

# 甘肃马衔山和田玉化学成分分析和产地判别研究

代路路<sup>1</sup>, 杨明星<sup>1, 2\*</sup>, 温慧琳<sup>1</sup>

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

**摘要** 甘肃马衔山和田玉具有重要的宝玉石价值和考古文化价值, 其中产地地区分为甘肃马衔山和田玉的研究重点。通过测试分析马衔山和田玉的化学成分, 对比其与国内主要产地和田玉的化学成分差异, 建立微量元素产地判别模型, 对甘肃马衔山和田玉的产地鉴别进行探究, 为甘肃齐家文化中古玉器溯源提供数据支撑。以电子探针分析甘肃马衔山和田玉的主量元素, 结果表明其主要成分为透闪石。采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪分析其微量元素和稀土元素, 对比新疆、青海、辽宁、江苏、贵州、甘肃马衔山和田玉微量元素蛛网图、稀土元素参数和稀土元素配分图, 结果表明不同产地和田玉存在差异, 可进行产地区分; 三维散点图  $\delta\text{Ce}-\Sigma\text{REE}-\text{LREE}/\text{HREE}$  投图可将青海、辽宁、江苏、贵州和田玉进行产地区分, 但不能区分新疆和甘肃马衔山和田玉; 运用 SPSS 软件对新疆、青海、辽宁、江苏、贵州、甘肃马衔山和田玉的微量元素建立产地线性判别模型, 对于已知六个产地: 新疆、青海、辽宁、江苏、贵州、甘肃马衔山的数据, 判别分析正确率可达 100.0%, 交叉验证正确率为 90.3%, 预留 10 组马衔山和田玉数据, 回代验证正确率为 100%。微量元素产地线性判别模型在和田玉产地判别中获得很好的效果。

**关键词** 和田玉; 马衔山; 化学成分; 产地鉴别; 线性判别分析

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)05-1451-08

## 引言

和田玉作为四大名玉之首, 在我国玉文化中占据着最重要的地位。近三十年来大批中国玉文化研究学者致力于和田玉古玉器的出土和产源研究, 提出“玉石之路”的概念, 一条从新疆昆仑山下通往中原的和田玉输送路线清晰呈现出来。甘肃作为“玉石之路”途径的不可获取的站点, 既是重要的和田玉产地, 又是“西玉东输”的重要通道, 在孕育“玉石之路”上, 甘肃玉文化起着无可比拟的作用。目前甘肃齐家文化中和田玉玉器的产源一直是研究热点和亟待解决的问题。甘肃省内马衔山玉矿地理位置上靠近甘肃齐家文化的核心区域, 且周围水系发达<sup>[1]</sup>, 在玉石开采和运输上存在着天然条件, 符合史前玉料使用“就近取材”的原则。前人对马衔山和田玉进行了较多研究, 古方对甘肃临洮马衔山玉矿进行实地调查, 并考察了临洮、广和、康乐三县博物馆和甘肃省博物馆藏齐家文化玉器, 以及当地民间玉器收藏家的藏品, 认为甘肃齐家文化和和田玉玉器肯定有一部分来自马衔山玉矿。农佩

臻等<sup>[2]</sup>对马衔山和田玉样品进宝石矿物学研究, 结果表明其各项基础特征均符合和田玉的国家鉴定标准。张钰岩等<sup>[3]</sup>对马衔山和田玉的地球化学特征进行研究, 结果表明马衔山和田玉微量元素和稀土元素与新疆和田、青海地区及辽宁的和田玉有所不同, 具有产地特征意义。本工作通过主微量元素分析和数理产地模型建立, 对比马衔山与国内主要产地和田玉之间的差别, 探究其产地特征, 为齐家文化中古玉器溯源提供数据支撑。

## 1 实验部分

电子探针(EPMA)测试在武汉上谱分析科技有限责任公司完成。使用日本电子(JEOL)JXA8230 电子探针仪进行测试, 测试条件为: 电流  $2 \times 10^{-8}$  A, 电压 15 kV, 束斑: spot(3  $\mu\text{m}$ )。采用日本电子(JEOL)的 ZAF 校正方法进行数据修正。校正标样为: (Mg, Cr)CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaMnSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, (Mg, Cr)CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, (Fe, Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

收稿日期: 2021-04-20, 修订日期: 2021-06-10

基金项目: “考古中国”重大考古项目(文物保函[2020]444号)资助

作者简介: 代路路, 1992年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: 1289139813@qq.com

\* 通讯作者 e-mail: yangc@cug.edu.cn

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)测试在武汉上谱分析科技有限责任公司完成。采用激光剥蚀系统为 GeoLasPro 系统, 质谱仪的型号为 Agilent7700e, 采用氦气为载气, 能量密度约为  $5.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 剥蚀半径为  $44 \mu\text{m}$ , 频率为  $5 \text{ Hz}$ 。测试时选用合成玻璃 NIST610 及 BCR-2G, BIR-1G, BHVO-2G 作为标准(美国地质学会 USGS 系列)。数据的离线处理(样品与空白信号的选择、仪器灵敏度校正、元素含量计算)采用 ICPMSDATACAL 软件, 具体的处理方法参考文献[4-5]。

