第 15 卷 第 3 期 2003年8月

文章编号: 1005 - 1538(2003)03 - 09 - 04

贾湖遗址绿松石产地初探

冯 敏¹, 毛振伟¹, 潘伟斌², 张仕定¹ (1中国科学技术大学科技考古联合重点实验室 合肥 230026) (2 河南省文物考古研究所 郑州 450000)

摘要: 为探索河南省贾湖遗址中绿松石的产地问题,通过对伴生岩石的岩相、物相分析以及对绿松石矿物的化学 组成分析,对比研究了贾湖遗址与湖北、陕西、安徽等现代主要绿松石矿区的绿松石。结果表明,贾湖遗址的绿松 石与上述现代绿松石矿存在较大差异。建议今后应重点研究河南省淅川县所产的绿松石。

关键词: 绿松石;产地; 贾湖遗址

中图分类号: K876. 8; K871.13 文献标识码: A

绿松石古称甸子,其色泽鲜艳,易于加工,所产 矿床多形成于地表风化带中,开采十分便利,因而成 为古代先民最早利用的天然玉石矿种之一。国内外 许多史前遗址中常有绿松石饰品出土。由于它们具 有很高的艺术价值和历史信息, 故颇得考古学家的 **青睐。目前国内外对绿松石的研究工作主要有两个** 方面,一是地质学家从矿物学、矿床学、地球化学、构 造学等角度来探索现代绿松石矿:二是考古学家根 据出土绿松石制品的种类、形制、功能、工艺等特征 来研究其考古学价值。其中,绿松石矿料来源的探 索,对了解古代先民的活动范围、开采运输能力和考 古文化联系等诸多问题具有重要的意义。考虑到国 内尚未认真开展这一方面的工作, 我们拟作一尝试, 希望能起到抛砖引玉的作用。

本工作研究的古代绿松石选自河南省舞阳县贾 湖遗址[1]。 这批绿松石不仅年代十分久远(5800-7000B.C.),处于我国新石器时代前期,而且种类和 数量都很可观,因而具有很高的研究价值,一般不容 许做有损测试。相对而言,贾湖绿松石饰品的加工 较为简单,有些样品仅作了简单抛光,几乎没有雕 琢。显微镜下观察时,发现这批样品中有3件存在 伴生岩石。为此,我们利用实体显微镜和 X 射线衍 射仪对这些伴生岩石作显微观察和物相分析,采用 X 射线荧光光谱对这批贾湖绿松石制品和国内主要 现代绿松石矿床(湖北郧县、陕西安康、安徽马鞍山)

的样品作无损成分对比分析,借以探索贾湖绿松石 的矿料来源。

样品概况

利用肉眼和显微镜对有关样品进行了观察,结 果如下所述:

贾湖绿松石的伴生岩石为灰色, 层理清晰, 层理 面上呈现出明显的云母反光(图 1(见彩版插页 1)), 岩石类型为石英云母片岩。湖北郧县地区绿松石的 伴生岩石为黑色(图 2(见彩版插页 1)), 属炭质类型 岩石。陕西安康地区绿松石的伴生岩石为黑褐色 (图 3(见彩版插页 1))。安徽马鞍山地区绿松石的 伴生岩石为灰白色,呈脉状、斑点状分布(图 4(见彩 版插页1))。

物相分析

在SMZ-1500型实体显微镜下,仔细地将各地 绿松石样品上所附着的围岩剥离下来, 然后置于玛 瑙研钵中磨细至200目。在中国科学技术大学结构 中心进行 X-射线衍射分析。测试仪器 D/max-rA 型转靶 X -射线衍射仪。工作条件: CuKα 辐射, 电压 40kV, 电流 100mA, DS、SS、和 RS 依次为 1°、1°、 0.15mm, 衍射计量范围是 $5^{\circ}-70^{\circ}$ 。 陕西样品的测试 仪器型号为 $D/\max - B$ 型, 衍射计量范围是 $3^{\circ} - 65^{\circ}$. 各样品的 X 射线衍射图谱如图 5(见彩版插页 1)、图

^{*} 收稿日期: 2002-05-23; 修回日期: 2002-08-20

中国科学院知识创新工程项目(KJCX-No4)和国家自然科学基金重点项目(10135050)资助

第一作者信息: 冯 敏, 女, 1963 年生, 1983 年毕业于南京大学, 矿床学专业, 副教授, 安徽省合肥市金寨路 96 号 230026 E - mail: fengmin ?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

