

河南驻马店闰楼墓地出土绿松石制品 矿源特征探索*

张登毅^{1,2} 李延祥² 郁永彬³ 刘群⁴ 陈建立⁵

(1.北京联合大学应用文理学院,北京市 100191; 2.北京科技大学科技史与文化遗产研究院,北京市 100083;
3.景德镇陶瓷大学古瓷研究中心,江西 景德镇市 333001; 4.驻马店市文物考古管理所,河南 驻马店市 463000;
5.北京大学考古文博学院,北京市 100871)

关键词: 闰楼墓地; 绿松石制品; 拉曼光谱; 电感耦合等离子体发射光谱; 铅锶同位素; 矿源示踪

摘要: 通过对出土于驻马店闰楼墓地 13 件绿松石制品物相结构、化学成分、铅锶同位素组分等的检测得出: 驻马店闰楼出土绿松石制品主要成分为 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 CuO , 除此之外, 还有微量的 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 等元素。铅锶同位素组分表明, 该墓地绿松石制品的矿源特征信号是多元的, 已知的矿源有竹山喇嘛洞、洛南辣子崖和白河白龙洞地区, 除此之外还应有其他矿源。

Keywords: Runlou Cemetery; turquoise artifact; Raman spectroscopy; LA-ICP-AES; Pb and Sr isotope; provenance indication

Abstract: Through detection to the 13 pieces of turquoise products' chemical composition, phase structure, the composition of strontium and lead isotopic unearthened in Zhumadian Runlou cemetery, we concluded that zhumadian leap building excavated in turquoise color is given priority to with blue, shallow blue, plus a small amount of blue and turquoise, its main ingredients for Al_2O_3 , P_2O_5 and CuO , in addition, there are traces of Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO style, CaO , Na_2O elements, etc.. Lead, strontium isotopic composition indicate that the source of the turquoise products in this cemetery characteristic signal is diverse, hole known mines have zhushan lama chilli, south cliff, yunxian county cloud cover and baihe bailong cave temple, there shall also have the other source. DOI:10.16143/j.cnki.1001-9928.2022.04.008

1 前言

驻马店闰楼墓地位于河南省驻马店市正阳县傅寨乡傅寨村境内, 是一处晚商时期的贵族及平民墓地, 出土青铜器、玉器、骨器和石器 etc. [1]。以往学者对该墓地出土青铜器的制作工艺、矿料来源 [2] 及绿松石制品的标量化等问题进行了较深入的讨论 [3]。本文对驻马店闰楼墓地 13 件绿松石制品的物相结构、化学成分及铅锶同位素等进行检测, 在此基础上对绿松石制品的矿源特征进行解读, 探讨晚商绿松石这支特殊的文明载体在

驻马店的留滞及传播, 对解读晚商驻马店地区珍稀矿产资源的开发利用有着较大意义。

2 样品特征和测试方法

本研究样品共 13 件, 其中 7 件来源于 M60, 6 件来源于 M174。(图 1) 根据样品形状、出土背景及背面所黏附介质可知, 样品应为镶嵌在器物表面的绿松石嵌片。

本研究用拉曼光谱仪对样品进行物相检测, 以确定样品是否为绿松石; 用 LA-ICP-AES 对样品化学成分进行检测, 以明确其化学元素构成; 用 TIMS 对样品铅锶同位