## 2 结果与讨论

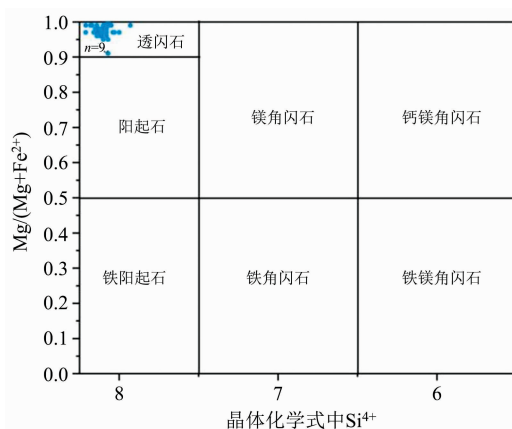
### 2.1 电子探针

对马街山和田玉 59 个样品进行电子探针测试分析(表 1), 结果表明  $\text{SiO}_2$  含量  $57.66\% \sim 60.44\%$ , 平均值为  $59.35\%$ ;  $\text{MgO}$  含量  $22.54\% \sim 24.98\%$ , 平均值为  $23.94\%$ ;  $\text{CaO}$  含量  $11.56\% \sim 15.20\%$ , 平均值为  $12.68\%$ , 各组分的理论比值符合透闪石理论值。根据前人对角闪石晶体化学式的计算研究[6], 获得晶体结构中离子的占位情况及含量和  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$  的百分比, 得出马街山和田玉样品的具体晶体化学式(表 1)。据国际矿物协会新矿物及矿物命名委员会批准的对角闪石组分会推荐的“角闪石族的命名方案”[7], 对马街山和田玉相关数据投图(图 1), 均落在透闪石区域, 部分样品计算结果晶格中  $\text{Si}^{4+}$  个数大于 8, 在测试和计算误差范围内, 可以忽略。综上表明马街山和田玉的主要成分为透闪石。

表 1 部分马街山和田玉晶体化学式

Table 1 Part of the crystal chemical formulas of Hetian Yu from Maxianshan

样品	晶体化学式( $\text{A}_{0-1}\text{B}_2\text{C}_5\text{T}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ )	名称
MXS19205-2	$(\text{Ca}_{1.95}\text{Na}_{0.19}\text{Mn}_{0.03})_{2.18}(\text{Mg}_{4.70}\text{Fe}^{\text{II}}_{14}\text{Al}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.01})_{4.94}\text{Si}_{8.08}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	透闪石
MXS19208	$(\text{Ca}_{1.88}\text{Na}_{0.17}\text{Mn}_{0.03}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.02})_{2.07}(\text{Mg}_{4.95}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.01}\text{Al}_{0.06})_{5.02}\text{Si}_{8.10}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	透闪石
MXS19210-1	$(\text{Ca}_{1.84}\text{Na}_{0.26})_{2.10}(\text{Mg}_{4.80}\text{Fe}^{\text{II}}_{11}\text{Al}_{0.01})_{5.00}\text{Si}_{8.21}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	透闪石
MXS19211-1	$(\text{Ca}_{1.83}\text{Na}_{0.20}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.05})_{2.07}(\text{Mg}_{4.85}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.05}\text{Al}_{0.09})_{5.00}\text{Si}_{8.10}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	透闪石
MXS19212	$(\text{Ca}_{1.89}\text{Na}_{0.20}\text{Mn}_{0.01})_{2.09}(\text{Mg}_{4.88}\text{Al}_{0.09})_{4.97}\text{Si}_{8.13}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	透闪石



${}^B(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Li}) \leq 0.50$ ,  ${}^B(\text{Ca}, \text{Na}) \leq 0.05$ ,  ${}^B(\text{Na}) < 0.50$

${}^B\text{Ca} \geq 1.50$ ,  ${}^A(\text{Na}, \text{K}) < 0.05$

${}^A(\text{Ca}) < 0.05$

$7.5 \leq \text{Si}^{4+} \leq 8.0$ ,  $0.9 \leq \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) \leq 1$

图 1 角闪石组矿物分类命名图

Fig. 1 Mineral naming diagram of the amphibole group

### 2.2 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪

#### (1) 微量元素

选取新疆[8]、青海、辽宁、江苏、贵州和甘肃马街山 6 个产地和田玉样品的微量元素数据, 进行微量元素蛛网图分析, 数据采用原始地幔 Sun & McDonough(1989)MORB 推荐数据进行标准化。

新疆和田玉微量元素[图 2(a)]中 Rb, U, Ta, Sm 和 Y 元素呈富集状态, Ba, Nb 和 Eu 元素为呈亏损状态; 青海和

和田玉微量元素中 Rb, Th, U, Ce 和 Tb 元素呈富集状态, Ba 和 La 元素为呈亏损状态, 青海和田玉微量元素模式复杂[图 2(b)], 某些元素呈两种截然相反的状态, 比如 Pr 和 Ho 等元素部分呈富集状态, 部分呈亏损状态, 可能是样品来自不同的矿区所致; 辽宁和田玉微量元素[图 2(c)]中 Rb, U, Ta, Sr 和 Y 元素呈富集状态, Ba, Th, Nb, Zr 和 Ho 元素为呈亏损状态; 江苏和田玉微量元素中[图 2(d)]Rb, U, La, Sr, Sm, Tb 和 Y 元素呈富集状态, 其中 Sr 元素的富集程度特别高, Ba, Nb, Pr, Zr 和 Eu 元素为呈亏损状态; 贵州和田玉微量元素中[图 2(e)]U, La, Pr 和 Y 元素呈富集状态, Rb, Nb, Ce 和 Eu 元素为呈亏损状态。甘肃马街山和田玉微量元素中[图 2(f)]Rb, U, La 和 Y 元素呈富集状态, Ba, Th, Ta, Sr, Eu 和 Ho 元素为呈亏损状态。

