

浙江遂昌好川墓地五件出土绿松石珠的科技分析

姜炎¹, 毛灵林³, 吴君³, 杨曦⁴, 代路路¹, 杨明星^{1,2*}

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074
2. 中国地质大学(武汉)珠宝检测中心, 湖北 武汉 430074
3. 遂昌县文物管理委员会办公室, 浙江遂昌 323300
4. 杭州市文物考古研究所, 浙江 杭州 310007

摘要 目前现代测试技术发展较快,为古代玉器的加工技术、产源研究提供了无损研究手段。利用红外光谱和能量色散X射线荧光光谱技术(EDXRF),对浙江省遂昌县好川墓地中M52号墓出土的五件绿松石珠进行无损测试,期望判断其可能的产地来源。红外谱学特征显示,3468和3514 cm⁻¹处可见红外吸收锐谱带,是由于ν(OH)伸缩振动所致;3058 cm⁻¹附近可见ν(MFe, Cu—H₂O)伸缩振动,1014,1066和1134 cm⁻¹处为ν₃(PO₄)伸缩振动。与标准绿松石红外谱相比,缺少1637 cm⁻¹处峰,此处为δ(H₂O)弯曲振动,可能与样品在地下埋藏时间过久有关。除天然绿松石吸收峰外,在2890和2838 cm⁻¹处出现吸收峰,分属亚甲基(—CH₂)的不对称伸缩振动峰和对称振动峰,在1452 cm⁻¹附近也可以观察到其变形振动峰,此外在1552 cm⁻¹附近可见ν(C=C)伸缩振动。这两处有机物吸收峰结合出土位置于红色漆痕处推断,可能存在微量生漆残留。两处基团峰与生漆漆酚的红外谱学特征基本相符,存在样品埋藏时间过久,漆器在土中腐朽后沾染到样品表面的可能性。EDXRF数据中显示五件样品主量元素含量与理论值相比稍低,硅含量稍高,存在含硅杂质矿物,微量元素中锌和钡的含量较高,Zn含量均在1151~1540 mg·kg⁻¹,Ba含量均在1910~3570 mg·kg⁻¹,对比前人文献与湖北十堰及周边地区出产绿松石的元素数量级更为接近,可作为判断五件绿松石珠玉料来源的一个证据。通过显微照相相对五件绿松石珠制作工艺进行观察,可见五件样品均存在定向的抛磨痕迹,且可见明显的一定数量的抛磨小面,边缘可见线切割痕迹,证明当时的好川文化先民已经具有加工打磨长宽不大于1 cm珠的能力;加工珠形的方式是将不规则玉料原料分多个小面打磨直至成为桶珠形状,而非直接进行弧面打磨;钻孔周边可见明显平面,孔形状较规整,近圆形,有抛磨痕迹,说明好川墓地先民当时已具有钻孔工艺。研究表明,好川地区绿松石可能来自于湖北十堰及其周边地区的矿带,浙西南地区自好川文化开始就使用较纯净的绿松石作为漆器镶嵌装饰,埋藏过程中黏附漆类物质对绿松石表面造成一定污染,镶嵌玉石漆器的制作工艺自良渚文化后有所传承,且好川墓地先民已具备了一定程度的绿松石加工能力。这对接下来进一步研究好川文化玉料来源问题奠定基础,对考古学中好川及周边地区文化起源与交流探讨也有一定参考意义。

关键词 绿松石; 红外光谱; X射线荧光光谱; 好川墓地; 矿源产地特征

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0568-07

引言

绿松石是中国先民使用的重要玉料之一,因其特征的蓝绿色调区别于其他常见玉石。古玉一直是学者们进行研究的重要对象,随着现代测试技术的发展,利用显微观察、谱学

测试等方法判断古玉的加工方式及产地来源,能够对当时先民的生产技术、交流途经范围进行进一步的研究,从而为研究我国古代早期文明化进程提供新的考古学视角。

好川墓地是浙西南地区一处较完整的新石器时代遗址,位于浙江省遂昌县三仁畲族乡好川村岭头岗,距今约4200年到3700年,时代为良渚文化晚期至夏末商初。它是浙

收稿日期: 2020-12-14, 修订日期: 2021-03-16

基金项目: 国家社会科学基金项目(20BKG30), 国家重点研发计划项目(2018YFF0215403)资助

作者简介: 姜炎, 女, 1996年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: jiangyan@cug.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: yangc@cug.edu.cn