* 本研究为国家社科基金项目“古丝路贸易背景下河西走廊先秦‘绿松石之路’的建构与实证研究”(项目编号: 18CKG007) 阶段性成果。

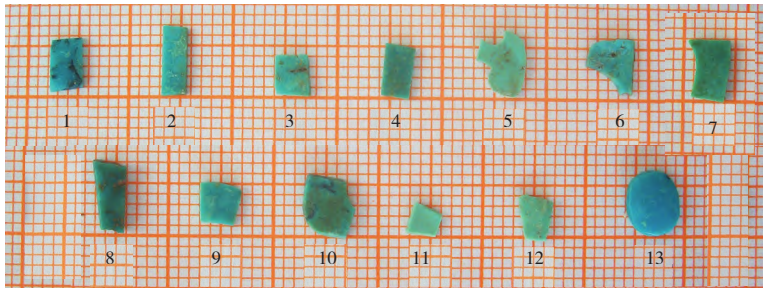


图1 河南驻马店闰楼墓地出土绿松石制品
1~7. 2008ZZRI M60 : 14 8~13. 2008ZZRI M174

素进行检测,以解读样品矿源特征。拉曼光谱检测仪器为法国JY公司生产的Horiba型显微拉曼光谱仪,配备Olympus显微镜,激光器波长为638nm,激光能量约为12.5mw,曝光时间为30s,扫描次数为30次,扫描范围 $4000\sim 100\text{cm}^{-1}$ 。LA-ICP-AES激光器为美国New-Wave公司生产的UP-266MARCO型激光剥蚀系统,ICP-AES为美国Leeman公司产PRODIGY型全谱直读ICP-AES。铅铋同位素检测使用仪器为英国GV公司(原MicroMass公司)制造的IsoProbe热电离质谱仪。

3 分析与讨论

3.1 拉曼光谱检测及物相判断

对所取样品均作拉曼光谱检测,检测结果见图2、3和表1。由表1可知,所取样品拉曼峰位于 3476cm^{-1} 、 1038cm^{-1} 、 813cm^{-1} 、 642cm^{-1} 、 416cm^{-1} 、 231cm^{-1} 处;由图2、3可知,样品强峰位于 1038cm^{-1} 附近。经过与标准谱图对比^[4],所取样品拉曼谱图与绿松石 $[\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 的标准谱图一致。

根据Ray L. Frost^[5](2006)以及陈全莉^[6]等人的研究,绿松石的拉曼峰谱中, $4000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 范围内出现的拉曼谱峰应为羟基单元中的O-H伸缩振动引起; $3300\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 范围内的拉曼峰值应该为绿松石水单元中的O-H伸缩振动引起; $1200\sim 500\text{cm}^{-1}$ 内产生

的拉曼谱峰主要是磷酸根基团振动所致,具体表现为: $1159\sim 976\text{cm}^{-1}$ 范围附近为 $\nu_3(\text{PO}_4)$ 非对称伸缩振动,在 $641\sim 548\text{cm}^{-1}$ 范围为 $\nu_4(\text{PO}_4)$ 非对称弯曲振动, $479\sim 413\text{cm}^{-1}$ 范围为 $\nu_2(\text{PO}_4)$ 对称弯曲振动。

其中前一个拉曼峰值强度较高,为绿松石的拉曼主峰,后两个振动的拉曼谱峰都相对较小且强度低; 330cm^{-1} 、 235cm^{-1} 附近出现的拉曼谱峰应该为绿松石中 $\nu(\text{CuO})$ 振动引起的。

以上检测及分析可知,13件样品均为绿松石。

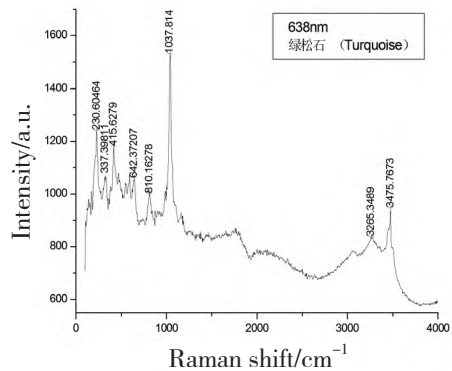


图2 闰楼ZMD-2拉曼图谱

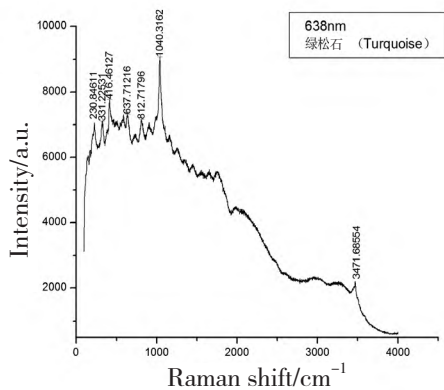


图3 闰楼ZMD-3拉曼图谱

3.2 LA-ICP-AES检测及化学成分分析

绿松石是一种含水的铜铝磷酸盐类矿物，系含铜的地表水溶液与含铝、磷岩石经过长期的淋滤作用形成，化学分子式为 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。其中 P_2O_5 为34.15%， Al_2O_3 为36.8%， CuO 为9.57%， H_2O 为19.48%。绿松石矿物中常发生类质同象替代现象，表现为 Cu^{2+} 常被 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 替代， Al^{3+} 常被 Fe^{3+} 替代，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^[7]。本研究用LA-ICP-AES对绿松石样品的化学成分进行检测，（表2）分析可知：

