

· 宝玉石矿物学 ·

Doi: 10. 20086/j. cnki. yskw. 2023. 0206

河南卢氏县拐峪采矿遗址出产绿松石的 Sr、Pb 同位素产地特征探析

艾昊¹, 先怡衡², 王英³, 于春², 梁云², 包伟柯⁴, 陈英⁵, 陈倩¹

(1. 陕西省地质调查实验中心, 陕西 西安 710065; 2. 文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 西北大学, 陕西 西安 710069; 3. 长沙市文物考古研究所, 湖南 长沙 410000; 4. 河南省文物考古研究院, 河南 郑州 450000; 5. 昭通市博物馆, 云南 昭通 657000)

摘要: 河南卢氏县拐峪绿松石采矿遗址位于伊洛盆地西缘, 该遗址的发现为研究中原早期绿松石的来源提供了重要的考古学信息。为判定该古矿产出绿松石的流向, 尝试利用热电离质谱仪(TIMS)检测了拐峪古矿绿松石样品的 Sr、Pb 同位素组成, 并结合秦岭 5 个主要绿松石矿的相关同位素数据, 尝试寻找其产地特征。分析结果显示, 拐峪绿松石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值相对较高, 整体大于 0.719 0, 高于其他产地, 可视为其产地特征之一; 采用 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 联合示踪可得到较好的结果, 在相关图解中拐峪绿松石具有独立的数据聚集区, 可作为判断其产地证据之一; 采用 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 联合示踪, 也得到了较好的判别效果, 拐峪绿松石与其他产地界线清晰, 无明显重叠, 表明 Sr、Pb 同位素组成是判断拐峪绿松石产地的重要证据。

关键词: 卢氏县拐峪; 绿松石; 采矿遗址; Sr-Pb 同位素; 产地特征

中图分类号: P578.92⁺7; K876.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)02-0250-13

Origin characteristics of Sr and Pb isotopes of turquoise from Guaiyu mining site in Lushi County, Henan Province

AI Hao¹, XIAN Yi-heng², WANG Ying³, YU Chun², LIANG Yun², BAO Wei-ke⁴, CHEN Ying⁵ and CHEN Qian¹

(1. Shaanxi Provincial Geological Survey Experiment Center, Xi'an 710065, China; 2. Key Laboratory of Cultural Heritage Research and Conservation, Ministry of Education, Northwest University, Xi'an 710069, China; 3. Changsha Municipal Institute of Cultural and Archaeology, Changsha 410000, China; 4. Henan Provincial Institute of Cultural Heritage and Archaeology, Zhengzhou 450000, China; 5. Zhaotong Museum, Zhaotong 657000, China)

Abstract: The Guaiyu turquoise mining site in Lushi, Henan Province is located in the western margin of the Yiluo Basin. The discovery of the mining site provides important archaeological information for the study of the provenience of turquoise in the early Central Plains. In order to determine the direction of the turquoise from the ancient mine, the Sr and Pb isotopic compositions of Guaiyu turquoise were detected by thermoelectric ionization mass spectrometer (TIMS). Combined with the isotopic data of five major turquoise deposits in Qinling Mountains, the provenience characteristics of turquoise from Guaiyu ancient mining site were explored. The results show that the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of Guaiyu turquoise is relatively high, which is greater than 0.719 0 on the whole, and higher than

收稿日期: 2022-02-12; **接受日期:** 2023-01-09; **编辑:** 郝艳丽

基金项目: 教育部人文社科基金项目(17YJC780007); 国家社会科学基金项目(22BKG009、22&ZD243); 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2022JQ-287, 2022JQ-258)

作者简介: 艾昊(1987-), 男, 工程师, 地球化学专业, E-mail: aihao0454@126.com; 通讯作者: 先怡衡(1983-), 男, 副教授, 考古学专业, E-mail: xianyiheng@sina.com。

that of other turquoise deposit, which can be regarded as one of the characteristics of the Guaiyu turquoise. There is a high degree of overlap among Pb isotopic compositions, however, the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ diagram shows some independent data gathering areas, which can be used to judge the origin of the Guaiyu turquoise. In addition, combination of $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ also obtained a good discrimination result, and the boundary with other regions is clear without obvious overlap. The Sr and Pb isotope composition is an important evidence to judge the origin of the Guaiyu turquoise.

Key words: Guaiyu of Lushi County; turquoise; mining site; Sr and Pb isotopes; origin characteristics

Fund support: Humanities and Social Sciences Fund of the Ministry of Education(17YJC780007); National Social Science Fund of China(22BKG009, 22&ZD243); Natural Science Basis Research Program of Shaanxi Province (2022JQ-287, 2022JQ-258)

绿松石是一种含水的铜铝磷酸盐矿物,其理论化学式为 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,是人类最早使用的宝石品种之一(郝用威等, 2002)。我国最早的绿松石器物发现于距今 9 000~8 600 年前的贾湖文化一期(先怡衡等, 2021),此后一直连续不绝,在我国早期考古学文化遗址中均有出土,如中原地区仰韶文化遗址(巩文, 2014)、二里头文化遗址(叶晓红等, 2014; 任佳等, 2015; 先怡衡等, 2018)、辽宁红山文化遗址(周晓晶, 2014)、襄汾陶寺遗址和宁夏固原店河齐家山文化遗址(李延祥等, 2018)等,因此绿松石的使用是中国玉文化重要的组成之一,详细地研究绿松石器物对于研究我国玉器起源及其发展具有重要意义。

Sr、Pb 同位素技术在文物产源研究中一直发挥着重要的作用,如青铜器、动物遗骸、仿制品、白陶等方面(金正耀, 2003, 2008; 尹若春, 2008; 吴曼琳等, 2017; 鲁晓珂等, 2019; 赵春燕, 2019)。由于在绿松石低温风化过程中 Sr、Pb 同位素组成不会明显分馏,能够保存周围地质环境的 Sr、Pb 同位素特征,且 Sr、Pb 同位素具有宽泛的物理特征,利用多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)和热电离质谱仪(TIMS)能够高精密度和高准确度地测定 Sr、Pb 同位素比值(Alyson *et al.*, 2009),因此绿松石的 Sr、Pb 同位素无论在测试方面,还是在作为绿松石的指纹特征方面均有较高的优势(Alyson *et al.*, 2007, 2009; 李延祥等, 2015, 2018; 先怡衡, 2016; 张登毅, 2016; 先怡衡等, 2018)。

秦岭地区是我国绿松石重要的产区之一,目前已知的绿松石矿床包括湖北郧县和竹山县、陕西洛南辣子崖和白河以及河南淅川(石振荣等, 2008, 2011; 先怡衡, 2016; 先怡衡等, 2016a, 2016b; 李延祥等, 2016; 罗远飞等, 2017; 徐娅芬等, 2018)

和卢氏县拐峪等地,它们可能为中原及其周边地区绿松石文化起源与发展的重要矿料来源,因此其产源判别特征的建立有助于判别矿料的去向,为研究出土绿松石文物的来源提供科学依据。

河南卢氏县拐峪绿松石采矿遗址位于河南省三门峡市卢氏县木桐乡拐峪村,距离二里头文化遗址直线距离约 210 km,是 2015 年发现的一处绿松石采矿遗址,为研究中原早期绿松石的来源提供了重要的考古学信息。为寻找拐峪绿松石的产源特征,本文在岩相学特征观察的基础上,采用热电离质谱仪(TIMS)详细测试了拐峪绿松石采矿遗址中绿松石的 Sr、Pb 同位素组成,并综合分析了秦岭地区已有的绿松石 Sr、Pb 同位素组成数据,尝试明晰拐峪古矿遗址出产绿松石的产源特征。

