(带漫反射附件)与 p-XRF 是一种无需进行古玉器样品前置处理、具有明显技术便利性、低成本和可以相互验证的无损测试仪器组合。该组合除了可确定矿物的种类，还可获得主要元素(例如 Si, Mg)和部分微量元素(例如 Fe, Cr, Ni)的含量，可对部分特定类型的蛇纹石质出土玉器/材料进行产地来源的溯源分析；

(2)经测试的 11 件大汶口文化蛇纹石质玉器中，7 件出土玉器的玉料属于超基性岩型变质型、4 件出土玉器为镁质碳酸盐岩接触交代成因类型；根据对大汶口文化遗址 7 件出土超基性岩型蛇纹石质玉器矿物组合，Fe、Cr、Ni 含量、Cr/Ni 比值的分析，结合两者同时含有较大量磁铁矿的特点及非常便利的地理环境，可确认这些玉器的玉料与现代泰山玉矿玉料具有同源性。

(3)测试结果显示，海岱地区大汶口文化有相当一部分超基性岩型蛇纹石玉器可能属于“就地取材”，显示泰山玉的使用历史可追溯至距今 5500 年左右新石器时代大汶口文化时期。

另外，大汶口文化低 Fe、Cr 和 Ni 含量的镁质碳酸盐型

蛇纹石质玉器的玉料,其来源目前仍然不能确定,但从玉料结构特征的角度推测,存在异地输送的可能。

**致谢:** 特别感谢两位匿名审稿专家及编审人员提出的宝贵意见!

## References

- [ 1 ] GAN Fu-xi, CAO Jin-yan, CHENG Huan-sheng, et al(干福熹,曹锦炎,承焕生,等). Science China(中国科学), 2010, 53(12): 3404.
- [ 2 ] WANG Rong, SHUO Zhi, CHENG Huan-sheng(王 荣,朔 知,承焕生). Journal of Fudan University · Natural Science(复旦学报·自然科学版), 2011, 50(2): 121.
- [ 3 ] Kostov R I, Protochristov C, Stoyanov C, et al. Geoarchaeology-an International Journal, 2012, 27(5): 457.
- [ 4 ] Péterdi B, Szakmány G, Bendő Z, et al. Archeometriai Műhely, 2014, 11(4): 207.
- [ 5 ] Tsydenova N, Morozov M V, Rampilova M V, et al. Quaternary International, 2015, 355: 114.
- [ 6 ] QIU Zhi-li, ZHANG Yue-feng, YANG Jiong, et al(丘志力,张跃峰,杨 炯,等). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2020, 22(5): 1.
- [ 7 ] YANG Jiong, QIU Zhi-li, PENG Shu-zhen, et al(杨 炯,丘志力,彭淑贞,等). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2013: 231.
- [ 8 ] WANG Qiang, DENG Cong, LUAN Feng-shi(王 强,邓 聪,栾丰实). Archaeology(考古), 2018, 610(7): 107.
- [ 9 ] ZHENG Jin-yu, LIU Yun-gui, CHEN Tao, et al(郑金宇,刘云贵,陈 涛,等)Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2021, 41(2): 643.
- [10] WANG Rong, ZHU Yi(王 荣,诸 诣). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2016, 28(1): 126.
- [11] YUE Chao-long, ZHU Jian(岳超龙,朱 剑). The Chinese Journal for the History of Science and Technology(中国科技史杂志), 2017, 38(1): 111.
- [12] CHENG You-fa, LI Jian-jun, ZHU Pei-ming, et al(程佑法,李建军,祝培明,等). Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2014, 43(9): 2324.
- [13] YANG Jiong, ZHANG Yue-feng, QIU Zhi-li, et al(杨 炯,张跃峰,丘志力,等). Geotectonica et Metallogenia(大地构造与成矿学), 2021, 45(5): 1044.

