

三星堆及金沙玉器的产地溯源

徐琳抒¹, 王蔚宁², 周征宇^{2,3,4}

(1. 国家开发银行 四川省分行, 四川 成都 610000; 2. 同济大学 海洋与地球科学学院, 上海 200092; 3. 同济大学 宝石及工艺材料实验室, 上海 200092; 4. 上海宝石及材料工艺工程技术研究中心, 上海 200092)

摘要: 利用拉曼光谱、电子探针和电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)对龙溪软玉的谱学特征以及化学成分进行测试, 并与三星堆玉器和金沙玉器进行对比分析。结果表明, 三星堆闪石质玉器的拉曼光谱与龙溪软玉均具有 674 cm^{-1} 的特征峰。主量元素投图说明, 龙溪软玉的成矿与白云岩有关, 而三星堆闪石质玉器中部分和白云岩相关, 此外还有部分玉器的成矿和蛇纹岩有关。龙溪软玉的稀土元素特征和金沙遗址玉器具有较高的相似性, 结合三地之间的距离、玉器外观等因素, 推测四川龙溪是三星堆玉器和金沙玉器玉料的来源地之一。

关键词: 龙溪软玉; 三星堆遗址; 金沙遗址; 拉曼光谱; 化学成分

中图分类号: P578. 955

文献标志码: A

Origin of Sanxingdui and Jinsha Jades

XU Linshu¹, WANG Weining², ZHOU Zhengyu^{2,3,4}

(1. Sichuan Branch, China Development Bank, Chengdu 610000, China; 2. School of Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Laboratory of Gem and Technological Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China; 4. Shanghai Engineering and Technology Research Center of Gem and Material Technology, Shanghai 200092, China)

Abstract: In this paper, the spectroscopic characteristics of Longxi nephrite were analyzed by using Raman spectroscopy, electron probe, and inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). In addition, the chemical composition was tested and analyzed, and compared with Sanxingdui jade and Jinsha jade. The results show that both the Raman spectra of Sanxingdui amphibole jade and Longxi nephrite have a characteristic peak of 674 cm^{-1} . The major element mapping shows that the mineralization of Longxi nephrite jade is related to dolomite, while part of the Sanxingdui

amphibolejade is related to dolomite, and the mineralization of some jade artifacts is related to serpentine. The rare earth element characteristics of Longxi nephrite and the Jinsha Site have a high similarity. In combination with factors such as the distance between the three places and the appearance of the jade, it is speculated that Longxi, Sichuan is one of the sources of jade materials for Sanxingdui and Jinsha jade.

Key words: Longxi nephrite; Sanxingdui Site; Jinsha Site; Raman spectroscopy; chemical composition

通过考古被相继发现的三星堆遗址和金沙遗址让人们把目光聚焦于神秘的巴蜀文化, 三星堆-金沙文化的发现为解读古蜀文明的起源和发展提供了丰富的证据^[1]。作为古蜀文化的中心区域, 两处遗址中出土了大量的青铜器、象牙、玉石器以及陶器等, 特别是出土的玉器, 造型丰富且图案精美, 常见有玉斧、玉珠、玉璧、玉璋、玉琮、玉戈、玉凿等, 大量玉器的发现为研究古蜀国宗教、文化以及手工业的发展提供了举足轻重的证据。玉文化是中华文化区别于西方文化的重要特征之一, 玉更是中华文化和历史的载体。从文化方面来看, 三星堆遗址与金沙遗址的主体文化一脉相承, 具有明显的前后承袭关系, 共同组成了绵延不绝的巴蜀文化。除了文化同根同源, 玉料的来源是否一样, 玉料源自何处也成为了亟待解决的问题。综合考虑古时的运输能力、运输条件并结合龙门山断裂带的地质背景和矿产资源分布情况, 通过产地溯源的方法, 以三星堆遗址和金沙遗址为两个中心可以大致确定与玉器的岩石矿物学特征较为匹配的矿床。部分学者认为三星堆和金沙玉

收稿日期: 2022-06-09

基金项目: 国家自然科学基金(411400231); 上海市科学技术委员会科技计划(12DZ2251100)

第一作者: 徐琳抒(1978—), 女, 中级经济师, 理学硕士, 主要研究方向为三星堆历史文化与经济金融的融合创新。
E-mail: 13982254790@139.com

通信作者: 周征宇(1978—), 男, 副教授, 博士生导师, 理学博士, 主要研究方向为海洋地质学、构造地质学、宝石及材料工艺学。E-mail: adamszzyu@126.com



