

山西三处先秦遗址出土绿松石制品 产源特征探索*

李延祥(北京科技大学科技史与文化遗产研究院 教授)
张登毅(北京联合大学应用文理学院历史文博系 讲师)
何 弩(中国社会科学院考古研究所 研究员)
郭智勇(山西博物院 研究馆员)
郭银堂(忻州市文物管理处 研究馆员)

绿松石从新石器时代中期就被人们垂青,在人类装饰品历史上有着举足轻重的地位。本文以山西省襄汾陶寺、临汾下靳、定襄中霍三处遗址选取的 22 件绿松石制品为研究对象,通过对其铅锶同位素组成、物相结构等检测分

析,以期解读其背后隐藏的产源特征信号,探索早期山西先民在不同时间、不同地点获取绿松石资源的方式。

一 样品特征和测试方法

襄汾陶寺遗址位于山西临汾市襄汾县城东北,为龙山时期一处大规模的王权所在地^[1]。有学者指出,襄汾陶寺遗址为“尧都平阳”所在,为中国最早的国家社会^[2]。该遗址自发掘以来,出土了诸如镶嵌绿松石骨笄(图一)等大量绿松石器物,器形有绿松石管、绿松石片,使用方法多见镶嵌、单独串饰等。朱乃诚根据陶寺文化中出土较多的绿松石片镶嵌、贴附装饰工艺和绿松石珠状饰件,推测陶寺文化盛行腕部装饰的社会风气^[3]。取自襄汾陶寺遗址的绿松



图一 陶寺遗址 M2023 出土镶嵌绿松石骨笄

(图片摘自古方《中国玉器全集·3》,第 40 页,科学出版社,2005 年)

* 本研究得到国家自然科学基金“陕西省洛南县辣子洞绿松石采矿遗址综合研究”项目(编号:51374030)及山西省留学回国人员科研资助项目“山西科技文化遗产保护与开发”(编号:2014-001)资助;本研究为山西省忻州市文物管理处研究性课题“山西忻州考古出土彩色宝石文物科学分析”及北京联合大学教研项目“中国古代冶金与文物”阶段性成果。

石样品共 8 件 (图三)。其中 TS-1、2、3、4、5、6 六件样品来自 M3168, 该墓级别为中型墓, 年代为陶寺早期。TS-8 来自 M22, 该墓级别为王墓, 年代为陶寺中期。TS-9 出土于 H30, 年代为陶寺中期。

山西临汾下靳墓地位于山西临汾市西南 10 公里处, 东南距陶寺遗址约 25 公里^[4]。该墓地前后两次发掘共清理墓葬 533 座, 其中 6 座墓葬出土绿松石制品 (图二), 这 6 座墓葬的整体面貌与陶寺遗址早期中小型墓基本相同, 年代当与陶寺遗址早期墓葬相当, 属临汾盆地庙底沟二期文化的晚期阶段, 绝对年代距今约 4500 年。取自该遗址的绿松石样品共 7 件 (图四)。其中 XJ-1 来自 M136, XJ-2、3 来自 M28, XJ-4、5、6、7 来自 M30。

定襄中霍墓地位于山西忻州市定襄县西南 9 公里处, 为一处春秋晚期以夫妻异穴合葬墓为主的墓地^[5]。其中被鉴定为女性墓葬的 M2 出土绿松石制品 1098 枚, 其形制可分为两类: 一为柱状、球状的绿松石管、珠, 中间穿孔, 用

以穿系; 二为椭圆形绿松石片饰, 两边穿孔, 中间有凹槽^[6]。取自该墓地的绿松石样品共 7 件 (图五)。其中 ZH-1、2、3、4 为第一种类型, ZH-5、6、7 为第二种类型。

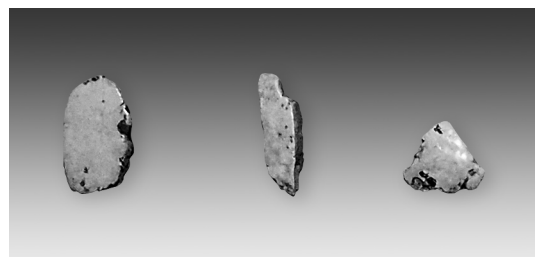
本研究中首先使用拉曼光谱仪对所取样品进行物相检测, 以确定样品是否为绿松石; 然后用 TIMS 对样品的铅、锶同位素比值进行检测, 以解读样品的产源特征。