1 区域地质背景与样品来源

河南卢氏采矿遗址位于卢氏-灵宝地区中部,该区域位于秦岭东西向复杂构造带东段,在大地构造上包括华北地台西南缘及华北和扬子两地块之间的过渡带。区内区域构造作用强烈,岩浆活动频繁,产出多种金属矿产,出露的地层包括太古界太华群,元古界崤山群和蓟县群,古生界雁岭沟群、丹矾窑群、云架山群等(图 1),其中,拐峪绿松石采矿遗址主要赋存在蓟县群中。矿化带呈东西向分布,矿洞群位于洛河支流索峪河左岸的竹园沟的山梁上,本次调查共发现 4 处矿洞,编号为 D1 至 D4(图 2),呈点状分布,绿松石样品则采集于古矿洞中。该采矿遗址采集的遗物包括陶片、绿松石块体、兽骨、碳粒、骨制品以及石锤等(图 3),其中,石锤的岩性包括黄铁绢英岩、细粒闪长岩、花岗闪长岩、辉石闪长岩、红帘石化安山岩、辉石玢岩、闪长玢岩、绿帘阳起矽卡岩、橄

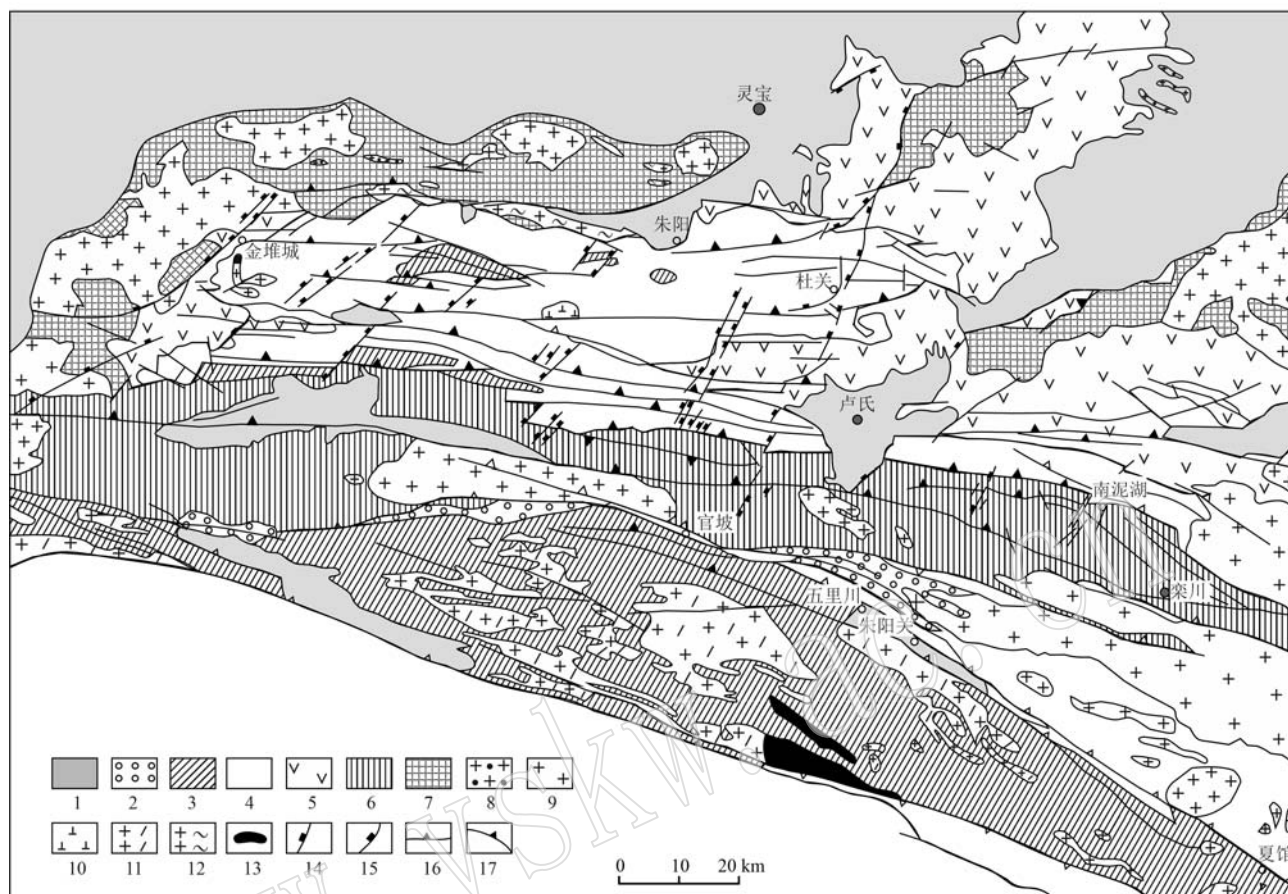


图1 豫西-陕南地区地质构造略图[据张本仁等(1987)略修改]

Fig. 1 Geological sketch map of the Western Henan-Southern Shaanxi district(modified after Zhang Benren *et al.*, 1987)

1—古近纪和新近纪红色砂岩和砾岩; 2—晚三叠世陆相沉积; 3—早古生代海相沉积(北部为寒武系,南部为雁岭沟群变质岩系); 4—元古宙海相碎屑-碳酸盐岩(蓟县群); 5—元古宙流纹-安山岩系(熊耳群); 6—元古宙变质岩系(陶湾群和宽坪群); 7—太古宙变质岩系(太华群); 8—燕山期中酸性小岩体; 9—燕山期花岗岩类; 10—闪长岩类; 11—加里东-海西期花岗岩类; 12—元古宙花岗岩类; 13—基性-超基性岩类; 14—NE向断裂和挤压带; 15—NNE向弧形断裂; 16—EW向构造带主干断裂; 17—NW向弧形断裂

1—Paleogene and Neogene sandstones and conglomerates; 2—Late Triassic continental sediment; 3—Early Palaeozoic marine sediment (the Cambrian System in the northern part, the metamorphic rocks of the Yanlinggou Group in the southern part); 4—Proterozoic shallow-sea clastic-carbonatic rock series (Jixian Group); 5—Proterozoic rhyolite-andesite series (Xionger Group); 6—Proterozoic metamorphic rock series (Taowan Group and Kuanping Group); 7—Archaean metamorphic rock series (Taihua Group); 8—Mesozoic (Early Yanshanian) intermediate and acidic porphyries; 9—Mesozoic (Late Yanshanian) granites; 10—diorites; 11—Caledonian-Hercynian granites; 12—Proterozoic granites; 13—basic-ultrabasic rocks; 14—NE faults and compression zones; 15—NNE arc-shaped faults; 16—EW main faults; 17—NW arc-shaped faults

榄辉绿岩、细碧岩等。

2 样品描述与分析方法

2.1 样品描述

拐峪遗址产出的绿松石样品颜色主要为绿色,少数样品为蓝色、蓝绿色,呈玻璃-土状光泽,呈薄片状、结核状产出(表1、图4),摩氏硬度在5~6之间,利用点测法测量折射率在1.61~1.65之间,剥取样

品中仅绿松石的部分进行静水称重实验,测得绿松石样品的相对密度在2.60~2.73之间。

手标本(图4)及薄片(表2、图5)观察结果显示,绿松石呈薄膜状沿构造微裂隙充填炭质绢云母石英千枚岩,镜下见显微锥晶集合体,呈胶状,具锥晶结构,胶状球粒构造、脉状构造,球粒粒径0.15~1.0 mm,其周围常被铁氧化物污染,呈尘雾状分布于绿松石脉壁边缘或绿松石球粒缝隙。此外,绿松石周围分布有少量的叶绿泥石、斜黝帘石等,其中叶绿