论文
拓展
介绍

器的玉料与汶川的龙溪软玉有关^[2-4]。从地理位置来看,两地相距仅46 km,成都平原地势平坦,为古蜀先民的迁移提供了优越的条件,且两地距离四川龙溪均不足200 km。然而,尽管古书中有文献记载了龙溪产玉的情况,如《山海经》中记载“岷山,江水出焉……其上多金玉,其下多白珉”;《华阳国志·蜀志》中记载“有玉垒山,出璧玉,湔水所出”,但目前为止并无文字记录可证明三星堆遗址与金沙遗址中的玉器来自四川龙溪,即使是最早记录龙溪软玉的古籍也远远晚于三星堆和金沙文化的时代。从玉器本身来看,前人通过常规宝石学特征、表面微形貌特征以及化学成分等研究,认为三星堆遗址和金沙遗址出土的玉器在种类和样式等方面具有较高的相似性,龙溪软玉的颜色、光泽、质地等和三星堆遗址以及金沙遗址出土的部分玉器相似,与其他地区考古遗址出土的透闪石-阳起石质玉器相比,质地较差。龙溪软玉和金沙玉器的稀土元素特征具有相似性。但是金沙遗址出土玉器的玉料比三星堆遗址玉器更为多样化,玉料的多样化可能表明了玉源的多样化,本文仅针对软玉(闪石质玉)进行研究。通过测试龙溪软玉的拉曼光谱和化学成分,将龙溪软玉、三星堆玉器和金沙玉器进行对比,为出土玉器产地鉴定提供可参考的信息,以论证古玉来源问题。

1 软玉样品及测试方法

本文测试所选用的软玉均采自四川省汶川县龙溪乡,矿床位于邛崃山系和龙门山系之间。大地构造位置地处松潘—甘孜褶皱带与龙门山冲断带过渡的构造带上,属于龙门山断裂带最西侧的汶—茂断裂带中断,汶—茂断裂带是一条显著的大型韧性拆离带,因此龙溪软玉的形成受到构造作用的强烈影响。位于三星堆遗址和金沙遗址上游的杂谷脑河是岷江的一级支流,从地理位置上来看玉料可能来源于河流上游。龙溪软玉矿床附近的龙溪河是杂谷脑河主要的支流,是龙溪软玉最主要的产地,如图1(改编自杨颖东等《四川杂谷脑河流域采集玉石器材质分析报告》)所示。

为了便于研究,挑选出6块颜色不同的软玉并对其切割抛光,制成3 cm×2 cm×0.5 cm的样片,样品编号为SC-LX-01~06,如图2所示。

采用同济大学宝石及工艺材料实验室 Horiba LabRAM HR Evolution 型激光拉曼光谱仪对龙溪软玉进行激光拉曼光谱分析。测试条件:激光器为

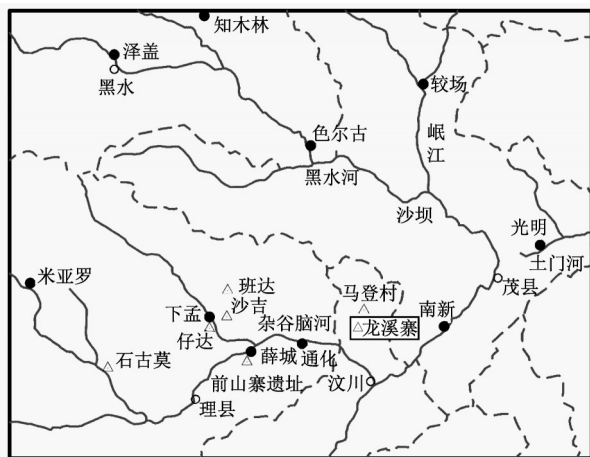


图1 杂谷脑河流域玉石器采集点及古遗址分布

Fig.1 Jade tool collection sites and distribution of ancient sites in the Zagunao River Basin

Nd:YAG 532 nm 激光器,功率50 mW,光栅刻线密度600 gr·mm⁻¹,扫描时间10 s,叠加次数3次,共焦孔径100 μm,扫描范围100~1 200 cm⁻¹,3 400~4 000 cm⁻¹。

采用同济大学海洋地质国家重点实验室的JXA-8230 型电子探针分析仪对样品进行电子探针测试,加速电压15 kV,试样电流10 nA,电子束直径5 μm。

采用合肥工业大学测试分析中心激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)对样品进行微量元素和稀土元素测试,激光剥蚀系统为CetacAnalyte HE,ICP-MS为Agilent 7900,内标采用Si。测试条件:激光器工作频率8 Hz,束斑直径40 μm。

2 实验结果

2.1 常规宝石学特征

对龙溪软玉进行常规宝石学测试,结果见表1。由表1可知,龙溪软玉的颜色整体较浅,以黄绿色—浅绿色为主;抛光面呈蜡状光泽;透明度为微透明—不透明,静水称重法测得平均密度为2.950 g·cm⁻³,测得折射率为1.61~1.62(点测法),在长、短波紫外光下呈荧光惰性。肉眼观察可见龙溪软玉裂纹较发育。