不同产地和田玉微量元素蛛网图存在差异, 江苏和田玉中 Sr 元素表现为富集状态, 且富集程度非常高, 辽宁和田玉中 Sr 元素也表现为富集状态, 但富集程度远小于江苏, 其他产地和田玉 Sr 元素都为亏损状态, 故 Sr 元素的富集状态可以将江苏和田玉与其他产地和田玉区分。贵州和田玉中 Rb 元素表现为亏损状态, Pr 元素表现为富集状态, 其他产地和田玉则表现均相反, 依此可将贵州和田玉与其他产地和田玉区分。新疆, 青海, 辽宁和甘肃马街山和田玉的微量元素蛛网图整体近似, 可以从某些元素的细节表现进行区分。马街山和田玉与新疆和田玉的区别为马街山和田玉中 Th 和 Ta 元素整体表现为亏损状态, 而新疆和田玉中 Th 和 Ta 元素未表现出相同状态。马街山和田玉与青海和田玉的区别为马街山和田玉中 Ce 和 Sr 元素整体表现为亏损状态, 而青海和田玉中 Ce 和 Sr 元素表现为富集状态。马街山和田玉与辽宁

和田玉的区别为马衔山和田玉中 Ta 和 Sr 元素为亏损状态，而辽宁和田玉 Ta 和 Sr 元素表现为富集状态。

(2) 稀土元素

计算新疆<sup>[8]</sup>，青海，辽宁，江苏，贵州和甘肃马衔山和田玉  $\Sigma\text{REE}$ ，LREE/HREE， $\delta\text{Eu}$ ， $\delta\text{Ce}$  和  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  的范围和

平均值进行分析讨论。同时绘制稀土球粒陨石标准化配分图观察不同产地和田玉的稀土配分模式。球粒陨石标准化为 Sun & McDonough 标准(1989)， $\delta\text{Eu} = 2\text{Eu}_N / (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N)$ ， $\delta\text{Ce} = 2\text{Ce}_N / (\text{La}_N + \text{Pr}_N)$ 。

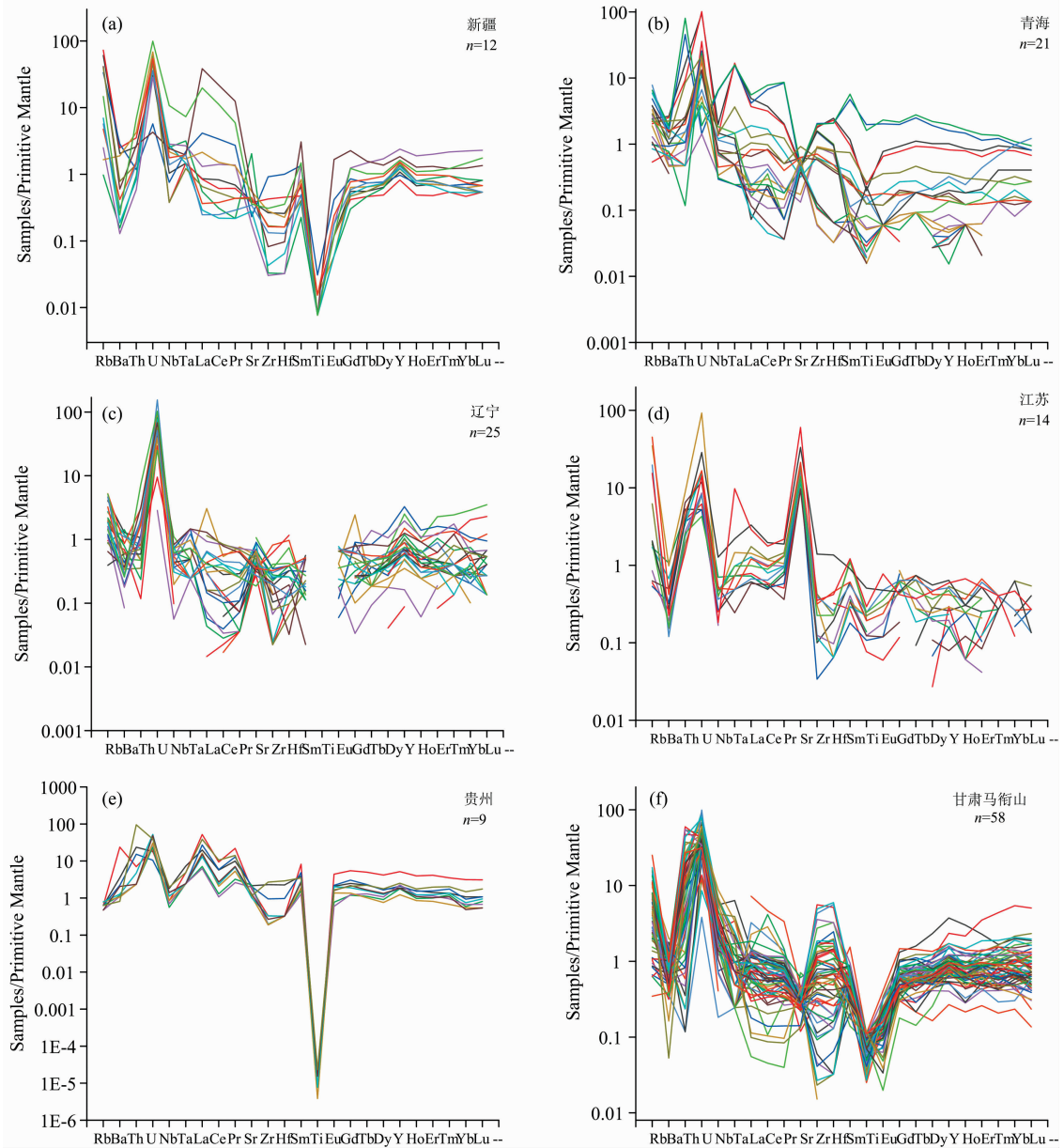


图 2 各产地和田玉微量元素蛛网图<sup>[9-12]</sup>

Fig. 2 The spider diagram of trace elements in Hetian Yu from various origins<sup>[9-12]</sup>