闰楼绿松石的主要成分为 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 CuO ，其中 Al_2O_3 的含量为31.17%~47.09%， P_2O_5 的含量为44.88%~63.37%， CuO 的含量为3.93%~6.75%，除此之外，还有微量的 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 VO 、 NiO 等元素。绿松石为多晶集合体，里面包含多种杂质矿物，再者绿松石埋藏环境及风化均对绿松石成分有影响，造成测试数据与绿松石理论值主量元素差异较大。

3.3 TIMS检测及Pb、Sr同位素组成

自然界中的铅存在四种稳定的同位素，它们是 ^{208}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{206}Pb 和 ^{204}Pb 。其中 ^{204}Pb 的总量是不随时间变化的，但前三种同位素的总量是随时间不断增加的。铅同位素组成在很大程度上反映了成矿温度差异、矿化阶段以及成矿物质来源^[8]。自然界中铈有四种稳定的同位素，它们是 ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 和 ^{88}Sr 。其中 ^{87}Sr 是放射性同位素 ^{87}Rb （半衰期约470亿年）的衰变产物，因此地球上 ^{87}Sr 的总量是随时间不断增加的。

铅、铈同位素组成可以作为矿石的“指纹”指征矿石矿源，其被广泛地应用在国内外考古领域，用于指征早期青铜器及绿松石制品^[9]等的矿源。

本研究对该遗址绿松石样品进行了铅铈同位素组分检测。检测结果见表3。

由表3可知，驻马店闰楼绿松石制品的 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为37.169~42.487， $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为15.338~16.189， $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为17.121~22.311， $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为0.726~0.896， $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为1.904~2.171。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为0.70869~0.72599。数据较为分散，尤其是ZMD-2、8、10、12。

将驻马店闰楼绿松石制品与五处矿源样品^[10]以 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 作散点图。（图4）由图4可知，驻马店闰楼3、5、11、12号样品大致聚在一起，其聚集范围与竹山喇嘛洞绿松石矿的聚集范围相吻合；6、9、13号样品单独相聚，其大致落在洛南辣子崖绿松石样品的分布范围之内；4、7、10号样品单独相聚，其落在陕西白河白龙洞绿松石矿的分布范围之内。除此之外，1、2、8号样品各自单独相聚，其矿源未知。也就是说，闰楼绿松石制品矿源至少6处，其中已知的矿源有竹山喇嘛洞、洛南辣子崖和白河白龙洞地区，剩下3处为未知矿源。

驻马店闰楼地处汝河和淮河之间的平原

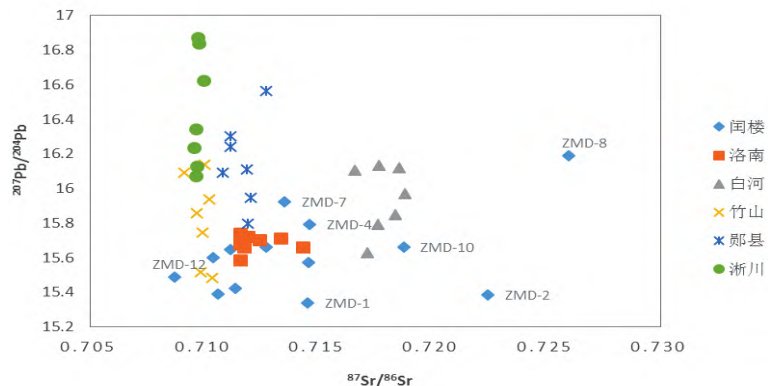


图4 驻马店闰楼与五处矿源绿松石样品铅铈同位素散点图

表1 闰楼样品拉曼特征峰谱值 (单位: cm^{-1})