图 2 河南卢氏县拐峪绿松石采矿遗址的采矿矿洞

Fig. 2 Appearance and interior of caves of Guaiyu turquoise mining site in Lushi County, Henan Province



图 3 河南卢氏县拐峪绿松石采矿遗址出土的陶片(a)与石锤(b)

Fig. 3 Pottery plate(a) and stone hammer(b) unearthed from Guaiyu turquoise mining site in Lushi County, Henan Province

表 1 河南卢氏县拐峪绿松石采矿遗址绿松石样品外观特征

Table 1 Appearance characteristics of turquoise samples from Guaiyu turquoise mining site in Lushi, Henan Province

样品号	颜色	光泽	绿松石性状
ZYG-1	绿色	土状光泽	结核状
ZYG-2	蓝色	玻璃光泽	板状
ZYG-3	绿色	土状光泽	薄片状
ZYG-4	绿色	土状光泽	薄片状
ZYG-5	绿色	土状光泽	结核状
ZYG-6	蓝绿色	土状光泽	薄片状
ZYG-7	绿色	土状光泽	薄片状
ZYG-8	绿色	土状光泽	薄片状
ZYG-9	绿色	土状光泽	薄片状
ZYG-10	黄绿色	土状光泽	薄片状
ZYG-11	绿色	土状光泽	掉落的薄片状

泥石为叶片状聚晶,分布于绿松石锥晶组成的球粒之间,具有鲜明的柏灵蓝异常干涉色(图 5b)。斜黝帘石为柱状细晶集合体,具有强烈的柏灵蓝异常干涉色(图 5b)。

围岩具他形-半自形微细粒状变晶结构,千枚状构造、微裂隙构造,主要组成矿物为石英、绢云母和碳质,其中石英具他形微细粒状聚合变晶结构,粒径 0.01 ~ 0.05 mm,沿炭质和绢云母千枚理间隙分布,聚晶周围被定向排列的显微鳞片状绢云母围绕。绢云母为显微细鳞片状变晶集合体,鳞片变晶平行排列,炭质呈泥粉状变晶,形成显微鳞片集合体,沿千枚理断续聚合,形成岩石的千枚理构造。



图4 河南卢氏拐峪绿松石采矿遗址绿松石样品照片

Fig. 4 The turquoise samples from Guaiyu turquoise mining site in Lushi, Henan Province

选取致密程度不同的绿松石样品 ZYG-1、ZYG-2、ZYG-3、ZYG-5、ZYG-6、ZYG-8, 对其抛光面喷碳后进行了扫描电镜测试, 仪器为德国 ZEISS 公司 EVO-MA25 型扫描电子显微镜, 工作加速电压 20.0 kV, 工作距离 5~10 mm, 得到的电子显微照片见图 6。

电子显微镜下, 绿松石为细小的鳞片状、短柱状、板片状微晶集合体, 呈无规则的团块状分布(图 6), 与河南淅川、安徽黟庵山、陕西洛南等矿区的绿

松石结构观察结果(赵虹霞等, 2007; 刘喜锋等, 2018; 李欣桐等, 2019)基本一致。一般认为, 绿松石的致密程度和颜色与绿松石微晶的尺寸、晶型和分布状态有关(罗泽敏等, 2016), 结合手标本观察, 发现 ZYG-2 质地紧密, 呈明亮的蓝色, 色彩饱和度高, 结构相对致密, 而其他样品颜色相对较浅, 这主要与绿松石内部孔隙较多、光线在其中发生多次散射和折射并导致透明度降低有关。

表 2 河南卢氏拐峪绿松石矿遗址样品薄片特征

Table 2 Thin section description of turquoise mineral site samples from Guaiyu of Lushi, Henan Province

样品号	围岩部分	矿化部分
ZYG-1	泥粉状炭质和半定向显微鳞片状绢云母组成岩石千枚理，间隙中有石英集合体分布(图 5a)	雏晶状绿松石聚合体组成胶状球粒，边缘有氧化铁污染，具有柏灵蓝异常干涉色的叶绿泥石及细粒柱状斜黝帘石聚晶(灰白)(图 5b)
ZYG-2	炭质绢云母千枚岩千枚理构造(图 5c)	单偏光镜下可见由雏晶绿松石聚晶组成的胶状绿松石球粒具同心圆环带(图 5d)
ZYG-3	炭质绢云母千枚岩中的紧闭褶皱，千枚理多由炭质和显微鳞片状绢云母组成，千枚理之间出现微晶石英变晶聚合(图 5e)	蓝灰色-灰白色的雏晶状绿松石聚合的胶状球粒充填于炭质千枚岩构造角砾空隙之间(图 5f)
ZYG-7	绢云母石英千枚岩中微细粒变晶石英(灰白)、显微鳞片状绢云母(彩色)定向排列，中间有构造微裂隙(图 5g)	雏晶状绿松石聚合体呈胶状同心圆球粒产出，局部有氧化铁质(褐)污染(图 5h)
ZYG-8	炭质绢云母石英千枚岩中微细粒状石英(灰、白)、显微鳞片状绢云母(彩色)，黑色不透明物为炭质(图 5i)	雏晶状绿松石聚晶呈放射状排列(图 5j)