拉曼光谱检测在中国文化遗产研究院激光拉曼光谱实验室完成, 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 4000~100cm。

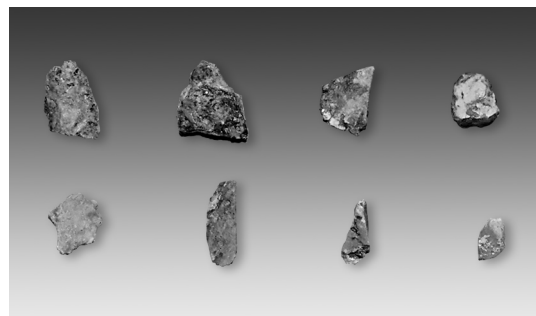
铅、锶同位素检测在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成, 仪器为英国 GV 公司 (原 Micro-Mass 公司) 生产的 Isoprobe 热电离子质谱仪。该设备配置 17 个接收器, 包括 9 个法拉第杯、1 个戴利检测器、1 个电子倍增器和 7 个离子计数器, 可



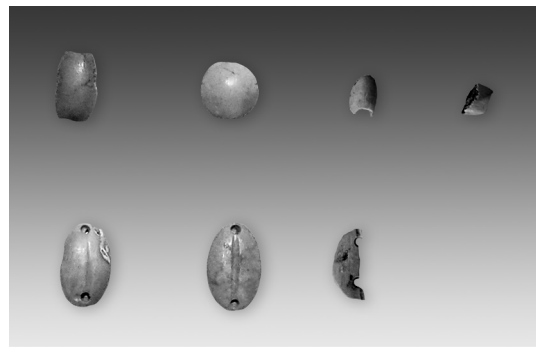
图二 临汾下靳 M136 出土镶嵌绿松石腕饰
(图片由山西省博物院郭智勇提供)



图四 临汾下靳墓地部分绿松石样品
1. 出自 M136 2、3. 出自 M28



图三 襄汾陶寺遗址绿松石样品



图五 定襄中霍墓地绿松石样品
(均出自 M2)

表一 三处遗址所取样品形状及尺寸描述表 单位:um

编号	出土单位	所属文化/年代	形状	长	宽	厚
TS-1	襄汾陶寺 M3168	庙底沟二期	不规则形			3400
TS-2	襄汾陶寺 M3168		近三角形	1420 × 1620	1360	4600
TS-3	襄汾陶寺 M3168		不规则形	1286	9400	2000
TS-4	襄汾陶寺 M3168		近椭圆形	1010	9100	4900
TS-5	襄汾陶寺 M3168		不规则形			4000
TS-6	襄汾陶寺 M3168		长条形	1590	6400	1400
TS-8	襄汾陶寺 M22	陶寺文化	长条状	1280	6600	4120
TS-9	襄汾陶寺 H30		近椭圆形	8500	5900	2100
XJ-1	临汾下靳 M136	庙底沟二期	椭圆形	1180	6700	2200
XJ-2	临汾下靳 M28		长条状	1210	3900	1700
XJ-3	临汾下靳 M28		三角形	7500 × 7200	7500	2400
XJ-4	临汾下靳 M30		碎粒	3400	1800	1380
XJ-5	临汾下靳 M30		碎粒	3500	2800	1400
XJ-6	临汾下靳 M30		碎粒	3140	2200	1500
XJ-7	临汾下靳 M30		碎粒	4000	3700	2360
ZH-1	定襄中霍 M2	春秋晚期	圆柱状	8240	4400 ~ 5200	1580
ZH-2	定襄中霍 M2		球状	7100	5000 ~ 7000	1640
ZH-3	定襄中霍 M2		残	4700	3600	1900
ZH-4	定襄中霍 M2		残	3600	4460	1100
ZH-5	定襄中霍 M2		椭圆形	10200	6200	2660
ZH-6	定襄中霍 M2		椭圆形	10800	6600	2600
ZH-7	定襄中霍 M2		椭圆形	9600	3800(残)	1200