从图 3 和表 2 可以看出，新疆和田玉[图 3(a)]中  $\Sigma\text{REE}$  高，轻稀土富集程度略高于重稀土，Eu 负异常，Ce 几乎不存在异常状态。稀土配分模式为略微右倾的“海鸥”形。青海和田玉[图 3(b)]中  $\Sigma\text{REE}$  较高，轻稀土富集程度略高于重稀土，Eu 负异常，程度较低，Ce 和 Tb 正异常，稀土配分模式为略微右倾斜的波浪形。辽宁和田玉[图 3(c)]中  $\Sigma\text{REE}$  很高，轻稀土富集，重稀土亏损，Eu 负异常，Ce 几乎不存在异常状态，稀土配分模式为右倾的“海鸥”形。江苏和田玉[图 3

(d)]中  $\Sigma\text{REE}$  较高，轻稀土富集程度略高于重稀土，Eu 和 Ce 负异常，稀土配分模式为略微右倾的“海鸥”形。贵州和田玉[图 3(e)]中  $\Sigma\text{REE}$  很高，轻稀土富集程度略高于重稀土，Eu，Tm 负异常，两者程度相近，Ce 负异常，程度高，稀土配分模式为略微右倾波浪形。马衔山和田玉[图 3(f)]中  $\Sigma\text{REE}$  较高，轻稀土与重稀土富集程度几乎相同，Eu 负异常，Ce 几乎不存在异常状态，稀土配分模式为水平的“海鸥”形。

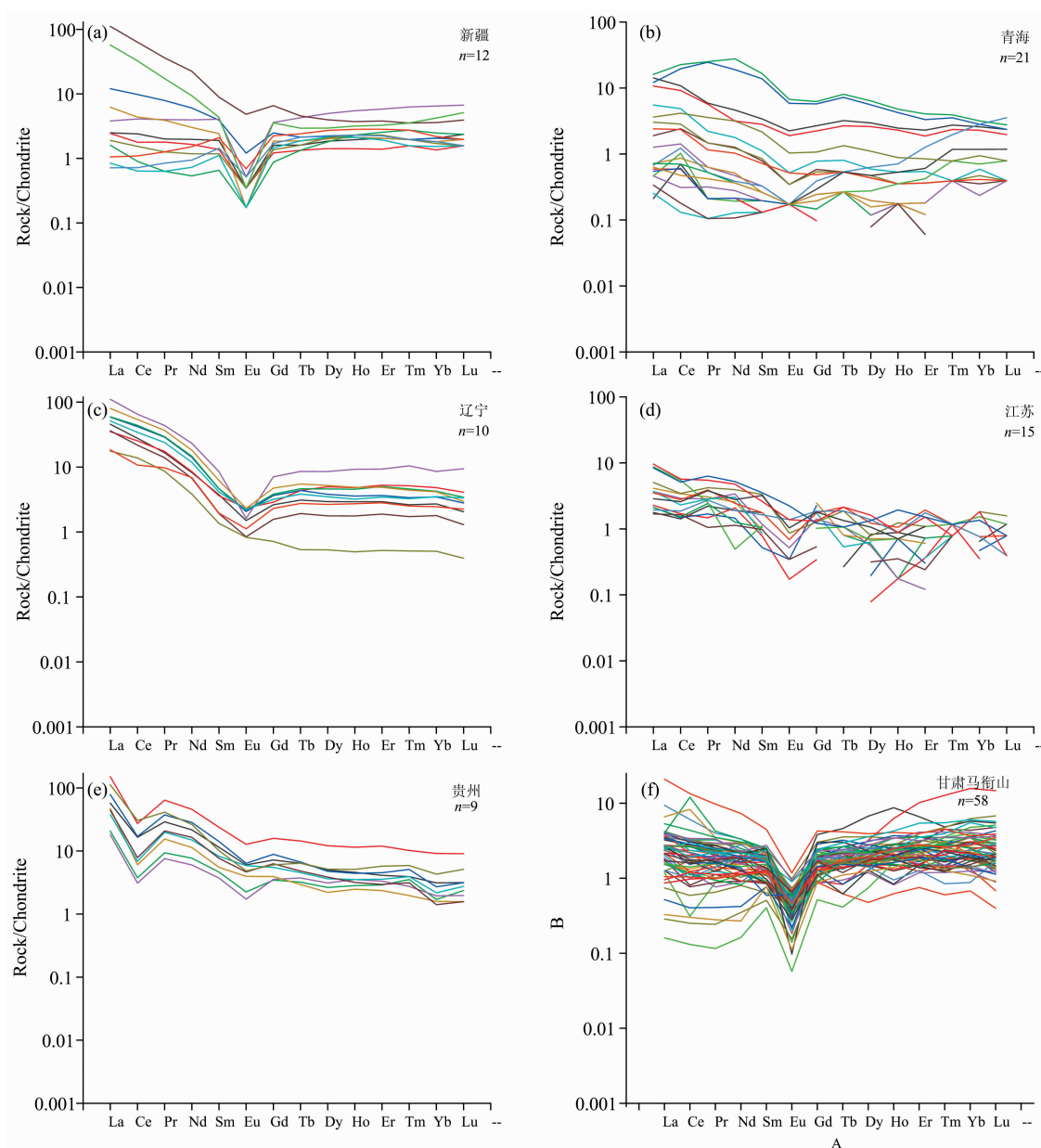


图 3 各产地和田玉稀土元素配分模式<sup>[9]</sup>

Fig. 3 The REE distribution patterns in Hetian Yu from various origins<sup>[9]</sup>