江省继河姆渡文化、马家浜文化、良渚文化之后确立的又一支考古学文化，填补了浙西南地区无史前文明的空白^[1]。好川墓地入选 1997 年全国十大考古发现，2013 年被国务院核定为第七批全国重点文物保护单位。在好川墓地的出土随葬品中，有五件绿松石珠较为特殊。绿松石在史前时代的中国已经作为一类玉石原料进行使用、交流，最早可追溯到 8 000 年前^[2]，浙江地区目前最早发现使用绿松石的文化区域为良渚文化区^[3]，相较于同时期绿松石件出土较多的黄河流域，环太湖流域出土绿松石件的遗址及件数都较少。我国绿松石矿带的分布范围有限，且遂昌本地并无绿松石矿带，因此研究好川墓地五件绿松石珠的产地来源，就能够证明当时的好川先民与矿源地或相关文化区曾进行过实际的物质交流。绿松石是一类很好的史前人民交流路径的追溯物品，找到来源的产地，就找到了当时先民的远距离开采、传播、交流的证据。由于科技考古技术发展的限制，早期学者对于玉器产地来源的研究往往集中于文献梳理或从外观、颜色等宏观角度论证分析，曾有学者研究提出“绿松石之路”的可能性，以文献梳理的方法论证先秦时期的绿松石可能来自湖北十堰及周边地区^[4]。而比起湖北，离浙江更近的安徽马鞍山-铜陵地区也有绿松石矿带，但当时该地区绿松石是否已被开采还未曾得知。近年来随着无损、极微损检测技术的不断发展，湖北和安徽地区的绿松石谱学及成分差异已经有学者进行了研究^[5]，也有学者利用现代测试技术对出土绿松石残片进行产地分析^[6-7]，这也为出土文物进行无损的科技分析提供了测试基础。环太湖流域地区，被认为是史前时期中国玉器工艺最为精湛的区域之一^[8]，而此区域相较于同时期的北方文化，由

于绿松石类玉料的使用量较小，鲜有相关专题研究。

此次研究的五件绿松石珠出土于好川墓地 M52 号墓，为国家三级文物，经浙江省文物局准予行政许可批准进行成分鉴定和研究工作。五件均为鼓形饰珠，中有对钻小孔，发掘时在朱红色漆痕旁呈排状分布，可能是容器口沿部位的镶嵌或漆类物质粘附的装饰物。作为珍贵的国家文物，具有不可复制性和唯一性，必须采取无损鉴定方法。本文与传统的利用有损测试方法对玉料进行矿物学的材质鉴定不同，采用红外光谱及能量色散 X 射线荧光光谱两种无损的光谱测试方法进行五件出土绿松石珠的测试，期望通过谱学特征及成分分析确定样品的可能来源，进而对好川文化时期的绿松石料来源、加工工艺及与其他文化区的交流问题进行探讨。

1 实验部分

1.1 样品

此次研究的五件绿松石珠[图 1(a—e)]来源于好川墓地 M52 号墓，为国家三级文物，均为鼓形饰珠，中有对钻小孔。好川墓地 52 号墓位于 18 号探方东部，墓口已遭破坏，为长方形竖穴岩土坑，长 2.1 m、宽 1.6 m、存深 0.72 m，墓向 103°。葬具痕长 1.7 m、宽 1.2 m。无人骨发现。随葬品共 18 件。发掘时五件绿松石珠在朱红色漆痕旁呈排状分布^[1]。

选取两件现代样品分别为湖北秦古地区[图 1(f)]及安徽笔架山地区[图 1(g)]的原矿，颜色与致密程度与五件出土绿松石珠相近，颜色及致密程度与五件出土绿松石珠相近。样品尺寸见表 1。

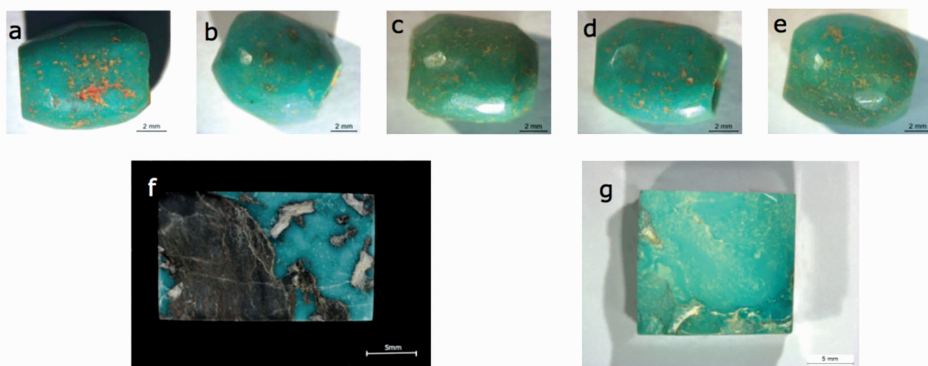


图 1 M52 号墓出土五件绿松石珠(a—e)；湖北秦古地区绿松石(f)；安徽笔架山地区绿松石(g)