二 检测分析结果

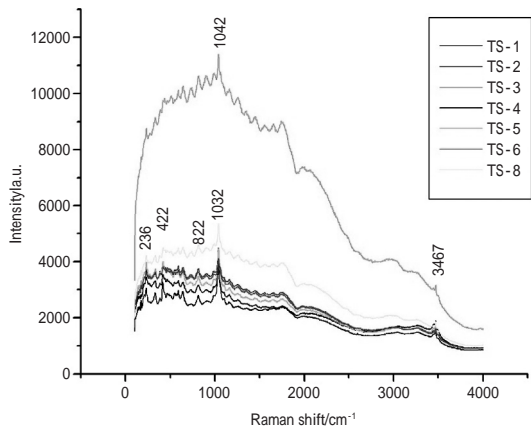
(一) 拉曼光谱检测及物相判断

对所取样品均作了拉曼光谱检测,检测结果见表二和图六、七。由表二可知,所取样品的拉曼峰位于 3437cm^{-1} 、 1038cm^{-1} 、 813cm^{-1} 、 642cm^{-1} 、 415cm^{-1} 、 232cm^{-1} 处;由图六、七可知,样品的强峰位于 1038cm^{-1} 附近。经过与标准谱图(在线矿物谱库 <http://rruff.info/index.php>)对比,所取样品的拉曼谱图与绿松石矿[Turquoise,分子式 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$]的标准谱图一致。

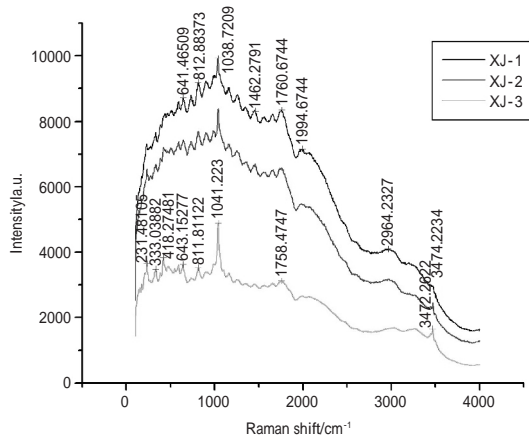
根据 Ray L.Frost^[7](2006)及陈全莉^[8](2009)等学者的研究, $4000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 范围内出现的拉曼谱峰是绿松石中羟基单元中的氢氧根拉伸振动引起的;在 $3300\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 范围内的峰值是绿松石水单元中的氢氧根拉伸振动引起的;

以满足微量—超微量样品的高精度同位素分析测试。

在 $1200\sim 500\text{cm}^{-1}$ 内产生的峰是磷酸根基团振动所致,具体表现为: $1159\sim$



图六 陶寺遗址绿松石制品拉曼图谱



图七 临汾下靳绿松石制品拉曼图谱

表二 所取样品拉曼特征峰谱值

出土单位	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	10661042	900 ~ 700	700 ~ 500	500 ~ 400	330235	
襄汾陶寺	TS-1	3473	1040	813	642	415	230
	TS-2	3474	1040	816	644	417	232
	TS-3	3475	1041	814	643	417	232
	TS-4	3474	1040	811	642	415	230
	TS-5	3474	1041	813	642	417	232
	TS-6	3474	1041	813	643	417	232
	TS-8	3474	1040	817	642	418	232
临汾下靳	XJ-1	3474	1038	812	641	416	229
	XJ-2	3474	1041	811	645	419	232
	XJ-3	3472	1041	811	643	418	232
	XJ-4	3474	1038	811	644	419	228
	XJ-5	3472	1041	812	643	418	231
	XJ-6	3472	1037	818	646	416	
定襄中霍	ZH-1	3475	1035	810	639	415	227
	ZH-6	3474	1035	815	639	417	225