6 个产地和田玉的稀土配分图存在差异, 且相关稀土参数具有明显不同。辽宁和田玉稀土配分模式为右倾的“海鸥”形。江苏和田玉稀土配分模式为略微右倾的“海鸥”形。贵州和田玉稀土配分模式为略微右倾波浪形, Ce 负异常。青海和田玉稀土配分模式为略微右倾斜的波浪形, Ce 正异常。以上 4 个产地的稀土配分模式区分度明显。新疆与马衔山较难区分, 新疆和田玉稀土配分模式为略微右倾斜的“海鸥”形, 马衔山和田玉稀土配分模式为水平的“海鸥”形。形态上, 新疆为右倾形, 甘肃马衔山为水平形; 数据上, 新疆的 LREE/HREE(均值 4.28) 大于甘肃马衔山(均值 1.69), 另外新疆的  $\Sigma\text{REE}$ (均值  $15.82 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 大于甘肃马衔山(均值  $5.60 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 可将二者进行区分。另外, 各产地和田玉  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$

$\text{Yb}_N$  值差异较大, 比较其均值, 贵州(21.12) > 辽宁(16.42) > 江苏(5.92) > 青海(4.78) > 新疆(4.28) > 甘肃马衔山(1.24), 贵州  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  值最大, 辽宁其次, 江苏、青海、新疆数值接近, 马衔山最小, 故  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  值可作为甘肃马衔山和田玉产地特征之一。

对 6 个产地和田玉的  $\delta\text{Ce}$ ,  $\Sigma\text{REE}$ , LREE/HREE 的数值进行  $\delta\text{Ce}-\Sigma\text{REE}-\text{LREE}/\text{HREE}$  三维散点图投图处理[如图 4(a)], 并将其展开为对应的二维图进行分析讨论, 如图 4(a)和(b)。

$\delta\text{Ce}-\Sigma\text{REE}$  二维散点图中[图 4(b)], 贵州和田玉点位存在明显分区归结于贵州和田玉的  $\delta\text{Ce}$ (均值 0.28), 小于其他产地和田玉。辽宁和田玉点位分布具有区域性, 与贵州和田

玉保有明显区别，归结于其  $\Sigma\text{REE}$ (均值  $44.60 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 均大于新疆、青海、江苏、马衔山， $\delta\text{Ce}$ (均值 0.92) 与贵州存在较大差别。青海和和田玉  $\delta\text{Ce}$ (均值 1.40) 整体大于其他产地，

可作为产地区分的参考。新疆、青海、江苏、马衔山点位重叠性很高，不能作为产地区分依据。

表 2 各产地和田玉稀土元素参数表<sup>[8]</sup>

Table 2 Parameter of REE of Hetian Yu from various origins<sup>[8]</sup>

稀土参数	新疆		青海		辽宁		江苏		贵州		甘肃马衔山	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值
$\Sigma\text{REE}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	2.86~84.82	15.82	0.29~40.72	6.54	15.59~90.27	44.60	2.48~10.36	5.38	13.25~95.91	41.26	1.69~22.04	5.60
LREE/HREE	0.69~19.34	4.28	1.06~9.53	5.68	6.40~29.46	13.69	2.35~11.28	5.92	3.63~12.55	7.81	0.17~4.94	1.69
$\delta\text{Eu}$	0.08~0.62	0.25	0.48~1.51	0.77	0.21~0.80	0.53	0~1.00	0.52	0.47~0.85	0.65	0.04~0.60	0.28
$\delta\text{Ce}$	0.80~1.07	0.92	0.73~3.33	1.4	0.76~1.06	0.92	0.67~1.19	0.82	0.19~0.40	0.28	0.30~2.91	0.95
$\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$	0.39~19.34	4.28	0.18~10.04	4.78	7.72~34.65	16.42	2.35~11.28	5.92	9.35~31.38	21.12	0.04~5.71	1.24

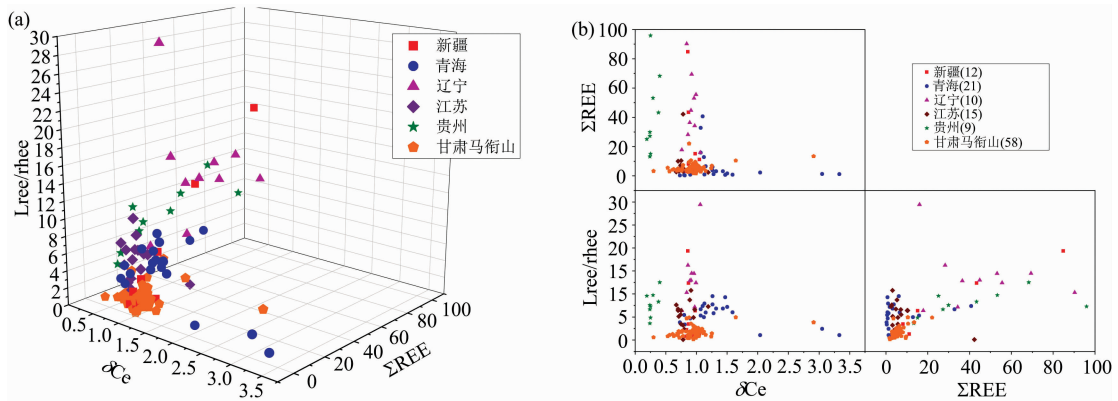


图 4 (a)  $\delta\text{Ce}-\Sigma\text{REE}-\text{LREE}/\text{HREE}$  三维散点图; (b)  $\delta\text{Ce}-\Sigma\text{REE}-\text{LREE}/\text{HREE}$  二维散点展开图<sup>[8]</sup>