样品号	$\nu(\text{OH})$ 伸缩振动	$\nu_3(\text{PO}_4)$ 伸缩振动	$\nu(\text{H}_2\text{O})$ 伸缩振动	$\nu_4(\text{PO}_4)$ 弯曲振动	$\nu_2(\text{PO}_4)$ 弯曲振动	$\nu(\text{CuO})$
参考值 (Ray L.Frost)	3800~3400	1066, 1042	900~700	700~500	500~400	330, 235
ZMD-2	3476	1038	810	642	416	337, 231
ZMD-3	3472	1040	813	638	416	331, 231
ZMD-4	3477	1035	814	646	412	224
ZMD-5	3477	1037	816	646	416	228
ZMD-6	3475	1035	813	642	414	228
ZMD-7	3472	1039	815	641	416	231
ZMD-8	3473	1041	812	641	417	231
ZMD-9	3472	1039	815	641	417	231
ZMD-11	3473	1037	809	638	417	228
ZMD-12	3475	1039	816	643	419	230

表2 闰楼绿松石样品化学成分 (wt%)

	Al_2O_3	P_2O_5	CuO	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Sb_2O_3	BaO	SrO	ZnO	B_2O_3	VO	NiO
ZMD-2	47.09	46.12	5.54	0.66	0.13	0.01	0.12	0.05	0.07	0.00	0.01	0.13	0.01	0.05	0.01	0.01	0.00
ZMD-3	40.82	53.82	4.40	0.61	0.07	0.01	0.09	0.03	0.04	0.00	0.00	0.06	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00
ZMD-4	32.13	60.68	4.10	2.71	0.05	0.01	0.12	0.03	0.05	0.01	0.01	0.08	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
ZMD-5	46.16	45.43	6.75	1.20	0.07	0.01	0.11	0.04	0.07	0.03	0.01	0.10	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
ZMD-6	31.17	63.37	3.93	1.07	0.18	0.01	0.06	0.03	0.06	0.01	0.01	0.08	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
ZMD-7	46.50	45.66	6.46	0.96	0.05	0.00	0.04	0.03	0.06	0.07	0.01	0.07	0.00	0.07	0.01	0.01	0.00
ZMD-8	47.08	45.00	6.29	0.91	0.28	0.01	0.09	0.03	0.07	0.00	0.00	0.11	0.01	0.10	0.00	0.00	0.00
ZMD-9	44.38	45.73	6.66	2.89	0.05	0.00	0.06	0.02	0.07	0.01	0.01	0.06	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00
ZMD-11	44.23	44.88	5.67	2.63	1.04	0.01	0.13	0.02	0.09	0.57	0.01	0.03	0.00	0.66	0.01	0.02	0.01
ZMD-12	43.51	48.95	4.07	2.23	0.17	0.06	0.42	0.04	0.03	0.01	0.01	0.26	0.01	0.20	0.00	0.01	0.01
理论成分	36.84	34.12	9.57														

表3 闰楼绿松石样品的铅铋同位素数据

样品号	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
ZMD-1	0.71451	37.169	15.338	17.121	0.896	2.171
ZMD-2	0.72242	38.231	15.384	18.374	0.837	2.081
ZMD-3	0.71133	37.953	15.423	17.952	0.859	2.114
ZMD-4	0.71460	38.909	15.791	18.387	0.859	2.116
ZMD-5	0.71061	37.868	15.389	18.237	0.844	2.077
ZMD-6	0.71114	38.826	15.649	18.986	0.824	2.046
ZMD-7	0.71349	40.500	15.924	20.053	0.794	2.020
ZMD-8	0.72599	42.487	16.189	22.311	0.726	1.904
ZMD-9	0.71458	38.050	15.575	17.779	0.876	2.139
ZMD-10	0.71874	38.983	15.662	19.380	0.808	2.012
ZMD-11	0.71037	37.926	15.599	19.163	0.814	1.979
ZMD-12	0.70869	37.866	15.486	17.589	0.880	2.153
ZMD-13	0.71269	39.208	15.661	19.193	0.816	2.043