Fig. 1 Five turquoise beads unearthed from tomb No. M52 (a—e); Turquoise in Qinggu area, Hubei (f); Turquoise in Bijiaoshan area, Anhui (g)

表 1 好川墓地五件绿松石珠基本特征

Table 1 Basic characteristics of five turquoise beads in Haochuan Cemetery

编号	尺寸/cm	重量/g	光泽	形状
M52-2	直径 0.5~0.7、长 0.9	0.50	油脂光泽	鼓形
M52-3	直径 0.8、长 0.9	0.95	油脂光泽	鼓形
M52-4	直径 0.8、长 1	0.90	油脂光泽	鼓形
M52-5	直径 0.6~0.7、长 0.9	0.55	油脂光泽	鼓形
M52-8	直径 0.9、长 1	1.10	油脂光泽	鼓形

1.2 仪器与参数

红外光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院进行。采用 Bruker Hyperion 3000 显微红外光谱仪，测试条件为分辨率 4 cm⁻¹，测量范围 400~4 000 cm⁻¹，扫描时间 64 s，扫描次数 64，光斑 100 μm。用反射法对样品进行测试，测得的红外反射光谱经 K-K 变换为红外吸收光谱。

EDXRF 测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院进行。采用由 Thermo Fisher 公司研制的能量色散型 X 射线荧光光谱仪(型号: ARL QUANT'X EDXRF Analyzer)，配置铑(Rh)

靶 X-射线管和 PCD (Peltier Cooled Detector) 探测器 (面积 15 mm^2 , 厚度 3.5 mm , 分辨率 160 eV), 准直器 3.5 mm , Mylar 膜 (XRF 光谱分析专用, 厚度: $3.5 \mu\text{m}$)。测试前对仪器进行能量校正, 分辨率及稳定性的测试, 测试结果显示均在仪器的使用范围内。使用定量测定绿松石成分的工作曲线分析方法对样品进行主微量成分分析。

显微拍照测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院进行。采用中国地质大学(武汉)珠宝学院的 Leica M205A 高分辨自动显微照相系统对样品进行拍照, 色温为 $5\,500 \text{ K}$ 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

五件好川出土绿松石珠(M52-2—M52-8)及湖北竹山地区(HB)、安徽笔架山地区(AH)的样品反射谱如图 2 所示。

可见五件出土绿松石红外反射谱图与现代矿区样品基本一致[图 2(a)], 除特征反射峰外, 发现在 $1\,000 \sim 2\,000$ 和

$2\,500 \sim 3\,000 \text{ cm}^{-1}$ 处出现在天然绿松石中未出现的红外反射峰, 见表 2。

由于五件样品埋藏时间久, 红外反射信号较弱, 故将测试结果进行分段分析。

(1)好川墓地绿松石样品在 $3\,600 \sim 3\,200 \text{ cm}^{-1}$ 范围的红外光谱分析

该段红外光谱[图 2(b)]中可见五件样品在 $3\,514$ 和 $3\,467 \text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰, 为 $\nu(\text{OH})$ 伸缩振动致红外吸收锐谱带。天然绿松石常在 $3\,290$ 和 $3\,080 \text{ cm}^{-1}$ 处见吸收峰, 为 $\nu(\text{MFe,Cu-H}_2\text{O})$ 伸缩振动致红外吸收谱带^[9], 而五件样品中均缺失, 可能为出土绿松石在土中埋藏时间过久, 且反射测试接触面未经抛光较粗糙, 样品整体红外信号较弱所致。

(2)好川墓地绿松石样品在 $3\,000 \sim 1\,200 \text{ cm}^{-1}$ 范围的红外光谱分析

除天然绿松石吸收峰外, 在 $2\,885$ 和 $2\,838 \text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰, 分属亚甲基(CH_2-)的不对称伸缩振动峰和对称振动峰, 在 $1\,450 \text{ cm}^{-1}$ 附近也可以观察到其变形振动峰^[10-11],