Fig. 4 (a) The three-dimensional scatter plot of  $\delta\text{Ce}-\Sigma\text{REE}-\text{LREE}/\text{HREE}$ ;  
(b) The two-dimensional scatter plot of  $\delta\text{Ce}-\Sigma\text{REE}-\text{LREE}/\text{HREE}$ <sup>[8]</sup>

$\delta\text{Ce}-\text{LREE}/\text{HREE}$  二维散点图[图 4(b)]中，贵州和田玉点位存在明显分区，归结于其  $\delta\text{Ce}$ (均值 0.28) 远小于其他产地。辽宁和田玉点位存在分区，归结于其 LREE/HREE(均值 13.69) 为 6 个产地中值最大。青海和江苏也存在明显分区，归结于青海  $\delta\text{Ce}$ (均值 1.40) 与江苏(均值 0.82) 差别较大。新疆和甘肃马衔山点位重叠度较高，不能区分。

$\Sigma\text{REE}-\text{LREE}/\text{HREE}$  二维散点图中，贵州和辽宁存在分区，归结于贵州  $\Sigma\text{REE}$ (均值  $41.26 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )，LREE/HREE(均值 7.81) 和辽宁  $\Sigma\text{REE}$ (均值  $44.60 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )， $\delta\text{Ce}$ (均值 13.69) 与其他产产地别较大。新疆、青海、江苏、甘肃马衔山点位重叠度较高，但马衔山 LREE/HREE(均值 1.69) 在个产地中最小，可作为参考。

综上所述，三维散点图  $\delta\text{Ce}-\Sigma\text{REE}-\text{LREE}/\text{HREE}$  图，可将青海，辽宁，江苏，贵州和和田玉进行产地区分，新疆和甘肃马衔山和田玉产地不能区分。

### 2.3 微量元素产地线性判别模型

选取新疆<sup>[9]</sup>、青海、辽宁<sup>[10]</sup>、江苏<sup>[11]</sup>、贵州<sup>[12]</sup> 和甘肃马衔山和田玉的微量元素，运用 SPSS 软件建立线性产地判别模型。微量元素总数据量为 83 组(新疆：4 组，青海：20 组，辽宁：4 组，江苏：5 组，贵州：2 组，马衔山：48 组)，随机预留 10 组马衔山和田玉微量元素数据做回带验证。选取 33 种微量元素：Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y,

Zr, Nb, Cs, Ba, Hf, Pb, Th, U, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 作为自变量进行 Fisher 判别函数分析，得到微量元素产地典则判别函数图。

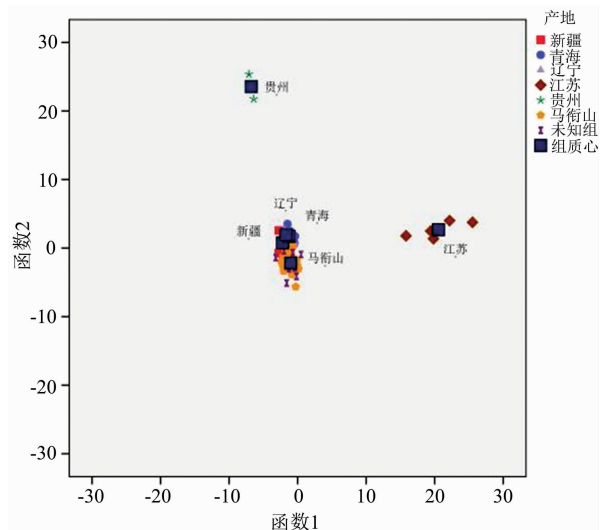


图 5 微量元素产地典则判别函数图

Fig. 5 The canonical discriminant function diagram of the origin of trace elements



微量元素产地典则判别函数图(图 5)可以观察到新疆、青海、辽宁、江苏、贵州、甘肃马衔山被分为 3 组,即江苏、贵州、新疆、青海、辽宁、马衔山。其中新疆,青海、辽宁、马衔山数据点重叠度很高,未能分开。对于微量元素产地典则判别模型,6 个产地判别正确率为 100%,交叉验证正确率为 83.1%,预留 10 组马衔山和田玉数据,回带验证正确率为 100%。其中交叉验证正确率仅为 83.1%,认为是新疆,青海、辽宁、马衔山产地未能准确判别,从而拉低正确率。故对新疆、青海、辽宁、马衔山再次建立判别模型。

新疆、青海、辽宁、马衔山微量元素产地典则判别函数图(图 6)可以观察到新疆、青海、辽宁、甘肃马衔山被分为 3 组,即辽宁、马衔山、新疆、青海,其中新疆、青海数据点重叠度很高,未能分开。对于新疆、青海、辽宁、马衔山微量元素产地典则判别模型,4 个产地判别正确率为 100%,交叉验证正确率为 85.5%,预留 10 组马衔山和田玉数据,回带验证正确率为 100%。其中交叉验证正确率仅为 85.5%,分析认为是新疆、青海产地未能准确判别,从而拉低正确率。故对新疆、青海、马衔山再一次建立判别模型。