注:临汾下靳 XJ-7, 定襄中霍 ZH-2、3、4、5、7 号样品由于风化较为严重, 仅出现绿松石的拉曼主峰 1035。故其峰值不在此表中列出。

976 cm^{-1} 范围附近为 $\nu_3(\text{PO}_4)$ 非对称伸缩振动, 在 641~548 cm^{-1} 范围为 $\nu_4(\text{PO}_4)$ 非对称弯曲振动, 479~413 cm^{-1} 范围为 $\nu_2(\text{PO}_4)$ 对称弯曲振动。其中前一个峰值强度较高, 为绿松石的主峰, 后两个振动的峰都相对较小且强度低; 330 cm^{-1} 、235 cm^{-1} 附近出现的峰是绿松石中 $\nu(\text{CuO})$ 振动引起的。

由以上检测及分析可知, 所取样品均为绿松石。

(二)TIMS 检测及 Pb 同位素分析

自然界中的铅存在四种稳定同位素, 它们是 ^{208}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{206}Pb 和 ^{204}Pb 。铅同位素的组成在很大程度上反映了矿石成矿温度差异、矿化阶段及成矿物质来源^[9]。因此其可以作为矿石的“指纹”指征矿产产源。铅同位素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^[10]等的产源。

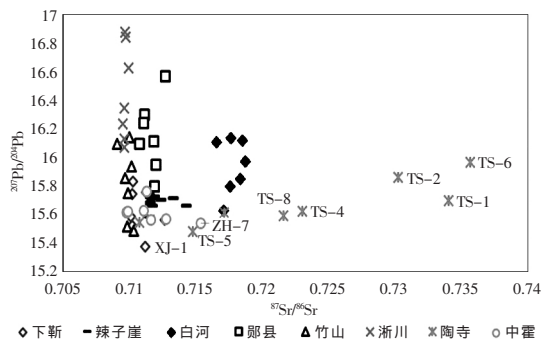
本次将所有样品均作了铅同位素组分检测。检测结果见表三。

(三)TIMS 检测及 Sr 同位素分析

自然界中锶有四种稳定同位素, 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,

表三 三处遗址绿松石铅同位素数据

样品号	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
TS-1	0.85713	2.10123	18.31303	15.69869	38.48287
TS-2	0.75813	1.85664	20.92679	15.85984	38.83543
TS-3	0.83701	2.05645	18.64664	15.60961	38.34738
TS-4	0.83614	2.04915	18.67463	15.62054	38.27737
TS-5	0.85970	2.11215	18.00555	15.47932	38.03050
TS-6	0.70469	1.73123	22.65882	15.96632	39.27755
TS-8	0.86097	2.10925	18.10910	15.59169	38.20085
TS-9	0.84799	2.09120	18.30101	15.54545	38.32636
XJ-1	0.83704	2.04594	18.37153	15.37757	37.58718
XJ-2	0.79732	1.98951	19.51906	15.56532	38.82765
XJ-3	0.83154	2.05061	18.94752	15.75543	38.84908
XJ-4	0.86181	2.11413	18.08400	15.58500	38.23200
XJ-5	0.87913	2.14329	17.65600	15.52200	37.84200
XJ-6	0.75171	1.90192	21.06400	15.83400	40.06200
XJ-7	0.78187	1.95874	20.13900	15.74600	39.44700
ZH-1	0.82388	2.01363	19.11612	15.75956	38.51822
ZH-2	0.79539	1.94187	19.63268	15.61556	38.12411
ZH-3	0.80461	1.96882	19.42433	15.62907	38.24322
ZH-4	0.85731	2.09111	18.15643	15.56612	37.96614
ZH-5	0.82786	2.02319	18.87102	15.62246	38.17943
ZH-6	0.85141	2.09966	18.27965	15.56409	38.38252
ZH-7	0.87691	2.13805	17.71976	15.53735	37.88232



图八 山西三处遗址绿松石制品与五处矿源绿松石样品铅锶同位素散点图

因此地球上 ^{87}Sr 的总量是随时间不断增加的。由于不同的矿物和岩石成矿年代不同以及母岩的铷、锶含量比不同,其锶同位素组成也是不同的。矿物学上一般用 ^{87}Sr 与 ^{86}Sr 的比值作为物质锶同位素组成的度量,对于大多数岩石和矿物, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高于 0.7,有的矿物可达 1.0 以上。因此锶与铅相似,可以用于某些矿物文物的产地溯源。