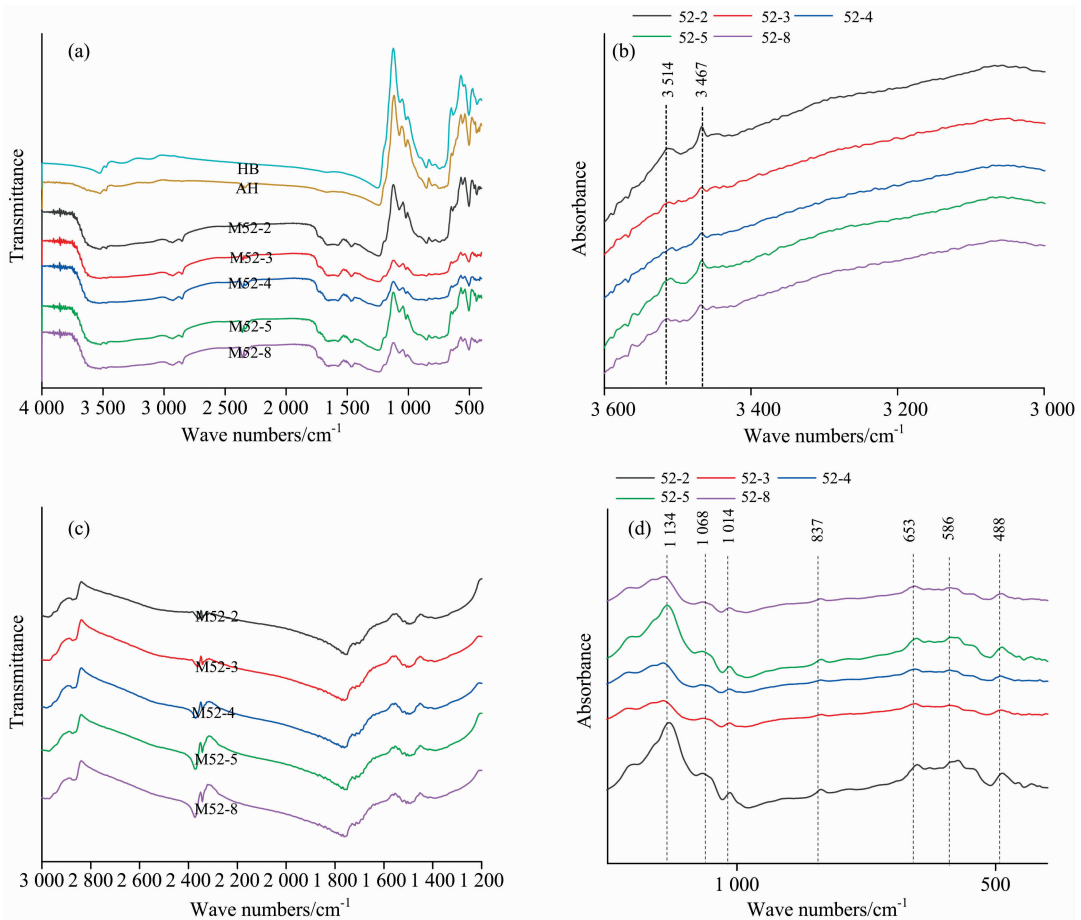


图 2 好川五件绿松石珠及湖北、安徽绿松石样品红外反射光谱(a); 好川墓地绿松石样品在 $3\,600 \sim 3\,200 \text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱(b); 好川墓地绿松石样品与良渚漆器^[13]在 $3\,000 \sim 1\,200 \text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱(c); 好川墓地绿松石样品在 $1\,200 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱(d)

Fig. 2 Infrared reflectance spectra of five Haochuan turquoise beads and Hubei and Anhui turquoise samples (a); Infrared Spectra ($3\,600 \sim 3\,200 \text{ cm}^{-1}$) of turquoise samples from Haochuan Cemetery (b); Infrared Spectra ($3\,600 \sim 3\,200 \text{ cm}^{-1}$) of turquoise samples from Haochuan Cemetery and lacquerware sample from Liangzhu^[13] (c); Infrared spectra ($1\,200 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$) of turquoise samples from Haochuan Cemetery(d)

表 2 好川墓地五件绿松石珠的红外光谱吸收峰

Table 2 Assignments of absorption peaks in infrared spectra of five turquoise beads in Haochuan Cemetery

官能团/cm ⁻¹	M52-2	M52-3	M52-4	M52-5	M52-8
ν(OH) 伸缩振动	3 513	3 507	3 507	3 509	3 514
	3 467	3 467	3 467	3 467	3 468
ν(MFe, Cu—H ₂ O) 伸缩振动	3 058	3 049	3 070	3 060	3 058
ν ₃ (PO ₄) 伸缩振动	1 131	1 142	1 142	1 135	1 141
	1 067	1 064	1 069	1 068	1 066
	1 014	1 014	1 014	1 014	1 015
	837	837	837	837	838
δ(OH) 弯曲振动	651	655	656	653	656
	573	590	589	586	589
	487	488	490	488	488
	430			431	
ν(—CH ₂ —) 伸缩振动	2 890	2 888	2 894	2 887	2 886
	2 838	2 838	2 838	2 839	2 839
ν(C=C) 伸缩振动	1 552	1 553	1 554	1 553	1 554
			1 503	1 503	1 503
ν(—CH ₂ —) 伸缩振动变形	1 451	1 452	1 452	1 452	1 452