地带,是晚商王朝置于南疆的重要军事据点。铅锶同位素数据显示闰楼绿松石大部分来源于其西部的鄂西及陕南地区。铅同位素数据显示绿松石镶嵌的本体青铜器铅同位素与晚商多地高放射性铅现象一致^[11],显示出南部铜矿资源在其铜料来源上的作用。综上我们可推测,地处西部秦岭周边绿松石资源及南部长江流域铜矿资源中心位置的闰楼禽族^[12],在拱卫殷墟安危的同时,还维护着殷墟王朝珍稀矿产资源如绿松石及铜矿的顺利运输。

驻马店闰楼的绿松石样品来源于2个墓葬,其中1~7号样品来源于M60,8~13号样品来源于M174。将铅锶同位素所示踪的样品的矿源特征信息与样品的考古背景相结合讨论。由表4可知,铅锶同位素对驻马店闰楼绿松石制品的矿源示踪结果与其出土背景之间并没有特别对应关系。

4 结语

通过对驻马店闰楼墓地绿松石制品物相结构、化学成分及铅锶同位素组成等的检测,我们可以得出如下结论:

拉曼光谱检测表明:所取样品的拉曼峰位于 3476cm^{-1} 、 1038cm^{-1} 、 813cm^{-1} 、 642cm^{-1} 、 416cm^{-1} 、 231cm^{-1} 处,样品的强峰位于 1038cm^{-1} 附近。经过与标准谱图对比,所取样品的拉曼谱图与绿松石矿的标准谱图一致。

LA-ICP-AES分析结果表明:驻马店绿松石的主要成分为 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 CuO ,其中 Al_2O_3 的含量为 $31.17\%\sim 47.09\%$, P_2O_5 的含量为 $44.88\%\sim 63.37\%$, CuO 的含量为 $3.93\%\sim 6.75\%$,除此之外,还有微量的 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 VO 和 NiO 等元素。

表4 驻马店闰楼绿松石样品矿源特征及考古背景对照表

矿源特征	驻马店闰楼
竹山喇嘛洞	3 (M60)、5 (M60)、11 (M174)、12 (M174)
洛南辣子崖	6 (M60)、9 (M174)、13 (M174)
白河白龙洞	4 (M60)、7 (M60)、10 (M174)
未知矿源1	1 (M60)
未知矿源2	2 (M60)
未知矿源3	8 (M174)

铅锶同位素数据显示:驻马店闰楼绿松石制品矿源至少有6处,有3处未知,剩下3处指向竹山喇嘛洞、洛南辣子崖和白河白龙洞地区。

- [1] 驻马店市文物考古管理所. 河南驻马店闰楼商代墓地发掘报告. 考古学报, 2018, (4).
- [2] 刘群, 肖梦妮. 正阳闰楼墓地出土商代铜器的检测及相关问题研究. 有色金属(冶炼部分), 2016, (5).
- [3] 张登毅, 李延祥. 商周时期绿松石嵌片的标量化研究. 科学技术哲学研究, 2015, (6).
- [4] 在线矿物谱库<http://truff.info/index.php>
- [5] Frost Ray L, Reddy B Jagannadha, Martens Wayne N, et al. Journal of Molecular Structure, 2006.
- [6] 陈全莉. 绿松石的激光拉曼光谱研究. 光谱学与光谱分析, 2009, (2).
- [7] 南京大学地质系岩矿教研室. 结晶学与矿物学. 北京: 地质出版社, 1978: 272.
- [8] 金正耀. 中国铅同位素考古. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2008: 222.
- [9] a. Alyson M. Thibodeau, Joaquin Ruiz, John T. Chesley. Lead and Strontium Isotopes as Tracers of Turquoise. SAS Bulletin, 2007 (Summer): 10-13.
b. Alyson M. Thibodeau. Isotopic evidence for the provenance of turquoise, mineral paints, and metals in the southwestern United States. PH. D dissertations. The University of Arizona, 2012.
- [10] 先怡衡. 陕西洛南辣子崖采矿遗址及周边绿松石矿源特征研究. 北京: 北京科技大学, 2016: 132, 133.
- [11] 同[3].
- [12] 丘山代, 刘文阁. 河南正阳出土“禽”铭铜器初探. 南方文物, 2016, (2).

(责任编辑: 方燕明)