本次将所有样品均作了锶同位素组分检测,检测结果见表四。

三 讨论

将山西三处遗址绿松石制品与五处绿松石矿源样品^[11]以 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 做散点图(图八)。

由图八可知,临汾下靳 4、5、6、7 号样品,襄汾陶寺 9 号样品及定襄中霍 2、5 号样品落在竹山喇嘛洞矿石样品的分布范围内,临汾下靳 2、3 号样品及定襄中霍 1、3、4、6 号样品落在洛南辣子洞矿石样品的分布范围之内,而落在白河白龙洞的样品只有陶寺 3 号样品。除此之外,这三处遗址剩余的绿松石样品仍指向 4 处未知矿源。其中,襄汾陶寺遗址大多数样品指向 3 处未知矿源,临汾下靳和定襄中霍分别指向 1 处未知矿源(表五)。由此看来,襄汾陶寺的绿松石

表四 三处遗址绿松石锶同位素数据

样品号	遗址	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
TS-1	陶寺	0.73403
TS-2	陶寺	0.73025
TS-3	陶寺	0.71720
TS-4	陶寺	0.72304
TS-5	陶寺	0.71478
TS-6	陶寺	0.73570
TS-8	陶寺	0.72165
TS-9	陶寺	0.71077
XJ-1	下靳	0.71121
XJ-2	下靳	0.71270
XJ-3	下靳	0.71127
XJ-4	下靳	0.71011
XJ-5	下靳	0.71022
XJ-6	下靳	0.71027
XJ-7	下靳	0.71020
ZH-1	中霍	0.71130
ZH-2	中霍	0.70980
ZH-3	中霍	0.71110
ZH-4	中霍	0.71275
ZH-5	中霍	0.70992
ZH-6	中霍	0.71166
ZH-7	中霍	0.71538

矿源指向较为特殊。

在已知的矿源之中,临汾下靳绿松石制品中来源于竹山喇嘛洞的占据多数,来源于洛南辣子洞

表五 山西三处遗址绿松石样品矿源特征及考古背景对照表

产源特征	临汾下靳(7个样品)		襄汾陶寺(8个样品)		定襄中霍(7个样品)	
竹山喇嘛洞	4个样品	4(M30)、5(M30)、6(M30)、7(M30)	1个样品	9(H30)	2个样品	2(M2)、5(M2)
洛南辣子洞	2个样品	2(M28)、3(M28)			4个样品	1(M2)、3(M2)、4(M2)、6(M2)
白河白龙洞			1个样品	3(M3168)		
未知矿源1	1个样品	1(M136)				
未知矿源2			1个样品	5(M3168)	1个样品	7(M2)
未知矿源3			2个样品	4(M3168)、8(M22)		
未知矿源4			3个样品	1(M3168)、2(M3168)、6(M3168)		

的位居其次,不见来源于白河白龙洞的绿松石制品。绿松石制品中,来源于竹山喇嘛洞和洛南辣子洞的绿松石制品各占一半,襄汾陶寺的绝大部分绿松石制品矿源未知。定襄中霍墓地多数绿松石制品来源于洛南辣子洞,少量来源于竹山喇嘛洞。

四 结 语

通过对出土于襄汾陶寺遗址、临汾下靳墓地及定襄中霍墓地的 22 件绿松石样品进行物相及铅、锶同位素组成的检测,可以初步得出如下结论。

第一,铅、锶同位素比值对绿松石制品矿源示踪结果显示:新石器时代晚期的临汾下靳墓地绿松石制品至少有 3 处不同的矿源,目前已知的矿源有竹山喇嘛洞和洛南辣子洞;新石器时代晚期的襄汾陶寺遗址出土绿松石制品矿源较为特殊,极少一部分有可能来源于竹山喇嘛洞和白河白龙洞,绝大部分样品矿源未知;春秋晚期的定襄中霍墓地绿松石制品至少有 3 处不同的矿源,其中可能的两处矿源为竹山喇嘛洞和洛南辣子洞地区。