此外在 1 550 cm⁻¹附近可见 ν(C=C) 伸缩振动。这几处均为有机物峰，结合出土位置位于红色漆痕处推断，可能是埋藏时间过久，漆器在土中腐朽，沾染到样品表面所致。在考古发掘时，大部分情况下无法挖掘到保存完整的漆器，五件样品从漆痕旁边发现，存在样品平面残留微量生漆的可能，经比较，两处基团峰及 3 400 cm⁻¹附近的羟基伸缩振动峰与良渚时期红漆的红外谱学特征基本相符[图 2(c)]^[12]。

有学者对良渚遗址文物髹漆成分进行了探讨，红外光谱测试结果表明良渚文化的漆器使用的漆类物质与秦汉时期漆器的相似，生漆中存在的漆酚与现代漆酚特征峰也相似，能够证明良渚与之后时期的髹漆工艺一脉相承^[13]，好川墓地五件绿松石珠样品能够与良渚时期漆器该段的红外光谱相对应，这为研究当时的好川先民已掌握的生漆制作加工技术提供了新角度。好川文化与良渚文化同处环太湖流域地区，时间在良渚晚期，有考古学者认为两个文化存在承接关系^[1]。利用相似的漆类物质制作漆器，且均有使用“嵌玉+漆器”的组合，这是能够证明两支文化存在关联的有力参考证据。

(3)好川墓地绿松石样品在 1 210~400 cm⁻¹范围的红外光谱分析

该段红外光谱[图 2(d)]可见 1 134, 1 068 和 1 014 cm⁻¹处的吸收峰为 ν₃(PO₄) 对称伸缩振动所致，837 cm⁻¹处的吸

收峰为 δ(OH) 弯曲振动所致，653, 586 和 488 cm⁻¹处的吸收峰为 ν₁(PO₄) 非对称弯曲振动所致^[9]，符合天然绿松石的红外光谱。

2.2 EDXRF 分析

2.2.1 指纹元素的确定

样品无法进行任何有损测试，因此选用 EDXRF 进行样品成分测试。基于前期已对一定数量的颜色均匀且相对纯净的绿松石样品利用 LA-ICP-MS(激光剥蚀电感耦合等离子体谱仪)测试进行定值，并将其做为标样建立方法及工作曲线，用于测定绿松石的成分，从而达到用 EDXRF 进行定量测试的效果。方法主要测试元素(Al, Si, P, K, Fe, Cu 和 Zn 等)均进行工作曲线相关系数(R²)分析、重复性试验分析及准确性分析，其中主要测试元素除 Ca 外 R² 均大于 0.9，经过重复性试验分析，其中 P, Al, Cu, Fe 和 Zn 元素的相对标准偏差(RSD)均小于 1%。

2.2.2 与现代产地对比

好川墓地出土的绿松石珠 XRF 测试结果见表 3。五件绿松石珠样品测试位置均为桶珠较平的平面，测试面使用无尘纸擦拭清洁。由于样品中水无法测定，样品测试结果为扣除水含量后的归一化结果。

表 3 好川墓地五件绿松石珠化学成分测定结果

Table 3 Determination of chemical composition of five turquoise beads in Haochuan Cemetery

	Al ₂ O ₃ / %	P ₂ O ₅ / %	SiO ₂ / %	CuO/ %	FeO/ %	K/ (mg · kg ⁻¹)	Ca/ (mg · kg ⁻¹)	Zn/ (mg · kg ⁻¹)	Ba/ (mg · kg ⁻¹)	Cr/ (mg · kg ⁻¹)	Sr/ (mg · kg ⁻¹)
M52-2	37.38	42.58	7.20	9.830	2.073	1 748	728.5	1 540	1 913	208.1	37.60
M52-3	37.04	43.62	6.68	10.85	1.079	937.6	548.5	1 151	2 504	213.3	36.70
M52-4	37.28	44.02	5.87	10.81	1.131	947.6	648.5	1 399	3 570	166.5	34.20
M52-5	37.20	42.28	7.900	9.830	1.927	1 465	613.5	1 418	2 110	156.2	31.00
M52-8	37.29	43.19	6.880	10.69	1.163	970.4	627.8	1 417	2 625	156.0	45.40

绿松石的理论化学式为 $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Fe})_6[\text{PO}_4]_4\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 其中 Al 和 Fe 可进行完全类质同像替代, Zn 可对 Cu 进行不完全类质同像替代。与质量分数理论值相比, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 均在 30.48%~30.76%, 低于理论值 37.59%, $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 均在 34.80%~36.23%, 与理论值 34.89% 基本相符, $w(\text{CuO})$ 均在 8.09%~8.93%, 稍低于理论值 9.83%, $w(\text{FeO}_T)$ 在 0.89%~1.71%, $w(\text{SiO}_2)$ 在 4.83%~6.50%, 高于常见纯净绿松石, 证明五件绿松石含硅质杂质矿物。