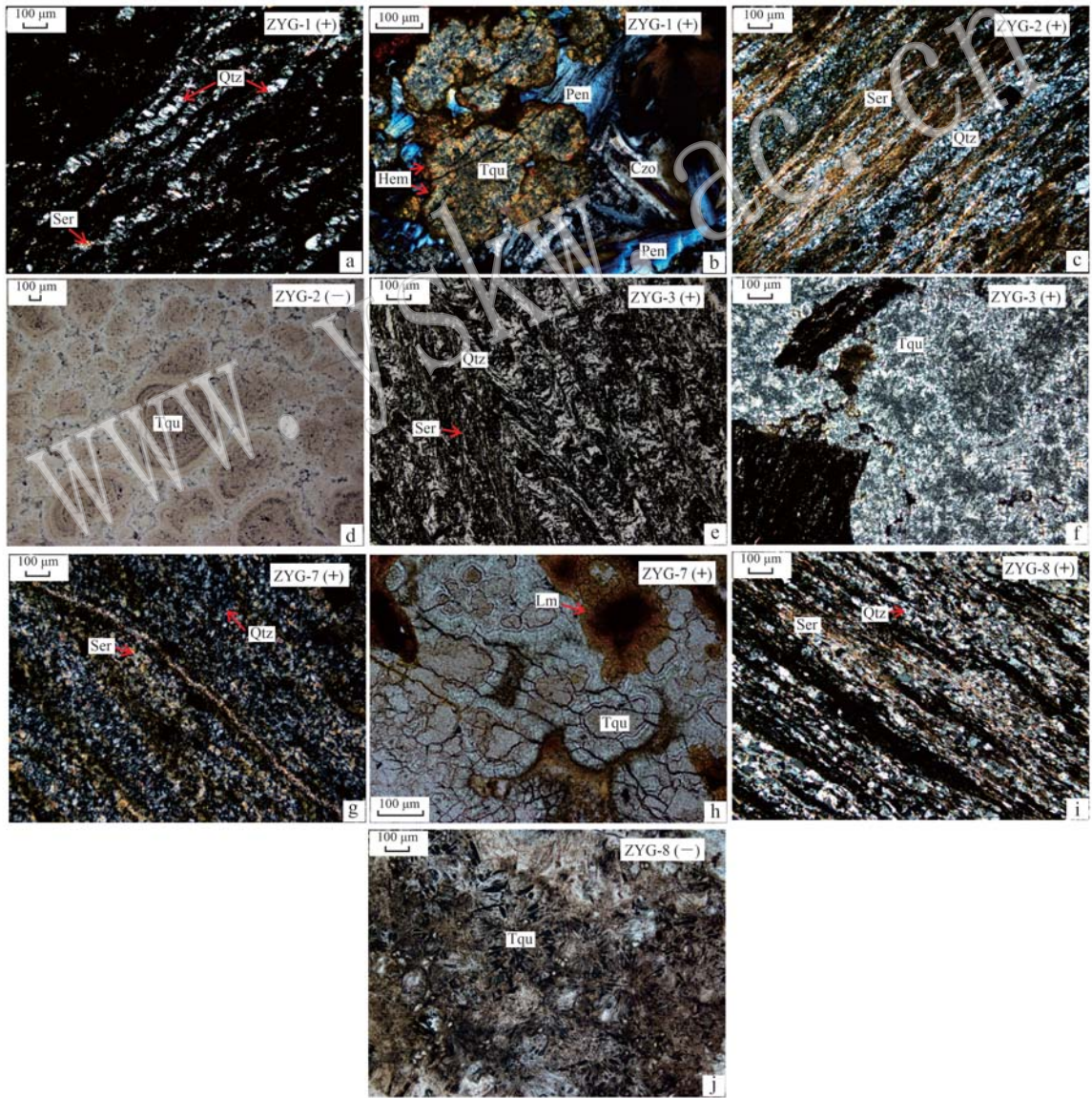


图 5 炭质绢云母石英千枚岩显微照片

Fig. 5 Micrographs of carbonaceous sericite quartz phyllite

Tqu—绿松石；Qtz—石英；Ser—绢云母；Hem—赤铁矿；Lm—褐铁矿；Pen—叶绿泥石；Czo—斜黝帘石
Tqu—turquoise；Qtz—quartz；Ser—sericite；Hem—hematite；Lm—limonite；Pen—pennine；Czo—clinozoisite

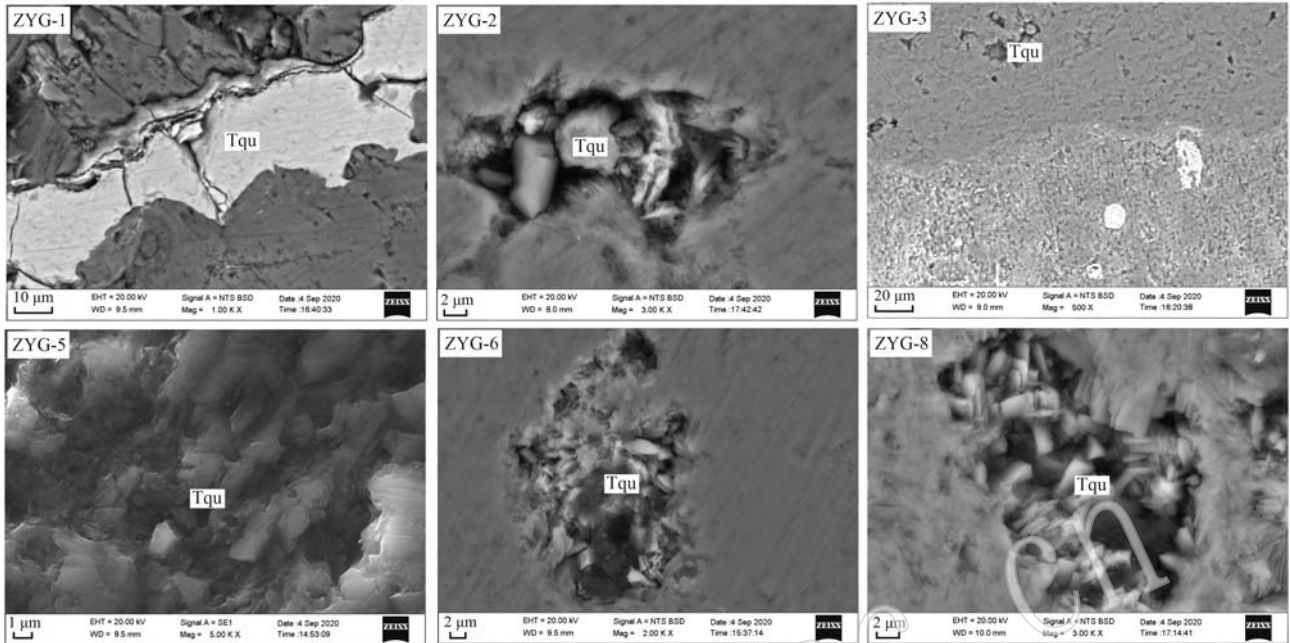


图6 河南卢氏拐峪绿松石扫描电子显微镜照片
Fig. 6 Scanning electron microscope photos of turquoise in Guaiyu, Henan Province

2.2 Sr、Pb 同位素分析方法

绿松石 Sr、Pb 同位素化学分离和测试在北京科荟测试技术有限公司实验室完成,使用仪器为美国赛默飞公司的 Neptune plus 多接收等离子体质谱仪。为避免杂质矿物对测试结果的影响,首先进行显微观察,选择无杂质矿物部位进行测试。本次研究共选择 7 个样品开展了 Sr、Pb 同位素分析,其测定过程全部采用静态方式,⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值采用⁸⁸Sr/⁸⁶Sr = 8.375 209 进行指数归一化校正,Pb 同位素比值采用²⁰³Tl/²⁰⁵Tl = 0.418 922 进行指数归一化校正 (Weiss *et al.*, 2004; Pin *et al.*, 2014)。

3 测试结果与讨论

河南卢氏拐峪绿松石的Sr、Pb同位素分析结果

见表3。为分析拐峪绿松石的产源特征,在本次测试数据的基础上,另外还统计了秦岭地区其他产地绿松石的 Sr、Pb 同位素组成,包括陕西洛南辣子崖采矿遗址、湖北郧县鲍峡云盖寺矿点和竹山麻家渡喇嘛山矿点、陕西白河冷水白龙洞矿点和河南淅川大石桥刘家坪矿点,具体数据一并列于表4。

3.1 Sr 同位素组成及示踪

拐峪绿松石的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值在 0.712 0~0.726 0 之间,变异系数为 0.49%(表3)。其他产地绿松石的该变异系数均小于 0.50%,在 0.01%~0.26% 之间,保持了较好的一致性和稳定性。

先怡衡等(2018)以 0.710 5 和 0.716 5 为界,将 Sr 同位素组成划分 3 个数据聚集区,拐峪绿松石⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值整体大于 0.719 0(除 1 个离散数据为 0.712 0 外),且明显高于其他产地绿松石的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr

表3 卢氏拐峪采矿遗址绿松石 Sr、Pb 同位素组成测试结果
Table 3 Isotopic compositions of Sr and Pb of turquoise in Guaiyu site

样品编号	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ
ZYG-2	0.719 2	0.000 005	38.414 3	0.000 9	15.908 9	0.000 4	22.356 6	0.000 5
ZYG-3	0.725 7	0.000 006	38.521 9	0.000 7	16.098 8	0.000 3	24.774 6	0.000 5
ZYG-4	0.725 0	0.000 004	38.406 7	0.000 6	16.057 8	0.000 3	24.293 6	0.000 4
ZYG-5	0.712 0	0.000 005	38.387 6	0.001 5	15.847 4	0.000 7	21.711 0	0.000 9
ZYG-6	0.722 5	0.000 005	38.281 1	0.000 7	15.949 8	0.000 3	22.745 4	0.000 4
ZYG-7	0.726 0	0.000 003	38.477 7	0.000 6	16.088 2	0.000 3	24.474 7	0.000 4
ZYG-8	0.721 7	0.000 006	38.621 7	0.000 9	16.082 7	0.000 4	24.607 2	0.000 5

表 4 绿松石 Sr、Pb 同位素数据统计结果
Table 4 Statistics of Sr and Pb isotope data in turquoise