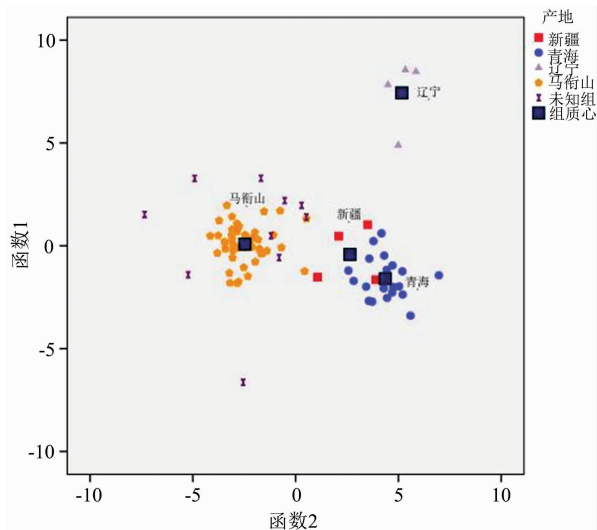


图 6 新疆、青海、辽宁、马衔山微量元素产地典则判别函数图

Fig. 6 The canonical discriminant function diagram of the origin of trace elements in Xinjiang, Qinghai, Liaoning, and Maxianshan

新疆、青海、马衔山微量元素产地典则判别函数图(图 7)可以观察到到投图分为 3 组:新疆、青海、甘肃马衔山,区分度很好。新疆、青海、甘肃马衔山微量元素产地分类表(表 3)结果表明对于已知的 3 个产地数据判别正确率为 100%,交叉验证正确率为 90.3%,预留 10 组马衔山和田玉数据,回带验证正确率为 100%。此模型使得各个正确率均保持很高水平,故采纳次模型。

综合 3 个微量元素产地判别模型,对于已知六个产地:新疆、青海、辽宁、江苏、贵州、甘肃马衔山的数据,判别分析正确率可达 100.0%,交叉验证正确率为 90.3%,预留 10 组马衔山和田玉数据,回带验证正确率为 100%。故认为微

量元素线性产地判别模型能很好地对新疆、青海、辽宁、江苏、贵州、甘肃马衔山和田玉进行产地区分。

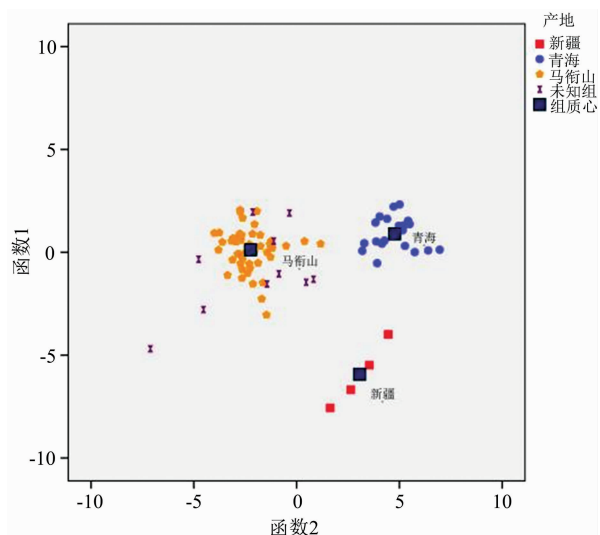


图 7 新疆、青海、马衔山微量元素产地典则判别函数图

Fig. 7 The canonical discriminant function diagram of the origin of trace elements in Xinjiang, Qinghai, and Maxianshan

表 3 新疆、青海、马衔山微量元素产地分类结果表<sup>a, c</sup>

Table 3 Classification results of trace element origin in Xinjiang, Qinghai, and Maxianshans<sup>a, c</sup>

	产地	预测组成员信息			总计		
		新疆	青海	马衔山			
原始	计数	新疆	4	0	0	4	
		青海	0	20	0	20	
		马衔山	0	0	48	48	
		预留组个案	0	0	10	10	
		%	新疆	100	0	0	100
			青海	0	100	0	100
交叉验证 <sup>b</sup>	计数	新疆	2	2	0	4	
		青海	1	18	1	20	
		马衔山	1	2	45	48	
		%	新疆	50	50	0	100
			青海	5	90	5	100
			马衔山	2.1	4.2	93.8	100

注: a: 正确率 100%; b: 仅针对分析中个案交叉验证; c: 正确地 对 90.3% 个案进行交叉验证的已分组进行分类

### 3 结论

(1) 电子探针主量元素测试分析表明甘肃马衔山和田玉主要矿物为透闪石。

(2) 对甘肃马衔山和田玉的微量元素和稀土元素进行分析,对比新疆、青海、辽宁、江苏、贵州、甘肃马衔山和田玉微量元素蛛网图,稀土元素参数  $La_N/Yb_N$  值和稀土元素配分图,结果表明不同产地和田玉存在差异,可进行产地区

分; 三维散点图  $\delta\text{Ce}-\Sigma\text{REE-LREE/HREE}$  图可将青海、辽宁、江苏、贵州和和田玉进行产地区分, 不能区分新疆和甘肃马衔山和田玉。

(3) 运用 SPSS 软件对新疆、青海、辽宁、江苏、贵州、甘肃马衔山和田玉的主微量元素建立线性产地判别模型。微

量元素线性产地判别模型能很好地对新疆、青海、辽宁、江苏、贵州、甘肃马衔山和田玉进行产地区分, 对于已知六个产地的数据, 判别分析正确率可达 100.0%, 交叉验证正确率为 90.3%, 预留 10 组马衔山和田玉数据, 回带验证正确率为 100%。