在微量元素测试结果中, 好川墓地五件绿松石除 K, Ca, Fe, Zn, Ba, Cr 和 Sr 元素外, 其他元素测试结果均低于背景值, 故剔除。有学者针对湖北与安徽绿松石的微量元素进行研究, 其中 Zn 和 Ba 两种元素含量有较明显差别: 研究表明湖北竹山绿松石 Zn 含量在 $1\ 500\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右, 比安徽绿松石高出两个数量级^[5], 测试结果显示, 五件样品 Zn 含量均在 $1\ 151\sim 1\ 540\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 更接近湖北及周边矿带区域特征; 五件样品 Ba 含量均在 $1\ 910\sim 3\ 570\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 不等。安徽马鞍山绿松石中几乎不含 Ba 元素, 安徽铜陵绿松石中不同产状 Ba 的质量分数大多在 $277\sim 428\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 不等, 少量优质板状可达 $1\ 870\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[14], 湖北竹山绿松石 Ba 的质量分数可达 $1\ 500\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[5]。从矿床角度而言, 这是因为湖北十堰竹山县绿松石矿体在寒武系的硅质泥质板岩中赋存, 广泛分布 U-V-Ba 矿化层, 因此该地区出产绿松石的 Ba 元素含量普遍较高。

由此可推论, 好川墓地的绿松石更可能来源于湖北十堰及周边矿带, 而非距离更近的安徽铜陵-马鞍山矿带。

2.3 加工工艺

在新石器时期, 长江下游地区属于较早进入文明化进程的区域, 该地区代表的良渚文化为中国玉器史增添了浓墨重彩的一笔, 在尚未进入青铜时期的情况下, 当地已经出现了

微刻等令人叹为观止的精美玉器加工工艺。而随着良渚文明消失, 当地玉器文明也出现了空白, 直至春秋战国时期吴越两国的崛起, 长江下游才再次出现高等级玉器。好川墓地的发现, 填补了在这期间该地区玉器发展的空白, 完善了长江下游地区玉器的发展轨迹, 能够很好地从侧面证明长江下游地区自新石器时期良渚文化的起源、鼎盛、衰落, 再到青铜时期春秋战国吴越两地的重新发展这样一条较完整的玉器演变谱系。好川墓地共分五个时期, 出土五件绿松石珠的 M52 号墓位于第四期, 整体玉器已逐渐减少^[1], 绿松石在当时应当是作为一类补充玉料出现。

通过显微照相相对五件绿松石珠进行观察, 能够对当时先民的玉石加工工艺水平进行评价。五件样品可见表面均有不同程度的若干蚀坑[见图 3(a)], 侵蚀程度较浅, 证明绿松石本身致密程度较佳, 且土中埋藏条件较好; 五件样品均可见定向的抛磨痕迹, 边缘可见线切割痕迹, 且可见明显的一定数量的抛磨小面[见图 3(b)], 证明当时的好川文化先民已经具有加工打磨、抛光长宽不大于 1 cm 珠的能力, 加工绿松石珠的方式是将不规则玉料原料分多个小面进行线切割后打磨直至成为一个桶珠形状, 但同期的透闪石质玉珠、曲面玉片工艺已经较为精湛^[16], 可见绿松石料的加工技术比透闪石质玉料有所不同。在现代玉料加工中, 加工珠型一般采用粗磨—细磨—抛光的步骤, 好川墓地这五件绿松石珠也采用了类似的方法, 将原料先进行粗磨, 再将具有弧度的部分细磨抛光。五件样品均有两个较大且稍平整的平面, 侧面打磨成弧形, 可见明显抛光痕, 连接部分可见数个不等大的粗磨面; 从钻孔来看, 钻孔周边可见明显平面, 钻孔位置并非都在正中, 但形状较规整, 近圆形(见图 4), 应当为磨出相对平面后对钻贯通, 证明好川墓地当时已具备一定程度的钻孔技术。

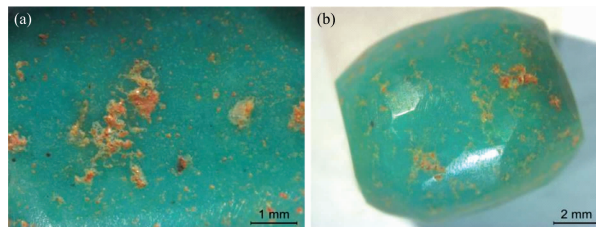


图 3 M52-2 表面蚀坑(a); M52-8 表面抛光面可见抛磨小面(b)