	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁸ Pb
卢氏拐峪							
样品数	7	7	7	7	7	7	7
最小值	0.712 0	0.649 8	1.554 9	21.711 0	15.847 4	38.281 1	0.412 8
最大值	0.726 0	0.729 9	1.768 1	24.774 6	16.098 8	38.621 7	0.418 1
平均值	0.721 7	0.680 6	1.635 3	23.566 2	16.004 8	38.444 4	0.416 3
变异系数	0.49%	3.27%	8.62%	125.68%	10.14%	10.86%	0.21%
辣子崖							
样品数	13	14	14	14	14	14	14
最小值	0.711 5	0.805 0	2.017 0	18.334 0	15.602 0	38.424 0	0.398 0
最大值	0.714 3	0.851 0	2.096 0	19.580 0	15.790 0	39.698 0	0.406 0
平均值	0.712 2	0.816 0	2.040 9	19.250 8	15.703 9	39.283 7	0.399 7
变异系数	0.10%	1.45%	2.35%	36.94%	5.32%	35.41%	0.26%
郧县							
样品数	9	9	9	9	9	9	9
最小值	0.710 7	0.503 0	1.173 0	20.089 0	15.563 0	37.814 0	0.410 0
最大值	0.712 7	0.785 0	1.915 0	32.915 0	16.566 0	39.188 0	0.429 0
平均值	0.711 7	0.642 7	1.543 0	25.464 0	16.042 8	38.445 3	0.417 1
变异系数	0.08%	9.10%	23.87%	403.50%	30.89%	45.65%	0.63%
竹山							
样品数	8	11	11	11	11	11	11
最小值	0.709 1	0.495 0	1.182 0	19.814 0	15.485 0	37.733 0	0.411 0
最大值	0.710 4	0.783 0	1.906 0	34.774 0	17.221 0	41.133 0	0.421 0
平均值	0.709 9	0.650 3	1.567 6	24.960 7	15.973 8	38.493 3	0.415 0
变异系数	0.04%	7.56%	19.01%	389.41%	46.54%	94.97%	0.35%
白河							
样品数	9	10	10	10	10	10	10
最小值	0.710 0	0.620 0	1.514 0	19.617 0	15.629 0	38.786 0	0.400 0
最大值	0.718 4	0.805 0	2.004 0	26.040 0	16.134 0	39.616 0	0.415 0
平均值	0.716 7	0.731 3	1.806 5	21.916 3	15.889 1	39.215 7	0.405 3
变异系数	0.26%	6.61%	18.02%	231.63%	18.01%	33.28%	0.52%
淅川							
样品数	9	10	10	10	10	10	10
最小值	0.709 6	0.429 0	0.998 0	19.637 0	15.599 0	37.670 0	0.409 0
最大值	0.710 0	0.794 0	1.942 0	38.695 0	16.874 0	40.310 0	0.432 0
平均值	0.709 8	0.597 7	1.424 3	28.211 4	16.299 1	38.735 5	0.420 9
变异系数	0.01%	10.67%	27.66%	588.35%	44.62%	77.81%	0.68%

辣子崖、郧县、竹山、白河、淅川数据引自先怡衡等(2016a, 2018, 2021); 拐峪绿松石数据²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 值、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 值和²⁰⁷Pb/²⁰⁸Pb 值均为计算结果,非实测数据。

值,因此,绿松石的 Sr 同位素组成散点图可进一步以 0.719 0 为界,划分出第Ⅳ个数据聚集区(图 7),即拐峪绿松石 Sr 同位素组成聚集区。该特征可作为拐峪绿松石的产地特征之一。

3.2 Pb 同位素组成及示踪

根据 Pb 同位素比值箱式图(图 8),拐峪绿松石 Pb 同位素组成与其他产地绿松石的铅同位素数据重叠度较高,各产地的界线不清,因此单纯使用某种铅同位素组成,无法建立绿松石的产地判别体系。