6 所示。 经 PDF 标准数据检索, 对河南舞阳贾湖、湖北郧县、安徽马鞍山和陕西安康等四处的绿松石伴

生岩石进行了物相分析,其结果列于表1。

表 1 不同产地绿松石所含伴生岩石的矿物成分

Table 1 The mineral assemblages of the surrounding rock adhered to the turquoise in different areas

产地	矿物成分
 河南贾湖	石英、白云母
湖北郧县	石英
安徽马鞍山	石英、高岭土
陕西安康	石英、黄钾铁矾、埃洛石、蒙脱石等

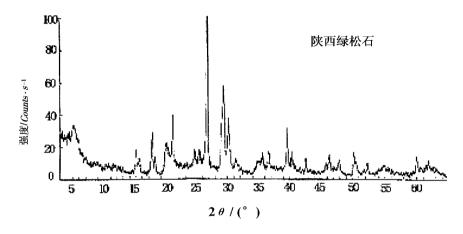


图 6 X-射线衍射图

Fig. 6 X - ray diffraction pattern

贾湖绿松石伴生岩石的矿物组合以含白云母为主要特征,这与其余三处明显不同。具体说来,安徽绿松石伴生岩石以含高岭土为主要特征,而陕西与湖北所产的绿松石伴生岩石皆为含石英的炭质岩石,但相对而言,后者的矿物组合较为简单,而前者要复杂得多。

3 X-射线荧光光谱成分分析

3.1 仪器和实验条件

所用仪器为日本岛津公司生产的 VF $^-$ 320 型 X 射线荧光光谱仪, 铑 (Rh) 靶 X 光管, 管压 $^-$ 管流为 40kV $^-$ 60mA, 真空光路, 其它条件见表 2。

将各地绿松石样品不经任何处理,直接置于 X 射线荧光光谱仪内作扫描分析。根据测得的分析线强度,采用无标样计算法^[2] 计算所有样品若干常量元素的百分含量,所得结果列于表 3。需要指出的是,由于无损测试无法避开伴生岩石,故测试结果中的 Si 及部分 Al 含量应来自伴生岩石的石英、白云母、高岭土等矿物。因此,表 3 所列的百分含量值并

不代表绿松石单矿物。为了消除这种因素的影响。 下面的讨论均采用各元素百分含量的比值。

表 2 测试条件

Table 2 experiment conditions

元素	As	Zn	Cu	Fe	P	Si	Al
分析线	AsK_{α}	$Zn\!K_{\alpha}$	CuK_{α}	FeK_α	PK_{α}	SiK_α	AlK_{α}
分析晶体	LiF	LiF	LiF	LiF	Ge	PET	PET
2θ 角/(°)	34.00	41.80	45.03	57. 52	141.03	109.21	145.12
探测器	SC	SC	SC	SC	FPC	FPC	FPC

注:SC 为闪烁计数管;FPC 为流气式正比计数管

绿松石单矿物的化学分子式为: $CuAl_6[PO_4]_4$ (OH) $_8$ ° 4H_2O_6 其中, Cu^{2+} 常被 Zn^{2+} 替代, Al^{3+} 常被 Fe^{3+} 替代, mP^{5+} 则常被 As^{5+} 所替代 $[^3]_6$ 替代离子的种类和数量 受其所处的地球化学条件和环境控制。因此, 研究绿松石矿物成分中的类质同象替代的情况, 将有助于区分不同地质环境下形成的绿松石。现将各地绿松石样品中部分氧化物的比值列于表 4_6

从表4可以看出:

__1) 对于 CuO/(ZnO+CuO)比值而言: 贾湖的绿

松石与陕西的较为接近; 马鞍山的比值较高, 说明锌 对铜的替代较小; 而湖北的比值较低(最低值仅为 0.595), 说明有较多的锌替代了铜。

- 2)对于 P_2O_5/Z_{nO} 比值而言: 贾湖的绿松石与陕西也较为接近; 湖北的比值较低(最低为 10),也说明锌对铜的替代较大; 而马鞍山的比值较高(最高达 3340),表明锌对铜的替代较小。
- 3)对于 P_2O_5/Fe_2O_3 比值而言: 陕西的绿松石较低(最低为 4),说明有较多的铁替代铝; 贾湖绿松石