前人对金沙玉器的外观研究表明,宏观上金沙遗址出土的玉器颜色较浅,以白、灰白、浅黄—微绿色为主,不透明,质地疏松,常见裂纹或孔隙等^[4],和龙溪软玉的外观特征很接近。

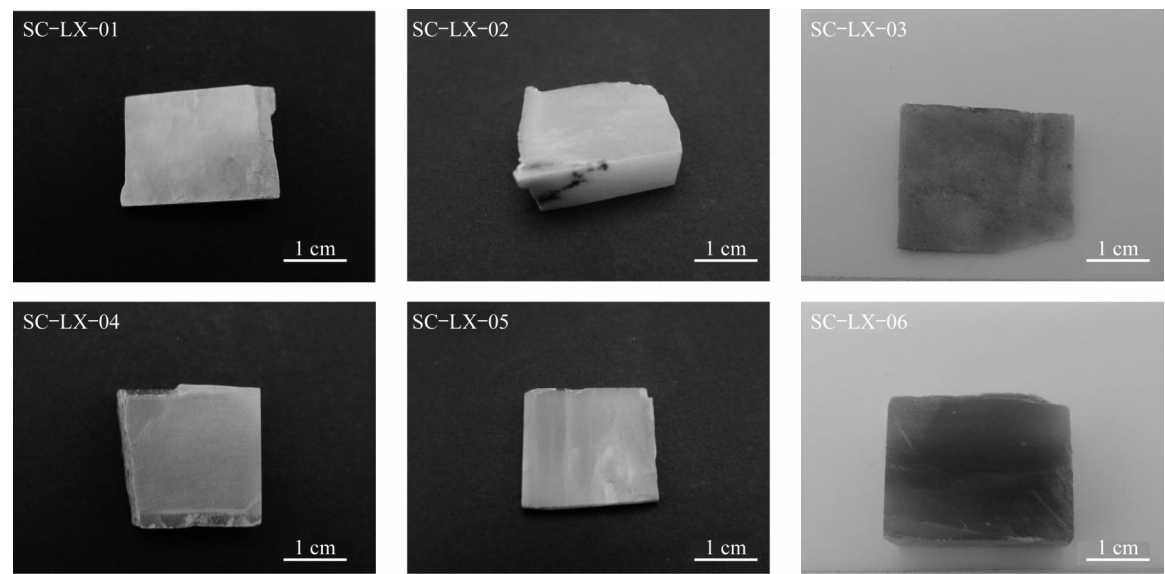


图2 四川龙溪软玉样品

Fig.2 Nephrite samples from Longxi, Sichuan

表 1 龙溪软玉的常规宝石学特征

Tab.1 Gemmological characteristics of nephrite samples from Longxi, Sichuan

编号	颜色	密度/(g·cm ⁻³)	荧光
SC-LX-01	白色	2.954	荧光惰性
SC-LX-02	黄白色	2.946	荧光惰性
SC-LX-03	浅绿色	2.951	荧光惰性
SC-LX-04	豆绿色	2.957	荧光惰性
SC-LX-05	浅绿色	2.949	荧光惰性
SC-LX-06	绿色	2.943	荧光惰性

2.2 拉曼光谱

在宝玉石的研究方面,激光拉曼光谱是一种高效无损的分析测试技术,也是古玉材料鉴定的重要手段之一。拉曼光谱是反映物质分子和晶体的振动谱,通过拉曼光谱可以对物质进行鉴定并研究结构特征^[5]。

本文对龙溪软玉进行了激光拉曼光谱测试,结果如图 3 所示。由于透闪石的晶体结构较为复杂,不同的学者对于 100~650 cm⁻¹ 范围内的谱带归属有不同的定义。但对于 100~300 cm⁻¹ 范围内一组特征峰波数相似但不完全一样的曲线,总体认为该波数范围内的吸收峰归属为晶格振动,具有 O-H-O 振动特征。晶格中金属离子(Mg²⁺和 Fe²⁺)的占位导致了不同的 O-H-O 振动模式,从而造成特征峰的微小差异^[6]。300~400 cm⁻¹ 范围内吸收峰归属为 M-OH 振动。400~650 cm⁻¹ 范围内谱带归属为 Si-O-Si 弯曲变形。

位于 674 cm⁻¹ 的吸收峰归属为 Si-O-Si 对称伸缩振动。通过拉曼光谱,根据公式 $X=0.066\times(\nu-659.3)$ (ν 为 674 cm⁻¹±主峰的波数),可粗略估算 $X\approx0.97$,其物理意义为 $X=Mg/(Mg+Fe^{2+})$ ^[7]。利