Fig. 3 M52-2 surface etch pits (a); M52-8 surface polishing surface can be seen with polished small surface (b)



图 4 五件绿松石珠钻孔情况

Fig. 4 Drilling situation of five turquoise beads

3 结 论

玉器作为重要的一类随葬品,对墓地等级、当时人们精神生活的研究起着极重要的作用。研究采用红外光谱与EDXRF分析技术对好川墓地出土五件绿松石桶珠进行测试。红外光谱测试结果表明五件绿松石珠基底均较纯净,均具有特征天然绿松石峰;此外还在处测得两处有机物峰,经过与考古文献出土位置及环境的比对,结合当时先民的玉器加工技术,认为五件绿松石珠出土位置位于朱红色漆痕附近,可能为当时墓葬中五件绿松石珠附近的漆器埋藏时间过久而腐朽,五件样品在漆痕所在处长期掩埋,故具有表面被污染的可能性。两处有机峰与现代漆酚该处显示峰位基本相同,与良渚文化出土文物朱红色髹漆成分该处显示峰位也基本相同,可以推论好川先民在当时已有的将玉嵌于漆器上的工艺技术及生漆制作漆器的加工技巧可能与良渚文化一脉相承,证明好川墓地存在与良渚文化交流的可能。XRF测试结

果显示五件绿松石珠中除 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 在 34.80%~36.23%,与理论值 34.89% 基本相符外, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 均 30.48%~30.76%, $w(\text{CuO})$ 在 8.09%~8.93%, $w(\text{FeO}_T)$ 在 0.89%~1.71%, 均低于理论值, $w(\text{SiO}_2)$ 在 4.83%~6.50%, 高于常见纯净绿松石,证明五件绿松石含硅质杂质矿物。微量元素中锌、钡元素含量较高,与现代湖北十堰及周边地区的矿带特征较为相符。研究结果表明红外光谱与能量色散 X 荧光光谱(EDXRF)是较理想的无损文物研究和鉴定的科学分析手段,但由于出土玉器在地下埋藏时间过久,环境的影响往往会使其表面可能受沁、风化,简单的表面无损分析不足以揭示全面的研究五件样品的所有信息。在文物条件允许的情况下,期望能够选择部分破损、残损绿松石样品进行极微损或微区测试,利用更高精度定量分析的仪器测试,以便进一步研究区分同矿带下的具体产地。

致谢: 感谢浙江省文物局、浙江省考古研究所及遂昌县文物管理委员会提供样品与支持!

References

- [1] WANG Hai-ming(王海明). Haochuan Cemetery(好川墓地). Beijing: Cultural Relics Publishing House(北京: 文物出版社), 2001.
- [2] PANG Xiao-xia(庞小霞). Acta Archaeologica Sinica(考古学报), 2014, (2): 139.
- [3] RUI Guo-yao(芮国耀). Cultural Relics(文物), 1988, (1): 34.
- [4] XU Liang-gao, ZHAO Chun-yan(徐良高, 赵春燕). Three Dynasties Archaeology(三代考古), 2011, (1): 497.
- [5] HE Xu, CHEN Lin, LI Qing-hui, et al(何 煦, 陈 林, 李青会, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2011, (6): 63.
- [6] LI Yan-xiang, ZHANG Deng-yi, HE Nu, et al(李延祥, 张登毅, 何 弩, 等). Cultural Relics(文物), 2018, (2): 86.
- [7] XIAN Yi-heng, LI Yan-xiang, WANG Wei-lin, et al(先怡衡, 李延祥, 王炜林, 等). Archaeology and Cultural Relics(考古与文物), 2016, (3): 112.
- [8] Zhejiang Provincial Cultural Relics Archaeological Research Institute(浙江省文物考古研究所). Journal of Zhejiang Provincial Cultural Relics Archaeological Research Institute, 6(浙江省文物考古研究所学刊, 第六辑). Hangzhou: Hangzhou Press(杭州: 杭州出版社), 2004. 74.
- [9] WEN Luo(闻 轶). The Infrared Spectroscopy of Minerals(矿物红外光谱学). Chongqing: Chongqing University Press(重庆: 重庆大学出版社), 1989.
- [10] JIN Pu-jun, XIE Yuan-an, LI Nai-sheng, et al(金普军, 谢元安, 李乃胜, 等). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2009, 21(3): 53.
- [11] JIN Pu-jun, MAO Zhen-wei, QIN Ying, et al(金普军, 毛振伟, 秦 颖, 等). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2008, 27(4): 372.
- [12] JIN Zhang-yan, CHEN Tian-you(金章岩, 陈天佑). Journal of Chinese Lacquer(中国生漆), 1985, (1): 3.
- [13] YANG Hai-liang, ZHENG Hai-ling, ZHOU Yang(杨海亮, 郑海玲, 周 旸). Journal of Chinese Lacquer(中国生漆), 2020, 39(3): 27.
- [14] LIU Jia, WANG Ya-mei, LIU Fang-li, et al(刘 佳, 王雅玫, 刘芳丽, 等). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2019, 21(6): 58.
- [15] XU Jian-chao(徐健超). Journal of Lishui University(丽水学院学报), 2006, 28(3): 37.