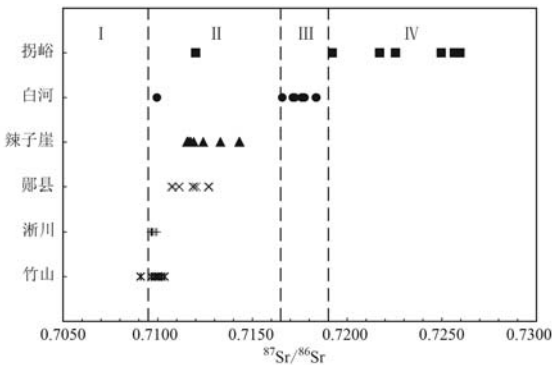


图 7 绿松石 Sr 同位素组成散点图
Fig. 7 Scatter plot of Sr isotopic composition of turquoise

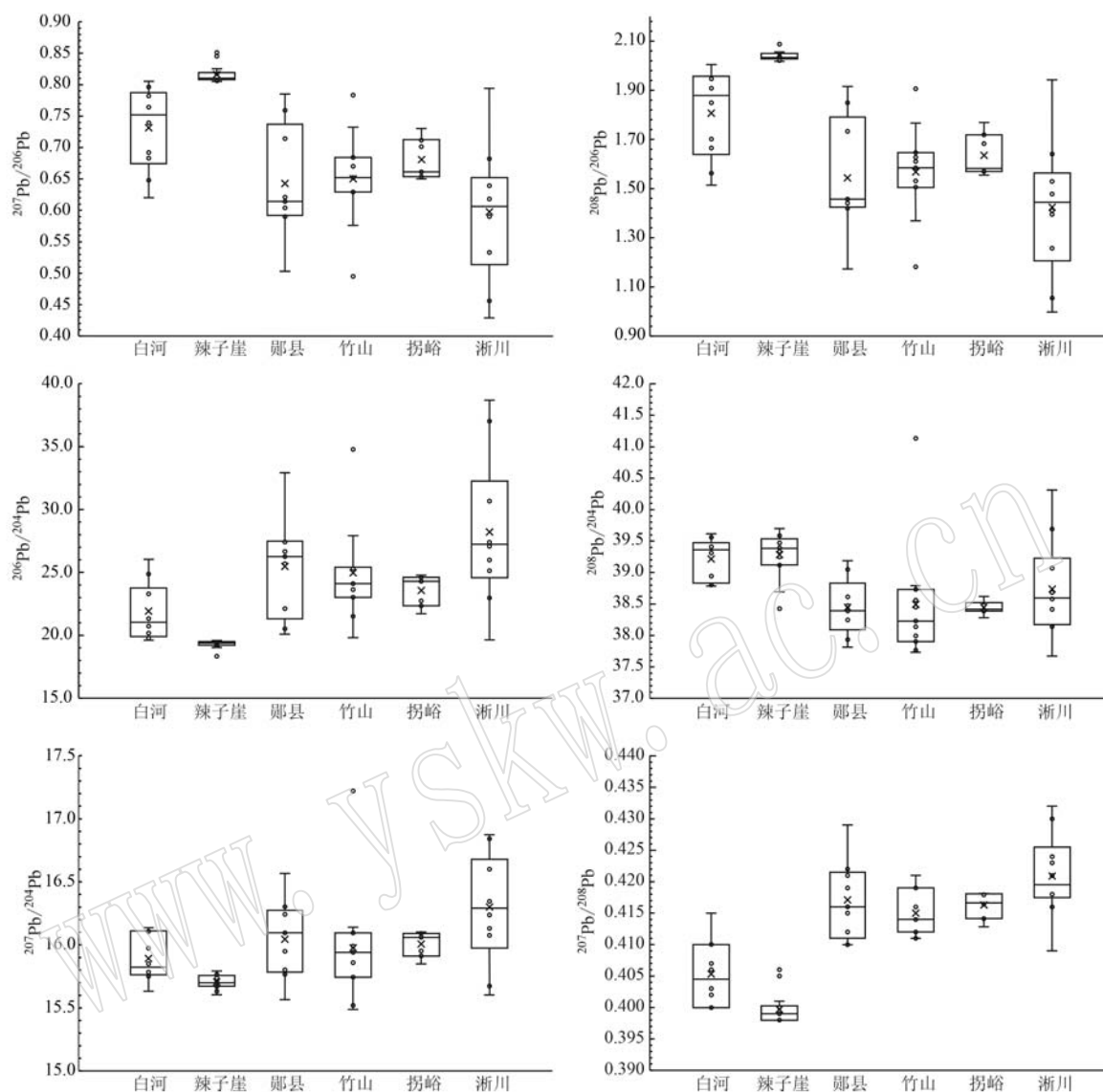


图8 绿松石铅同位素组成箱式图

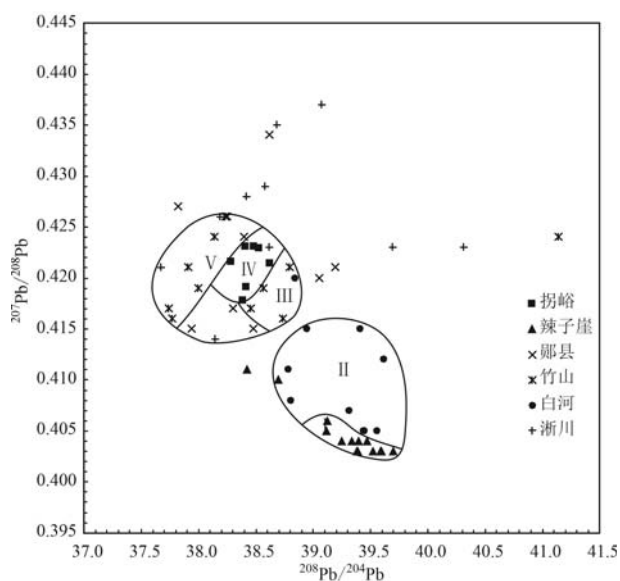
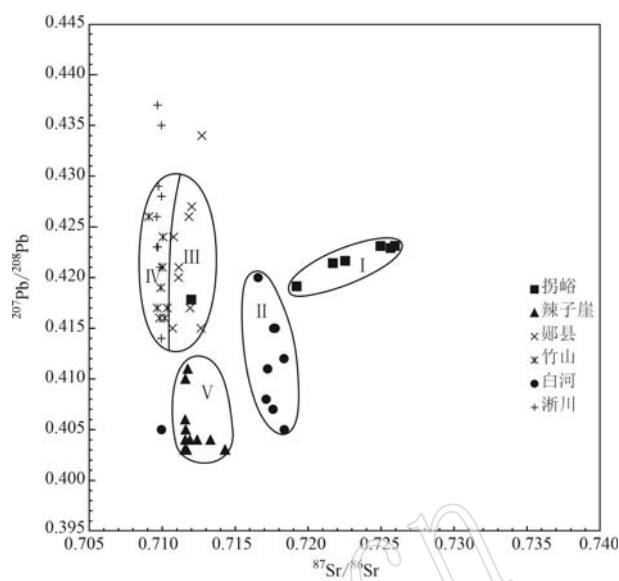
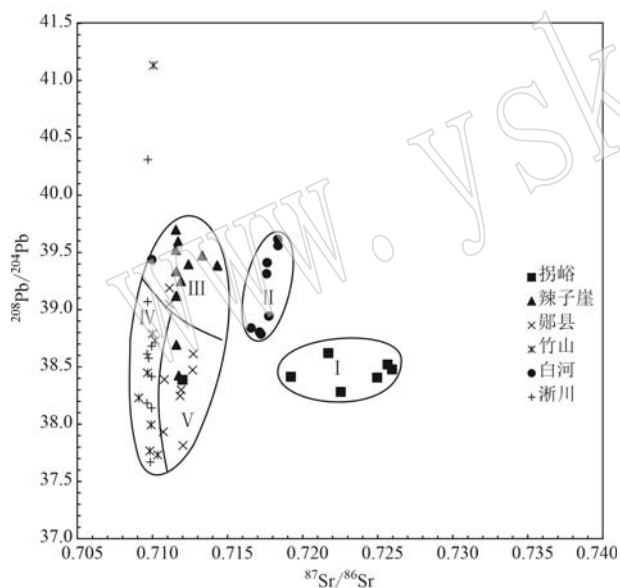
Fig. 8 Box diagrams of Pb isotopic composition of turquoise

根据各产地绿松石 Pb 同位素组成特点,选择 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 数据对进行联合示踪,得到了相对较好的区分效果,不同产地的数据可分为5个数据聚集区(图9),卢氏拐峪绿松石 Pb 同位素组成位于Ⅳ聚集区中,且与其他产地界线相对清晰,该特征可作为卢氏拐峪绿松石的产地特征之一。

辣子崖和白河绿松石具有独立的数据集中区,分别位于Ⅰ号和Ⅱ号数据聚集区内,产地特征清晰;竹山绿松石铅同位素组成可分为两组,分别位于Ⅲ号和Ⅴ号数据集中区内;淅川和郧县绿松石铅同位素组成离散程度过高,无明显的产地特征(图9)。

3.3 Sr-Pb 同位素联合示踪

利用 Sr-Pb 同位素联合示踪得到了相对较好的结果,在 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 图解中,可划分5个数据聚集区,其中卢氏拐峪绿松石数据分布在Ⅰ号数据聚集区内(除1个离散数据点外),且与其他产地数据界线清晰,无明显重叠(图10),可作为卢氏拐峪绿松石的产地特征之一。白河、辣子崖以及郧县绿松石数据同样具有自己独立的数据聚集区,分别位于Ⅱ号、Ⅲ号和Ⅴ号数据聚集区内。竹山与淅川绿松石数据重叠度较高,均位于Ⅳ号数据聚集区内(图10)。

图 9 绿松石 $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解Fig. 9 $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram of turquoise图 11 绿松石 $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 图解Fig. 11 $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diagram of turquoise图 10 绿松石 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 图解Fig. 10 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diagram of turquoise

3.4 拐峪 Sr、Pb 同位素产地特征成因初探

一般认为绿松石的成矿过程与风化淋滤作用和/或热液蚀变作用有关,寄主岩石为绿松石的形成提供了成矿物质,其中 Cu 主要来源于含铜矿物(如黄铜矿),P 来源于磷灰石,Al 可能来源于钾长石、高岭石、绢云母等含 Al 矿物(郭倩等, 2014; 雷天婷等, 2022),因此,绿松石的化学组成及同位素组成受围岩影响明显。秦岭东段绿松石矿床中,绿松石矿体多呈细脉状、透镜状、团块状等,并且多赋存在寒武系地层中,其岩性多为炭硅质斑岩、硅质岩、千枚岩、片岩等,如河南浙川绿松石矿床、湖北竹山喇叭山矿床、白河月儿潭绿松石矿床等(涂怀奎, 1996, 1997; 石振荣, 2008; 石振荣等, 2008, 2011; 罗远飞等, 2017; 李欣桐等, 2019)。但卢氏拐峪绿松石采矿遗址的含矿地层与其他矿床不同,其矿体主要赋存于蓟县系,并且区域内构造活动明显,岩浆活动频繁(张本仁等, 1987),因此,卢氏拐峪独特的成矿地质背景,造就了其独特的 Sr、Pb 同位素组成,与其他矿床具有明显的区别。