用拉曼谱峰数据大致计算化学成分特征的方法可以使拉曼光谱在古玉无损研究中发挥更大的作用。750~1 000 cm⁻¹ 范围内的谱带归属于 O-Si-O 对称及反对称伸缩振动。1 000~1 100 cm⁻¹ 范围内谱带归属为 Si-O-Si 反对称伸缩振动。在 3 400~4 000 cm⁻¹ 范围内,龙溪软玉仅在 3 674 cm⁻¹ 附近有一个尖锐的峰,说明龙溪软玉中 Fe²⁺ 含量较低,该峰与透闪石晶格中羟基(OH)的伸缩振动有关,并受 Fe²⁺ 和 Mg²⁺ 质量分数控制。拉曼光谱特征表明龙溪软玉的主要组成矿物为透闪石,吸收峰值与透闪石标准值一致^[8]。

龙溪软玉和三星堆古玉的拉曼光谱相似,特别是位于 674 cm⁻¹ 的主峰^[9],与其他几个主要产地的软玉拉曼光谱有所不同^[10-14]。

2.3 主量元素

龙溪软玉主量元素投图如图 4 所示。由图 4 可知, $X=Mg/(Mg+Fe^{2+})$ ^[7] ≥ 0.9 ,龙溪软玉的主要组成矿物为钙角闪石亚族的透闪石^[15]。龙溪软玉的主量元素质量分数与计算晶体化学式如表 2 和表 3 所示。