第二,在已知的矿源中,临汾下靳绿松石制品来源于竹山喇嘛洞的占多数,也有少部分来源于洛南辣子洞,而陶寺遗址绿松石制品则不见来源于洛南辣子洞的矿料,其大部分的矿源未知。到了春秋晚期的定襄中霍墓地,来源于洛南辣子洞和竹山喇嘛洞的占多数,表明这两处矿源在先秦时期的山西地区使用较为频繁。

第三,陶寺出土绿松石制品矿源特征信号特殊且多样化,表明陶寺遗址同一时期可能在不同的矿源获取绿松石,这也说明陶寺遗址可能是一处公元前两千纪前后物资交流的集散地,这一点与陶寺遗址的等级是相符的。陶寺遗址绿松石制品来源的多样化,彰显其在以绿松石制品为代表的早期珍稀矿产资源交流中扮演的独特地位。

第四,在庙底沟二期的晋南,等级较低的下靳遗址绿松石资源有可能来源于与陶寺遗址的交流或者贸易,也有可能为其单独开采或者与陶寺以外的其他遗址相互交流以获取绿松石资源。绿松石资源的获取,下靳遗址并未受到陶寺遗址的控制,由此观之,在社会复杂化的初级阶段,这

两个不同等级的遗址之间既有联系,又相互独立。

第五,本文的初步研究显示,洛南辣子洞、竹山喇嘛洞的绿松石出现在下靳墓地,表明这两处绿松石矿的开采年代可早至庙底沟二期。

第六,3 处遗址出现 4 处未知的矿源,尤其是陶寺遗址的大多数样品矿源未知,预示着除了已知的矿源外,还有多处绿松石矿在新石器时代晚期得到开采。

- [1] 中国社会科学院考古研究所山西队等《陶寺城址发现陶寺文化中期墓葬》,《考古》2003 年第 9 期;山西大学科学技术哲学研究中心等《陶寺中期墓地被盗墓葬抢救性发掘纪要》,《中原文物》2006 年第 5 期。
- [2] 何弩《尧都何在?——陶寺城址发现的考古指证》,《史志学刊》2015 年第 2 期。
- [3] 朱乃诚《中原地区两批距今 4000 年前后的王室玉器及有关问题》,《中华之源与嵩山文明研究》,科学出版社,2015 年。
- [4] 下靳考古队《山西临汾下靳墓地发掘简报》,《文物》1998 年第 12 期;梁星彭等《山西临汾下靳村陶寺文化墓地发掘报告》,《考古学报》1999 年第 4 期。
- [5] 李有成《定襄县中霍村东周墓发掘报告》,《文物》1997 年第 5 期;郭银堂、李培林《定襄中霍村出土的一批青铜器》,《文物》2004 年第 12 期。
- [6] 张登毅、李延祥《山西出土先秦绿松石制品初步研究》,《华夏考古》2015 年第 4 期。
- [7] Frost Ray L, Reddy B Jagannadha, Martens Wayde N, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2006, 788:224.
- [8] 陈全莉《绿松石的激光拉曼光谱研究》,《光谱学与光谱分析》2009 年第 2 期。
- [9] 地质部宜昌地质矿产研究所同位素地质研究室《铅同位素地质研究的基本问题》,第 41~49 页,地质出版社,1979 年;金正耀《中国铅同位素考古》,第 3~17 页,中国科学技术大学出版社,2008 年。
- [10] Alyson M. Thibodeau, Joaquin Ruiz, John T. Chesley. Lead and Strontium Isotopes as Tracers of Turquoise [J]. *SAS Bulletin*, 2007 (Summer): 10-13; Alyson M. Thibodeau. *Isotopic evidence for the provenance of turquoise, mineral paints, and metals in the southwestern United States* [D]. Ph.D. dissertations. The University of Arizona, 2012.
- [11] 先怡衡《陕西洛南辣子洞采矿遗址及周边绿松石产源特征研究》,北京科技大学博士学位论文,2016 年。

(责任编辑:杨冠华)