## References

- [ 1 ] YE Shu-xian(叶舒宪). Journal of Baise University(百色学院学报), 2015, 28(3): 1.
- [ 2 ] NONG Pei-zhen, ZHOU Zheng-yu, LAI Meng, et al(农佩臻, 周征宇, 赖 萌, 等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 2019, 39(3): 327.
- [ 3 ] ZHANG Yu-yan, QIU Zhi-li, YANG Jiang-nan, et al(张钰岩, 邱志力, 杨江南, 等). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni(中山大学学报·自然科学版), 2018, 57(2): 1.
- [ 4 ] Liu Y, Hu Z, Gao S, et al. Chemical Geology, 2008, 257(1): 34.
- [ 5 ] Lu C, Liu Y, Hu Z, et al. Chemical Geology, 2011, 284(3-4): 283.
- [ 6 ] Li X Y, Zhang C, Harald B. Lithos, 2020, 105371: 362.
- [ 7 ] LIU Xian-fan, WANG Ling, LI Hui, et al(刘显凡, 汪 灵, 李 慧, 等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 2015, 35(1): 19.
- [ 8 ] Liu Y, Deng J, Shi G H, et al. Journal of Asian Earth Sciences, 2011, (42): 440.
- [ 9 ] LIAO Zong-ting, ZHONG Qian, ZHI Ying-xue, et al(廖宗廷, 钟 倩, 支颖雪, 等). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2018, 20(S1): 54.
- [10] ZHOU Zhen-hua, FENG Jia-rui(周振华, 冯佳睿). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2010, 29(3): 331.
- [11] LI Jing, GAO Jie, TONG Xin-ran, et al(李 晶, 高 洁, 童欣然, 等). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2010, 12(3): 19.
- [12] ZHI Ying-xue, LIAO Guan-lin, CHEN Qiong, et al(支颖雪, 廖冠琳, 陈 琼, 等). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2011, 13(4): 7.

## Study on Chemical Compositions and Origin Discriminations of Hetian Yu From Maxianshan, Gansu Province

DAI Lu-lu<sup>1</sup>, YANG Ming-xing<sup>1, 2\*</sup>, WEN Hui-lin<sup>1</sup>

1. Gemmological Institute, China University of Geoscience (Wuhan), Wuhan 430074, China

2. Gem Testing Center, China University of Geoscience (Wuhan), Wuhan 430074, China

**Abstract** The Hetian Yu from Maxianshan have important gemological and archaeological cultural value in Gansu province. The origin discrimination is divided into a research focus for Hetian Yu from Maxianshan. In this paper, through testing and analyzing chemical compositions of Hetian Yu from Maxianshan, comparing its chemical compositions with the main domestic origins of Hetian Yu, and establishing discriminant models for the origins of trace elements, it explores the identifications of Hetian Yu from Maxianshan in Gansu and providing data supports for the traceability of ancient jade artifacts of the Qijia Culture in Gansu. Electron probe analysis of the main elements of Hetian Yu from Maxianshan shows that main component is tremolite. The trace elements and REE of Hetian Yu from Xinjiang, Qinghai, Liaoning, Jiangsu, Guizhou and Gansu provinces were analyzed by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer (LA-ICP-MS), and show that there were differences in the trace elements, REE parameters and the REE distribution patterns of Hetian Yu from Maxianshan with other origins, which could be used to discriminant Hetian Yu from different origins. Three-dimensional scatter map  $\Delta\text{Ce}-\Sigma\text{REE-LREE/HREE}$  can discriminant the origins of Hetian Yu from Qinghai, Liaoning, Jiangsu and Guizhou provinces but can not discriminant the Hetian Yu from Xinjiang and Gansu provinces. SPSS software was used to establish a linear origin discrimination model for trace elements of Hetian Yu in Maxianshan, Xinjiang Uygur Autonomous Region, Qinghai, Liaoning, Jiangsu, Guizhou provinces. For six known origins: Xinjiang Uygur Autonomous Region, Qinghai, Liaoning, Jiangsu, Guizhou, Gansu provinces, the correct rate of discriminant analysis and cross-validation can reach 100.0% and 90.3%. There are 10 sets of Maxianshan data reserved, and the correct rate of back-generation verification is 100%. The linear origins discrimination model of trace elements has a good effect in the discrimination of Hetian Yu from various origins.

**Keywords** Hetian Yu; Maxianshan; Chemical composition; Origin identification; Linear discriminant analysis

\* Corresponding author

(Received Apr. 20, 2021; accepted Jun. 10, 2021)

## 《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,每期 332 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

### 栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。
2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。
3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。
4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。
5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

### 稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。
2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 800 字为宜,英文摘要(建议经专业英语翻译机构润色)与中文摘要要对照;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。
3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊只接收网上在线投稿,不接收以邮寄方式或 e-mail 方式的投稿,严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。
4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。电子文档中除实物图外,曲线图要用 Matlab, Excel, Visio 或 Origin 等软件制作,稿件中图片的原图并转成相应(可编辑)的文件格式(.fig, .xls, .vsd, .opj),非“.jpg”格式的文档,随电子版修改稿一同发送到本刊的修改稿专用邮箱。
5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。
6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。
7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以 15~20 条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。
8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个 e-mail,以便及时联系。

### 稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 30 天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。
2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。
3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊 2 册。
4. 遵照《中华人民共和国著作权法》,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给《光谱学与光谱分析》期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。
5. 修改稿请寄:100081 北京市海淀区学院南路 76 号(南院南门),《光谱学与光谱分析》期刊社(收)  
电话:010-62182998 或 62181070 传真:010-62181070  
e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com 网址: http://www.gpxygpfx.com