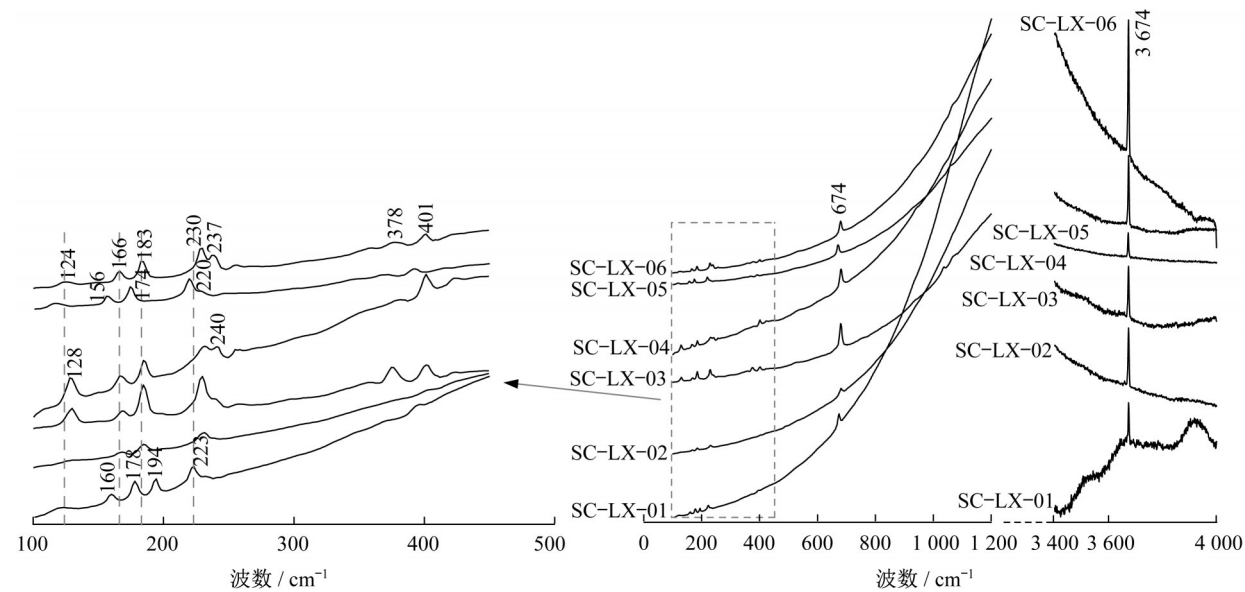


图3 龙溪软玉的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of Longxi nephrite

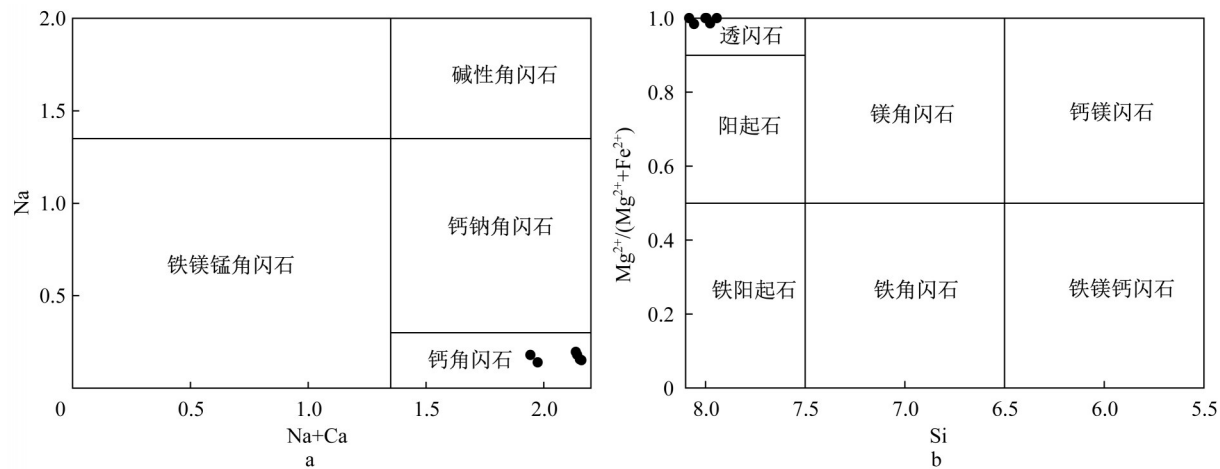


图4 龙溪软玉主量元素投图

Fig.4 Major element projection of Longxi nephrite

表 2 龙溪软玉样品及三星堆玉器的主量元素质量分数

Tab.2 Major elements mass fraction of Longxi nephrite and Sanxingdui jade

样品编号	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	总计
SC-LX-01	0.075	59.070	0.068	23.838	0.068	13.195	0.009	0.211	0.505	0.020	97.059
SC-LX-02	0.106	58.226	0.290	23.718	0.024	13.271	0.032	0.163	0.679	—	96.509
SC-LX-03	0.162	57.737	0.826	24.380	0.029	12.417	0.070	0.278	0.206	—	96.105
SC-LX-04	0.162	58.298	1.082	24.178	0.031	12.007	—	0.376	0.198	0.010	96.342
SC-LX-05	0.250	58.465	1.120	23.696	0.026	13.590	—	0.330	0.192	—	97.669
SC-LX-06	0.218	59.102	0.104	24.183	0.046	13.674	—	0.317	0.134	0.010	97.788
000001	—	58.990	0.580	27.790	0.040	10.480	0.070	1.570	0.120	—	99.640
000011	—	61.350	0.360	25.870	0.070	10.850	0.140	0.970	0.101	—	99.720
000031	—	59.120	0.910	28.190	0.130	10.460	0.130	0.250	0.050	—	99.240
000240	—	60.580	0.550	24.560	0.100	11.670	0.100	1.820	0.150	—	99.530