## Nondestructive Testing and Origin Traceability of Serpentine Jade From Dawenkou Culture Based on p-FTIR and p-XRF

YANG Jiong<sup>1,2</sup>, QIU Zhi-li<sup>1,4\*</sup>, SUN Bo<sup>3</sup>, GU Xian-zi<sup>5</sup>, ZHANG Yue-feng<sup>1</sup>, GAO Ming-kui<sup>3</sup>, BAI Dong-zhou<sup>1</sup>, CHEN Ming-jia<sup>1</sup>

1. Guangdong Key Laboratory of Geodynamic and Geological Hazards, Guangdong Key Laboratory of Geological Process and Mineral Resources Exploration, School of Earth Sciences and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China
2. School of Tourism, Taishan University, Tai'an 271000, China
3. Institution of Archaeology and Cultural Relic, Shandong Province, Ji'nan 250012, China
4. Guangxi Key Laboratory of Exploration for Hidden Metallic Ore Deposits, College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China
5. Shanghai Museum, Shanghai 200003, China

**Abstract** Tracing the origin of unearthed jade is one of the keys to exploring Chinese jade civilization's origin and evolution. The progress of non-destructive testing technology has promoted the research on tracing the origin of unearthed jade in academic circles, but so far, non-destructive technology is still the bottleneck restricting the research on tracing the origin of unearthed jade. In this paper, the combination of portable Fourier transform infrared spectroscopy (p-FTIR) and portable X-ray fluorescence spectroscopy (p-XRF), were used to study the mineral phase and chemical composition of serpentine jade from Dawenkou Culture excavated by the Shandong Institute of Cultural relics and Archaeology. The results show that there are two genetic types of unearthed serpentine jade in Dawenkou Culture. Seven serpentine jades (M1005:3, M1006:4, M1013:12, M20:30, M11, T333:2B①:2, M49:04) belong to ultrabasic rock type. They have high contents of Fe, Cr and Ni, and contain more magnetite inclusions with strong magnetism. The Cr/Ni value is less than 1 and most of them are less than 0.7, which is consistent with the origin characteristics of modern Taishan jade that provides an important scientific basis for Taishan jade to be

used in the Dawenkou Culture period 5500 years ago. The other four jades (M2004:1, B-ring, M25:26, M26) have low contents of Fe, Cr and Ni, which belong to the type of dolomite contact metasomatism in which their sources need to be further studied and confirmed. The above research results confirm that the combination of p-FTIR and p-XRF can realize the rapid identification of most unknown jade materials in archaeological sites and collections. It has the advantages of no sample preparation, mutual verification of mineral types and element compositions, and no fluorescence interference. It can trace the origin of some specific types of serpentine jade/materials, which is an advantageous technology mix for the research on the unearthed jade.

**Keywords** Portable Fourier transform infrared spectroscopy (p-FTIR); Portable X-ray fluorescence spectroscopy (p-XRF); Nondestructive testing combination; Serpentine jade material unearthed from Dawenkou Culture; The technology tracing the origin of unearthed jade

(Received Dec. 17, 2020; accepted Mar. 6, 2021)

\* Corresponding author

(上接 445 页)

#### 会务组联系方式

毛慰明(会议稿件)

云南师范大学物理与电子信息学院

电话: 0871-65941168; 13529401604

e-mail: maoweiming3@126.com

欧全宏(会议咨询)

云南师范大学物理与电子信息学院

电话: 0871-65941168; 15908891183

e-mail: ouquanhong@163.com

王香凤(厂商联络)

北京师范大学分析测试中心

电话: 010-58807981; 13520034335

Email: xiangfeng@bnu.edu.cn

刘文广(厂商联络)

云南师范大学物理与电子信息学院

电话: 0871-65941168; 15987101479

e-mail: liuwgkm@qq.com

#### 支持媒体

会议官网: 光谱网: <http://www.sinospectroscopy.org.cn>(会议各类信息以光谱网发布为准)

#### 主办单位:

中国光学学会

中国化学会

中国光学学会光谱专业委员会

#### 承办单位:

云南师范大学物理与电子信息学院

第 22 届全国分子光谱学学术会议暨 2022 年光谱年会组委会

2021 年 12 月 28 日