Scientific Analysis of Five Turquoise Beads Unearthed From Haochuan Cemetery in Suichang, Zhejiang

JIANG Yan¹, MAO Ling-lin³, WU Jun³, YANG Xi⁴, DAI Lu-lu¹, YANG Ming-xing^{1, 2*}

1. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Gem Testing Center, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Suichang County Cultural Relics Management Committee Office, Suichang 323300, China

4. Hangzhou Institute of Cultural Relics and Archaeology, Hangzhou 310007, China

Abstract At present, modern testing technology is developing rapidly, providing a non-destructive research method for the processing technology and production source of ancient jade. Using infrared spectroscopy technology and energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDXRF), five pieces of turquoise beads unearthed from tomb M52 in Haochuan Cemetery, Suichang County, Zhejiang Province, were non-destructively tested, hoping to determine their possible source of origin. Infrared spectroscopy characteristics show that sharp infrared absorption bands can be seen at 3 468 and 3 514 cm^{-1} , which are caused by $\nu(\text{OH})$ stretching vibration; $\nu(\text{MFe}, \text{Cu}-\text{H}_2\text{O})$ stretching vibration is visible near 3 058 cm^{-1} , 1 014, 1 066 and 1 134 cm^{-1} are $\nu_3(\text{PO}_4)$ stretching vibrations. Compared with the standard turquoise infrared spectrum, the peak at 1 637 cm^{-1} is missing. Here is the $\delta(\text{H}_2\text{O})$ bending vibration, which may be related to the long buried time of the sample. In addition to the natural turquoise absorption peaks, absorption peaks appear at 2 890 and 2 838 cm^{-1} , which belong to the asymmetric stretching vibration peak and symmetrical vibration peak of methylene ($-\text{CH}_2-$), which can also be observed near 1 452 cm^{-1} . Its deformation vibration peak, in addition, visible $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching vibration near 1 552 cm^{-1} . These two absorption peaks of organic matter combined with the unearthed location in the red paint mark inferred that there might be traces of raw paint residue. The two group peaks are consistent with the infrared spectroscopy characteristics of urushiol, and there is a possibility that the sample is buried for too long and the lacquer decays in the soil and stains the surface of the sample. The EDXRF data shows that the main element content of the five samples is slightly lower than the theoretical value, the silicon content is slightly high, and there are silicon-containing impurity minerals. The content of zinc and barium in the trace elements is high, and the content of Zn is 1 151~1 540 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The content of Ba is 1 910~3 570 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Compared with previous literature, the element order of turquoise produced in Shiyan, Hubei Province and surrounding areas is closer. It can be used as evidence for judging the source of five turquoise beads. Observation of the production process of five turquoise beads through photomicrography shows that all five samples have directional polishing traces, and a certain number of obvious polishing facets can be seen, and there are line cutting traces on the edges, which proves the good performance at the time. The ancestors of Sichuan culture already can process and polish beads that are not more than 1 cm in length and width; the way to process the bead shape is to divide the irregular jade material into multiple small surfaces and polish until it becomes a barrel bead shape, instead of directly polishing the curved surface; Obvious planes can be seen around the drill hole. The shape of the hole is relatively regular, almost circular, which shows that the ancestors of Haochuan Cemetery already had drilling technology at that time. Studies have shown that the turquoise in Haochuan may come from the mining belt in Shiyan, Hubei and its surrounding areas. Since the Haochuan culture in southwestern Zhejiang, pure turquoise has been used as lacquer inlay decoration. During the burying process, the lacquer adhesion to green The surface of turquoise caused a certain amount of pollution. The craftsmanship of inlaid jade lacquerware was inherited from the Liangzhu culture, and the ancestors of Haochuan Cemetery already possessed a certain degree of turquoise processing ability. It lays the foundation for the further study of the source of the jade material of Haochuan culture and has a certain reference significance for the origin and exchange of culture in Haochuan and surrounding areas in archaeology.

Keywords Turquoise; Infrared spectroscopy; X-ray fluorescence spectroscopy; Haochuan cemetery; Characteristics of mineral origin

(Received Dec. 14, 2020; accepted Mar. 16, 2021)

* Corresponding author