注:000001、000011、000031 和 000240 为三星堆遗址出土古玉器馆藏编号^[9];“—”表示测试元素质量分数低于 0.001%。

表 3 龙溪软玉样品及三星堆遗址样品晶体化学式

Tab.3 Crystal chemical formula of Longxi nephrite samples and Sanxingdui samples

样品编号	晶体化学式
SC-LX-01	$(\text{Na}^{+}_{0.197}\text{Ca}^{2+}_{1.941}\text{Mn}^{2+}_{0.030})_{2.167}(\text{Mg}^{2+}_{4.862}\text{Fe}^{3+}_{0.056}\text{Al}^{3+}_{0.011}\text{Cr}^{3+}_{0.002}\text{Mn}^{2+}_{0.029})_{4.961}(\text{Si}^{4+}_{8.082}\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
SC-LX-02	$(\text{Na}^{+}_{0.180}\text{Ca}^{2+}_{1.962}\text{Mn}^{2+}_{0.032})_{2.174}(\text{Mg}^{2+}_{4.858}\text{Fe}^{3+}_{0.137}\text{Al}^{3+}_{0.047}\text{Mn}^{2+}_{0.047})_{5.089}(\text{Si}^{4+}_{8.000}\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
SC-LX-03	$(\text{Na}^{+}_{0.139}\text{Ca}^{2+}_{1.835}\text{Mn}^{2+}_{0.024})_{1.999}(\text{Mg}^{2+}_{5.000}\text{Fe}^{3+}_{0.096}\text{Al}^{3+}_{0.095})_{5.191}(\text{Si}^{4+}_{7.943}\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
SC-LX-04	$(\text{Ca}^{2+}_{0.001})_{0.001}(\text{Na}^{+}_{0.178}\text{Ca}^{2+}_{1.763}\text{Mn}^{2+}_{0.023})_{1.965}(\text{Mg}^{2+}_{4.943}\text{Fe}^{3+}_{0.076}\text{Fe}^{2+}_{0.068}\text{Al}^{3+}_{0.175}\text{Cr}^{3+}_{0.001})_{5.195}(\text{Si}^{4+}_{7.955}\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
SC-LX-05	$(\text{Na}^{+}_{0.156}\text{Ca}^{2+}_{1.998}\text{Mn}^{2+}_{0.022})_{2.176}(\text{Mg}^{2+}_{4.820}\text{Fe}^{2+}_{0.068}\text{Al}^{3+}_{0.180}\text{Cr}^{3+}_{0.001})_{5.068}(\text{Si}^{4+}_{7.976}\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
SC-LX-06	$(\text{Na}^{+}_{0.152}\text{Ca}^{2+}_{2.009}\text{Mn}^{2+}_{0.015})_{2.176}(\text{Mg}^{2+}_{4.915}\text{Fe}^{2+}_{0.082}\text{Al}^{3+}_{0.016}\text{Cr}^{3+}_{0.001})_{5.014}(\text{Si}^{4+}_{8.058}\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
000001	$(\text{Ca}^{2+}_{0.031})_{0.031}(\text{Ca}^{2+}_{1.473}\text{Mn}^{2+}_{0.014})_{1.487}(\text{Mg}^{2+}_{5.548}\text{Fe}^{3+}_{0.428}\text{Al}^{3+}_{0.002})_{5.978}(\text{Si}^{4+}_{7.900}\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
000011	$(\text{Ca}^{2+}_{0.034})_{0.034}(\text{Ca}^{2+}_{1.522})_{1.522}(\text{Mg}^{2+}_{5.161}\text{Fe}^{3+}_{0.130}\text{Al}^{3+}_{0.057})_{5.348}(\text{Si}^{4+}_{8.210}\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
000031	$(\text{Ca}^{2+}_{0.032}\text{K}^{+}_{0.001})_{0.033}(\text{Ca}^{2+}_{1.468}\text{Mn}^{2+}_{0.006})_{1.473}(\text{Mg}^{2+}_{5.622}\text{Fe}^{3+}_{0.358}\text{Al}^{3+}_{0.068})_{6.048}(\text{Si}^{4+}_{7.909}\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
000240	$(\text{Ca}^{2+}_{0.019})_{0.019}(\text{Fe}^{2+}_{0.124}\text{Ca}^{2+}_{1.665}\text{Mn}^{2+}_{0.017})_{1.807}[(\text{Mg}^{2+}_{4.931}\text{Fe}^{3+}_{0.081}\text{Al}^{3+}_{0.087})_{5.099}(\text{Si}^{4+}_{8.159}\text{O}_{22})(\text{OH})_2]$

主量成分质量分数的平均值为： $w(\text{SiO}_2)=58.48\%$ ； $w(\text{MgO})=24.00\%$ ； $w(\text{CaO})=13.03\%$ ，与透闪石的标准主量化学成分特征相符^[16]。三星堆古玉的 $w(\text{SiO}_2)=58.99\%\sim 60.58\%$ ； $w(\text{MgO})=24.56\%\sim 28.19\%$ ； $w(\text{CaO})=10.46\%\sim 11.67\%$ ，与透闪石标准值相比， $w(\text{SiO}_2)$ 和 $w(\text{MgO})$ 偏高，而 $w(\text{CaO})$ 偏低。

部分样品的 Si^{4+} 个数略大于理论值8，可能是透闪石内部晶体结构与缺陷导致^[17]。根据软玉的 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 来判断成因类型，如图5所示，龙溪软玉样品比值均小于0.06，属于与白云岩有关的软玉，部分三星堆闪石质玉器的比值小于0.06，但样品000001的 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})>0.06$ ，成因与蛇纹岩有关。由此可见部分三星堆闪石质玉器成因与龙溪软玉相似^[18]，另一部分玉器的成矿与蛇纹岩相关，玉料的来源可能是其他的玉矿。

2.4 微量元素

不同产地之间软玉微量元素特征的差异是由不同的地质环境和成矿机制导致的，通过样品的微量元素可进行产地的鉴别。龙溪软玉的微量元素的质

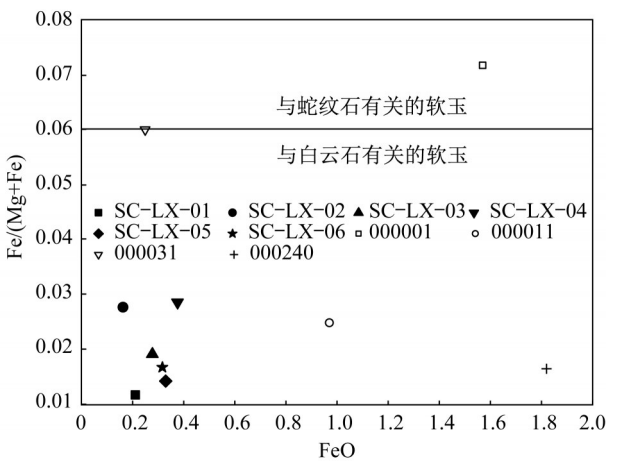


图 5 龙溪软玉和三星堆玉器主量成分对比^[19]