4 结论

利用 TIMS 对河南卢氏拐峪绿松石采矿遗址的绿松石进行了 Sr、Pb 同位素的测定,同时统计了陕西洛南河口古矿、陕西白河、湖北郧县、湖北竹山和河南浙川 5 个产地绿松石的 Sr、Pb 同位素数据,发

$^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 图解中同样可划分 5 个数据聚集区(图 11),其中卢氏拐峪绿松石数据位于 I 号数据集中区内(除 1 个离散数据点外),且与其他产地的绿松石数据界线清晰,无明显重叠,可作为卢氏拐峪绿松石的产地特征之一;白河、郧县和辣子崖绿松石同样具有自己独立的数据集中区,分别位于 II 号、III 号和 V 号数据聚集区内,产地特征明显;竹山和浙川绿松石数据重叠度较高,位于 IV 号数据聚集区内(图 11)。

现卢氏拐峪绿松石的 Sr、Pb 同位素组成具有明晰的产源特征,可为后续开展中原地区绿松石文物产源提供科学支持。

(1) 卢氏拐峪绿松石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值高于其他产地,且整体 $>0.719\,0$,明显高于其他产地绿松石,分布在第Ⅳ个数据聚集区内;

(2) 在 $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解中具有独立的数据集中区,即Ⅳ号数据聚集区;

(3) 利用 Sr、Pb 同位素联合示踪法可获得更为准确的判别结果,卢氏拐峪绿松石分别位于 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 图解的Ⅰ号数据聚集区内,不仅具有独立的数据集中区,且与其他产地之间的界线清晰。

(4) 河南卢氏拐峪绿松石独特的 Sr、Pb 同位素组成主要与矿体赋存地层与秦岭东段其他绿松石矿床不同以及独特的成矿地质背景有关。

(5) 秦岭地区绿松石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值变异系数较小,具有良好的一致性和稳定性,利用 Sr 同位素组成可初步判断秦岭地区绿松石的产地; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 图解和 Sr、Pb 同位素联合示踪可作为判断秦岭地区绿松石产源的基础,卢氏拐峪、白河、郧县和辣子崖绿松石产地特征明显,竹山和淅川绿松石数据重叠较高,需结合其他证据进一步判别。

References

- Alyson M T, Joaquin R, John T C, *et al.* 2007. Lead and strontium isotopes as tracers of turquoise[J]. *Soc. Archaeol Sci. Bull.*, 30: 10~14.
- Alyson M T, Joaquin R, John T C, *et al.* 2009. Tracing Curquoise from Site to Source Using Radiogenic Isotopes[M]. Society of American Archaeology, Atlanta, Georgia.
- Gong Wen. 2014. On the pendant of Yangshao Culture[J]. *Cultural Relics of Central China*, 5: 24~32(in Chinese with English abstract).
- Guo Qian and Xu Zhi. 2014. Progress in the study of color emerging mechanism of turquoise[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(S1): 136~140(in Chinese with English abstract).
- Hao Yongwei and Hao Feizhou. 2002. Turquoise culture in the Neolithic Age of China[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(S1): 147~150(in Chinese with English abstract).
- Jin Zhengyao. 2003. Achievements in applying Pb-isotope analysis to ancient Chinese bronzes[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 24(6): 548~551(in Chinese with English abstract).
- Jin Zhengyao. 2008. Lead Isotope Archaeology in China[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press(in Chinese).
- Lei Tianting, Wang Zaicong and Li Yan. 2022. Copper isotopic variation of turquoise in low-temperature growth process and its significance for origin traceability[J]. *Editorial Committee of Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 47(4): 1 371~1 382(in Chinese with English abstract).
- Li Xintong, Xian Yiheng, Fan Jingyi, *et al.* 2019. Application of EMPA-XRD-SEM to study the mineralogical characteristics of turquoise from Xichuan, Henan Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 38(4): 373~381(in Chinese with English abstract).
- Li Yanxiang and Xian Yiheng. 2015. Provenance studies of ancient turquoise in America[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 27(2): 102~109(in Chinese with English abstract).
- Li Yanxiang, Xian Yiheng, Chen Kunlong, *et al.* 2016. Investigation report of turquoise mine site in Luonan Estuary, Shaanxi Province [J]. *Archaeology and Cultural Relics*, 3: 11~17, 55(in Chinese with English abstract).
- Li Yanxiang, Zhang Dengyi, He Nu, *et al.* 2018. Exploration on origin characteristics of turquoise products unearthed from three pre-Qin sites in Shanxi[J]. *Cultural Relics*, 2: 86~91(in Chinese with English abstract).
- Liu Xifeng, Lin Chenlu, Li Dandan, *et al.* 2018. Study on mineralogy and spectroscopy of turquoises from Hami, Xinjiang[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 38(4): 1 231~1 239(in Chinese with English abstract).
- Lu Xiaoke, Xu Changsong and Li Weidong. 2019. A study on raw material sources of white pottery based on analysis of strontium isotopes and trace elements[J]. *Huaxia Archaeology*, 6: 34~40(in Chinese with English abstract).
- Luo Yuanfei, Yu Xiaoyan, Zhou Yuegang, *et al.* 2017. A study of texture and structure of turquoise from Luonan, Shaanxi Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 36(1): 115~123(in Chinese with English abstract).
- Luo Zemin, Shen Xitian, Zhu Qinwen, *et al.* 2016. How structure compactness impacts the quantitative colour research of turquoise[J]. *Journal of Gem and Gemmology*, 18(2): 1~8(in Chinese with English abstract).
- Pin C, Gannoun A and Dupont A. 2014. Rapid, simultaneous separation of Sr, Pb, and Nd by extraction chromatography prior to isotope ratios determination by TIMS and MC-ICP-MS[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 29: 1 858~1 870.
- Ren Jia, Ye Xiaohong, Wang Yan, *et al.* 2015. Source constraints on tur-