的比值在20-27之间,与湖北、马鞍山的类似。

4)对于 $P_2O_5/(P_2O_5+A_{S_2}O_5)$ 比值而言: 贾湖的 绿松石较低, 说明有较多的砷替代了磷; 马鞍山绿松石中砷对磷的替代量几乎为零; 而陕西和湖北的介于两者之间。

综上所述, 尽管在 CuO/(ZnO+CuO) 比值和 P_2O_5/ZnO 比值方面, 贾湖绿松石与陕西绿松石较为接近, 但在 P_2O_5/Fe_2O_3 和 $P_2O_5/(P_2O_5+As_2O_5)$ 两项比值上, 贾湖的绿松石与陕西的却有明显的差异。

表 3 各地绿松石矿物主要成分的含量

 Table 3
 Compositions of turquoises in different areas

(%)

编号	产地	P_2O_5	$\mathrm{A}\mathrm{s}_2\mathrm{O}_5$	$\mathrm{A}\mathrm{l}_2\mathrm{O}_3$	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	CuO	ZnO	${\rm SiO_2}$	总 量
Sh - 1	陕西	27. 82	0. 01	28.60	3.89	6. 79	0. 28	16.51	83. 90
Sh-2	陕西	27.75	0.08	32.11	3.63	8.04	0.62	12.71	84. 94
Sh - 3	陕西	25. 82	0.07	29.38	6.04	8. 01	0. 24	16.43	85, 99
H - 7	湖北	33. 94	0.08	36.16	2.08	5. 19	3. 53	1.52	82.50
H - 8	湖北	34. 41	0. 11	36.48	1.81	6. 99	2. 31	0. 18	82. 29
H - 9	湖北	34.40	0. 13	35.92	1.40	7. 44	1. 23	1.68	82. 20
M -1	马鞍山	32. 59	0. 01	36.38	3.44	8. 01	0. 14	1.00	81. 57
M -2	马鞍山	32. 99	0.01	33.18	3.85	10.69	0. 18	0. 79	81. 69
M-3	马鞍山	33.40	< 0.01	37.17	0.86	8. 36	0.01	2. 84	82.64
M -4	马鞍山	33.87	< 0.01	32.62	1.81	9. 28	0.03	4. 47	82.08
WJT115AM	贾湖	33.63	0.42	35.95	1.27	10.82	0. 19	0. 20	82.48
451 右耳									
T44M	贾湖	31.48	0. 34	35.66	1.30	8. 86	0. 21	5.40	83. 25
478 - 2									
T44M	贾湖	27.97	0. 20	39.00	1.38	8. 22	0. 24	8. 29	85. 30
478 – 3									

表 4 各地绿松石氧化物百分含量比值表

Table 4 Ratios of the content of turquoise in different areas

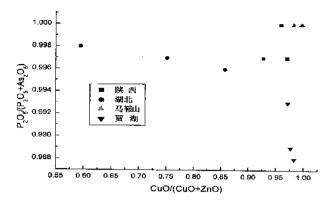
编号	产地	$\mathrm{P_2O_5/Fe_2O_3}$	P_2O_5/ZnO	CuO/(ZnO+CuO)	$P_2O_5/(P_2O_5+A_{S_2}O_5)$
Sh - 1	陕西	7	99	0. 960	1.00
Sh - 2	陕西	8	45	0. 928	0. 997
Sh - 3	陕西	4	108	0. 971	0. 997
H - 7	湖北	16	10	0. 595	0. 998
H - 8	湖北	19	15	0. 752	0. 997
H - 9	湖北	25	28	0. 858	0. 996
M -1	马鞍山	10	232	0. 983	1.000
M -2	马鞍山	9	183	0. 983	1.000
M -3	马鞍山	39	3340	0. 999	1.000
M -4	马鞍山	19	1129	0. 997	1.000
WJT115AM 451 右耳	贾湖	27	177	0. 983	0.988
T44M478 -2	贾湖	24	150	0. 977	0. 989
T44M478 -3	贾湖	20	117	0. 972	0. 993

图 7 是双变量图解,综合反映了绿松石单矿物中砷对磷、锌对铜的类质同象替代情况,可以看出贾湖绿松石因含有较多的砷和较少的锌而与其它三个

产地的绿松石有明显的区别。

任何产地的绿松石都是在某一地质历史时期、由某种地质作用、在特定的地质环境中形成的。因

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



§ 7 $\text{CuO/}(\text{CuO+ZnO}) = \text{P}_2\text{O}_5/(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{As}_2\text{O}_5)$ **§ Fig. 7** CuO/(CuO+ZnO) vs $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{As}_2\text{O}_5)$ diagram of the truquoises