Fig.5 Comparison of major components of Longxi nephrite and Sanxingdui jade^[19]

量分数见表 4。由表 4 可知，Cr($6.653\times 10^{-6}\sim 250.169\times 10^{-6}$)、Ni($5.170\times 10^{-6}\sim 59.104\times 10^{-6}$)的质量分数较低，远低于蛇纹岩型软玉的 Cr、Ni 的质量分数，而与白云岩有关的软玉 Cr、Ni 的质量分数接近。与其他产地相比，龙溪软玉 V 质量分数较高。

表 4 龙溪软玉部分微量元素质量分数

Tab.4 Analysis results of some trace elements mass fraction in Longxi nephrite

样品编号	SC-LX-01	SC-LX-02	SC-LX-03	SC-LX-04	SC-LX-05	SC-LX-06
V	74.576	89.954	597.065	292.129	310.247	377.129
Cr	10.840	6.653	250.169	39.895	31.692	91.243
Ni	5.170	5.254	59.104	24.408	28.700	30.644
Rb	0.088	—	0.970	0.269	0.335	—
Sr	13.606	14.912	80.332	18.953	16.232	96.23
Zr	0.404	0.725	1.439	0.894	0.461	6.665
Nb	0.541	0.767	0.082	0.054	0.034	0.017
Ba	2.907	6.680	7.319	4.280	6.194	10.535
Hf	—	0.021	0.030	0.022	0.034	0.100
Ta	0.017	0.016	0.010	—	—	0.003
Th	0.028	0.074	0.189	0.258	0.102	1.133
U	0.085	0.110	0.187	0.350	2.287	2.624

注：“—”表示测试元素质量分数低于 0.001×10^{-6} 。

距离汶川不远的广元市旺苍县的钒矿床可能是造成龙溪软玉的 V 含量很高的因素。由于 V 的地球化学行为和氧化还原环境有关^[20],因此在古玉器漫长的埋葬过程中可能会导致 V 减少。通过计算样品中各微量元素量的值与原始地幔中相对应的各个微量元素量的比值,将微量元素进行原始地幔标准化,如图 6 所示。

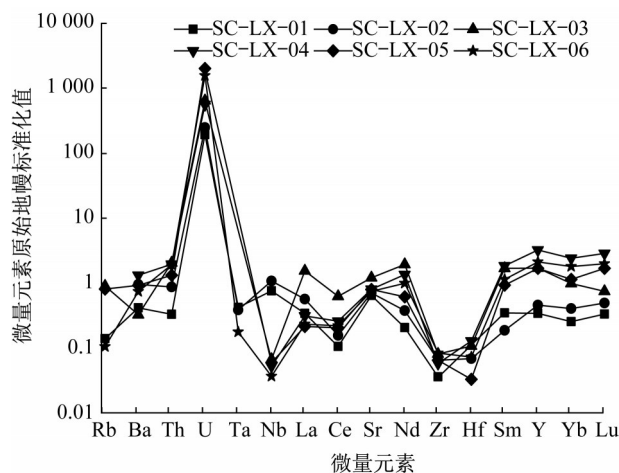


图 6 龙溪软玉的微量元素原始地幔标准化蛛网图

Fig.6 Primitive mantle-normalized spidergrams of trace elements of various diabase samples from Longxi