- quoise of the Erlitou Site by infrared spectra[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 35(10): 2 767~2 772(in Chinese with English abstract).
- Shi Zhenrong. 2008. Diagenetic origin of aliphosphate-sulfate minerals in Cambrian Period carbon-silicon slate, Zhushan, Hubei[J]. *Jiangsu Geology*, 32(2): 109~112(in Chinese with English abstract).
- Shi Zhenrong and Cai Keqin. 2008. A study of turquoise and secondary woodhouseite from Yuertan, Baihe County, Shaanxi Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(2): 164~170(in Chinese with English abstract).
- Shi Zhenrong and Cai Keqin. 2011. A study of the origin of turquoise deposit in Zhushan County, Hubei Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(Z1): 187~194(in Chinese with English abstract).
- Tu Huaikui. 1996. Geological characteristics of turquoise ore in the areas adjacent to Shaanxi and Hubei provinces[J]. *Geology of Shaanxi*, 14(2): 59~64(in Chinese with English abstract).
- Tu Huaikui. 1997. Study on prospecting targets of turquois and uranium mineralization[J]. *Acta Geologica Gansu*, (1): 75~80(in Chinese with English abstract).
- Weiss D J, Kober B, Dolgoplova A, *et al.* 2004. Accurate and precise Pb isotope ratio measurements in environmental samples by MC-ICP-MS[J]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 232: 205~215.
- Wu Manlin and Yang Xiaoming. 2017. Application of strontium isotope tracing method in archaeological textile research[J]. *Journal of Silk*, 54(5): 51~54(in Chinese with English abstract).
- Xian Yiheng. 2016. The Studies on the Geographical Origin Characteristics of Turquoise from the Laziya Mine Sites in Luonan, Shannxi Province and the Surrounding Mine Areas[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing(in Chinese with English abstract).
- Xian Yiheng, Fan Jingyi, Li Xintong, *et al.* 2018. Research on the source characteristics of Luonan turquoise by using strontium isotopic method[J]. *Northwestern Geology*, 51(2): 108~115(in Chinese with English abstract).
- Xian Yiheng, Li Yanxiang and Tan Yuchen. 2016a. Application of LA-ICP-AES to distinguish the different turquoise mines[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 36(10): 3 313~3 319(in Chinese with English abstract).
- Xian Yiheng, Li Yanxiang and Yang Qihuang. 2016b. Principal component and portable X-ray fluorescence spectrometry analyses of the provenance of turquoise mines[J]. *Archaeology and Cultural Relics*, 3: 112~119(in Chinese with English abstract).
- Xian Yiheng, Liang Yun, Fan Jingyi, *et al.* 2021. Study on origin characteristics of turquoise from Hekou mining site in Luonan[J]. *Quaternary Sciences*, 41(1): 284~291(in Chinese with English abstract).
- Xu Yafen and Di Jingru. 2018. Gemological identification of natural turquoise and treatment turquoise in Hubei[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 37(4): 646~654(in Chinese with English abstract).
- Ye Xiaohong, Ren Jia and Xu Hong. 2014. A preliminary study on geological provenance of turquoise artifacts from erlitou site[J]. *Quaternary Sciences*, 34(1): 212~223(in Chinese with English abstract).
- Yin Ruochun. 2008. Prehistoric Human Migration in Jiahu Relics: Evidence from Strontium Isotope Analysis[D]. Hefei: University of Science and Technology of China(in Chinese with English abstract).
- Zhang Benren, Li Zejiu, Luo Tingchuan, *et al.* 1987. Regional Geochemical Study of Lushi-Lingbao District, Western Henan[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Zhang Dengyi. 2016. Determining the Provenance of pre-Qin Turquoise artifacts in Central China[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing(in Chinese with English abstract).
- Zhao Chunyan. 2019. Research on the ancient people migration activities with the strontium isotope analysis technology[J]. *Northern Cultural Relics*, 3: 43~49(in Chinese with English abstract).
- Zhao Hongxia, Fu Xiufeng, Gan Fuxi, *et al.* 2007. Study on mineralogical characteristics of turquoise samples from different provenances by nondistrective analysis[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 26(2): 141~144(in Chinese with English abstract).
- Zhou Xiaojing. 2014. The Study of Jade of Hongshan Culture[D]. Changchun: Jilin Universtiy(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 巩 文. 2014. 仰韶文化坠饰述论[J]. *中原文物*, 5: 24~32.
- 郭 倩, 徐 志. 2014. 我国绿松石致色机理研究进展[J]. *岩石矿物学杂志*, 33(S1): 136~140.
- 郝用威, 郝飞舟. 2002. 中国新石器时代绿松石文化[J]. *岩石矿物学杂志*, 21(S1): 147~150.
- 金正耀. 2003. 铅同位素示踪方法应用于考古研究的进展[J]. *地球学报*, 24(6): 548~551.
- 金正耀. 2008. 中国铅同位素考古[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社.
- 雷天婷, 汪在聪, 李 妍. 2022. 绿松石低温生长过程中 Cu 同位素特征及其对产地溯源的意义[J]. *地球科学*, 47(4): 1 371~1 382.
- 李欣桐, 先怡衡, 樊静怡, 等. 2019. 应用扫描电镜-X 射线衍射-电子探针技术研究河南淅川绿松石矿物学特征[J]. *岩矿测试*, 38(4): 373~381.

- 李延祥,先怡衡. 2015. 美国古代绿松石示踪研究[J]. 文物保护与考古科学, 27(2): 102~109.
- 李延祥,先怡衡,陈坤龙,等. 2016. 陕西洛南河口绿松石矿遗址调查报告[J]. 考古与文物, 3: 11~17, 55.
- 李延祥,张登毅,何 弩,等. 2018. 山西三处先秦遗址出土绿松石制品产源特征探索[J]. 文物, 2: 86~91.
- 刘喜锋,林晨露,李丹丹,等. 2018. 新疆哈密绿松石的矿物学和光谱学特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 38(4): 1 231~1 239.
- 鲁晓珂,徐嫦松,李伟东. 2019. 基于锆同位素和微量元素分析的白陶原料来源研究[J]. 华夏考古, 6: 34~40.
- 罗远飞,余晓艳,周越刚,等. 2017. 陕西洛南绿松石的结构构造特征研究[J]. 岩石矿物学杂志, 36(1): 115~123.
- 罗泽敏,沈锡田,朱勤文,等. 2016. 绿松石结构的致密性对其颜色量化研究的影响[J]. 宝石和宝石学杂志, 18(2): 1~8.
- 任 佳,叶晓红,王 妍,等. 2015. 二里头遗址绿松石的红外光谱产地识别[J]. 光谱学与光谱分析, 35(10): 2 767~2 772.
- 石振荣. 2008. 湖北竹山寒武纪碳硅质板岩中蓝色似绿松石的特征分析[J]. 江苏地质, 32(2): 109~112.
- 石振荣,蔡克勤. 2008. 陕西白河县月儿潭绿松石与次生磷铝矾研究[J]. 岩石矿物学杂志, 27(2): 164~170.
- 石振荣,蔡克勤. 2011. 湖北省竹山县绿松石矿床成因研究[J]. 岩石矿物学杂志, 30(Z1): 187~194.
- 涂怀奎. 1996. 陕鄂相邻地区绿松石矿地质特征[J]. 陕西地质, 14(2): 59~64.
- 涂怀奎. 1997. 绿松石与铀矿找矿方向的研究[J]. 甘肃地质学报, (1): 75~80.
- 吴曼琳,杨小明. 2017. 锆同位素溯源法在古代纺织品研究中的应用[J]. 丝绸, 54(5): 51~54.
- 先怡衡. 2016. 陕西洛南辣子崖采矿遗址及周边绿松石产源特征研究[D]. 北京: 北京科技大学.
- 先怡衡,樊静怡,李欣桐,等. 2018. 陕西洛南绿松石的锆同位素特征及其产地意义——兼论二里头出土绿松石的产源[J]. 西北地质, 51(2): 108~115.
- 先怡衡,李延祥,谭宇辰. 2016a. 初步运用 LA-ICP-AES 区分不同产地的绿松石[J]. 光谱学与光谱分析, 36(10): 3 313~3 319.
- 先怡衡,李延祥,杨岐黄. 2016b. 便携式 X 荧光光谱结合主成分分析鉴别不同产地的绿松石[J]. 考古与文物, 3: 112~119.
- 先怡衡,梁 云,樊静怡,等. 2021. 洛南河口遗址出产绿松石产地特征研究[J]. 第四纪研究, 41(1): 284~291.
- 徐娅芬,狄敬如. 2018. 湖北天然绿松石与优化处理绿松石的宝石学鉴别特征[J]. 岩石矿物学杂志, 37(4): 646~654.
- 叶晓红,任 佳,许 宏,等. 2014. 二里头遗址出土绿松石器物的来源初探[J]. 第四纪研究, 34(1): 212~223.
- 尹若春. 2008. 锆同位素分析技术在贾湖遗址人类迁移行为研究中的应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学.
- 张本仁,李泽九,骆庭川,等. 1987. 豫西卢氏-灵宝地区区域地球化学研究[M]. 北京: 地质出版社.
- 张登毅. 2016. 中原先秦绿松石制品产源探索[D]. 北京: 北京科技大学.
- 赵春燕. 2019. 锆同位素分析技术追踪古人类迁移活动的研究[J]. 北方文物, 3: 43~49.
- 赵虹霞,伏修峰,干福熹,等. 2007. 不同产地绿松石无损检测及岩相结构特征研究[J]. 岩矿测试, 26(2): 141~144.
- 周晓晶. 2014. 红山文化玉器研究[D]. 长春: 吉林大学.