此,上述三方面的差异均不可避免地体现在不同产地的绿松石矿物中。根据以上的分析结果可以看出,贾湖遗址中的绿松石不仅在伴生围岩的种类和矿物组合方面,而且在绿松石矿物的单微量化学组分方面都与陕西、湖北、安徽所产的绿松石存在明显的差异。因此,可以初步认为:(1)贾湖遗址的绿松石不是来源于陕西、湖北、安徽。(2)考虑到新石器

前期人们的活动范围有限, 贾湖遗址的绿松石有可能来自河南本省的淅川县, 今后应重点研究该地区的绿松石。

致谢 在本项目的研究中,中国地质大学(武汉)的亓利剑教授和包得清副教授、陕西省珠宝玉石质检站的吴爱国站长和魏权凤高级工程师、安徽省地质博物馆的胡远超馆长均无偿提供了绿松石样品,对于他们的热情支持与帮助,在此一并致以诚挚的谢意!

参考文献:

- [1] 河南省文物考古研究所编著. 舞阳贾湖[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
 - Institute of Archaeology of Henan Province. Jiahu site in Wuyang M], Beijing Science Press, 1999.
- [2] 毛振伟. X 射线荧光光谱分析在考古中的应用[J]. 光谱实验室. 1999, **8**(1/2); 114-117.
 - MAO Zhen -wei. The application of XRF spectral analysis to archaeology [J] . Spectrum Laboratory, 1999 8(1/2): 114-117.
- [3] 南京大学地质系岩矿教研室编著. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1978.

Teaching and Research Group of Petrology and Mineralogy in Geology Department of Nanjing University. Crystallography and mineralogy[M]. Beijing; Geology Press. 1978.

Preliminary research on turquoise in Jiahu site

FENG Min¹ MAO Zhen -wei¹ PAN Wei - bin² ZHANG Shi - ding¹

(1 United Key Laboratory of Aschaeometry, USTC, Hefa 230026)

(2 Institute of Archaeology of Henan Province, Zhengzhou 450000)

Abstract: The chief aim of the present work is to identify the provenance of the turquoise in Jiahu site (5000 ⁻ 7000 B.C.), which is located in Henan province of China. Because those turquoise samples were processed long ages ago, some of them were not carved and just simply polished and still adhere to the surrounding rock which is very helpful for people to know about the geological environment. According to the geological theory, turquoise formed in different places certainly have differences in many aspects. So the modern samples of main turquoise mines in China have been collected and compared with those in Jiahu site. All the samples have been studied through the X - ray diffraction, petrographical comparison and isomorphic replacement in turquoise minerals. The result indicates that the turquoise in Jiahu site is quite different from all of the three modern mines on two aspects as follows: (1)the mineral assemblage of the surrounding rock; (2)the isomorphic replacement in turquoise mineral. The conclusion of our research is that the provenance of the turquoise in Jiahu site is not located in all of the three modern turquoise mines.

Key words: Turquoise; Provenance; Jiahu site



图 1 贸制遗址的绿松石及其件生间岩 Fig.1 Turquoise and the surrounding rock in Jiahu site



图 2 湖北娜县的綠松石及其伴生围岩 Fig.2 Turquoise and the surrounding rock in Yun county, Hubei Province

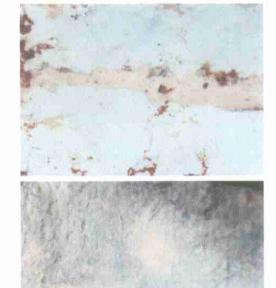


图 4 安徽马鞍山地区的绿松石及其件生压岩 Fig.4 Turquoise and the surrounding rock in Maanshan area, Anhui Province



图 3 陕西安康地区的绿松石及其伴生围岩 Fig.3 Turquoise and the surrounding rock in Ankang area, Shanxi Province

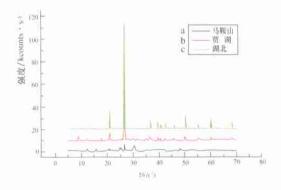


图 5 X-射线衍射图 Fig.5 X-ray diffraction pattern