龙溪软玉的稀土元素测试数据见表 5。采用球粒陨石推荐值对数据进行标准化^[21],计算样品中各个稀土元素的量分别与球粒陨石中相对应的各个稀土元素

的量的比值,作稀土配分模式图,如图 7 所示,并计算稀土元素特征值,如表 6 所示。

总体来讲,龙溪软玉的稀土总量偏低,稀土元素总质量分数 ΣREE 为 $1.587 \times 10^{-6} \sim 1.030 \times 10^{-5}$,说明龙溪软玉母岩基性程度较高。轻稀土元素与重稀土元素比值 LREE/HREE (质量比) 为 0.547~2.203,稀土分异程度较低。龙溪软玉中稀土元素特征表现出随颜色深浅而变化的趋势。SC-LX-01、SC-LX-02 和 SC-LX-03 颜色较浅,以白色-浅绿色为主; $\text{LREE}/\text{HREE} > 1$,标准化后, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 为 1.335~1.566, $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 为 0.919~3.023,轻稀土相对富集。SC-LX-04、SC-LX-05 和 SC-LX-06 颜色较深,以豆绿色-绿色为主, $\text{LREE}/\text{HREE} < 1$,标准化后 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 为 0.129~0.189, $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 为 0.169~0.231,重稀土相对富集。样品的 Eu 异常 (δEu) 在 0.393~1.353 之间,除 SC-LX-02 为 Eu 正异常外,其他样品均为 Eu 负异常;样品的 Ce 异常 (δCe) 在 0.369~0.603 之间,均为 Ce 负异常。在稀土配分模式图中表现为一组走势多变的曲线,预示了成矿流体的多来源和多期次叠加成矿的稀土元素特征^[22]。

根据软玉产地示踪树状图可知,前人通过稀土元素特征值对新疆和田、青海格尔木、广西大化和四川龙溪进行了区分^[10]。金沙玉器具有 Ce 和 Eu 负异常, ΣREE 较低, LREE/HREE 接近于 1 的特征,如图 8 所示,由此可见金沙古玉的稀土元素特征和四川龙溪软玉具有较高的相似性。

表 5 龙溪软玉稀土元素质量分数

Tab.5 Rare-Earth element mass fraction of Longxi nephrite

样品编号	SC-LX-01	SC-LX-02	SC-LX-03	SC-LX-04	SC-LX-05	SC-LX-06
La	0.234	0.188	0.05	0.278	0.154	0.030
Ce	0.389	0.276	0.087	0.510	0.083	0.060
Pr	1.062	1.111	0.462	2.624	0.746	0.188
Nd	0.214	0.459	0.214	1.825	0.816	0.119
Sm	0.147	0.363	0.147	0.827	0.412	0.157
Eu	0.159	0.391	0.216	1.339	0.504	0.127
Gd	0.234	0.188	0.050	0.278	0.154	0.030
Tb	0.389	0.276	0.087	0.510	0.083	0.060
Dy	1.062	1.111	0.462	2.624	0.746	0.188
Ho	0.214	0.459	0.214	1.825	0.816	0.119
Er	0.147	0.363	0.147	0.827	0.412	0.157
Tm	0.159	0.391	0.216	1.339	0.504	0.127
Yb	0.234	0.188	0.050	0.278	0.154	0.030
Lu	0.389	0.276	0.087	0.510	0.083	0.060

10^{-6}

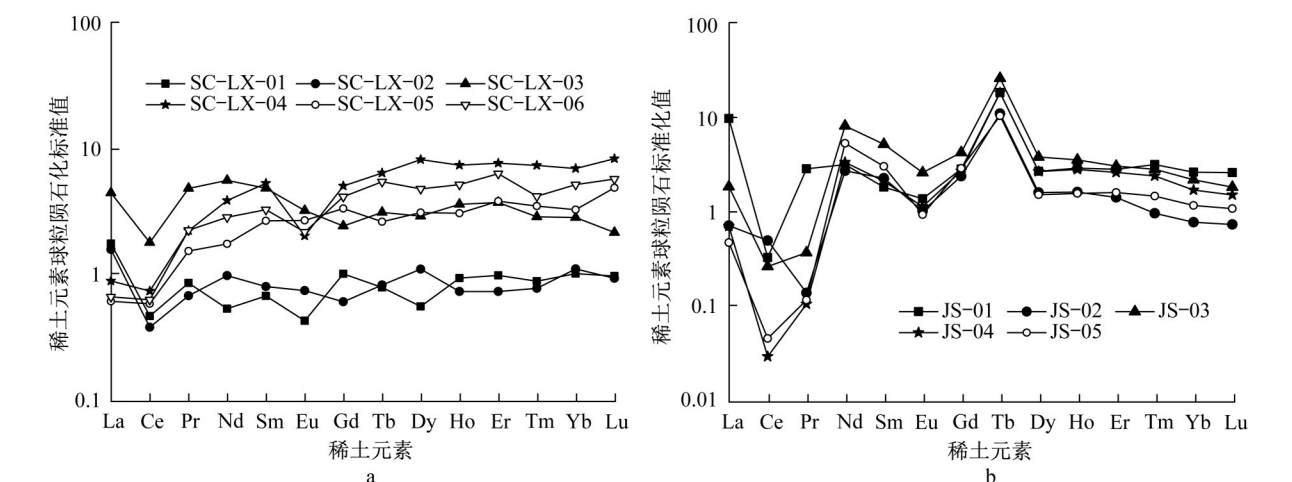


图 7 龙溪软玉和金沙古玉的稀土元素特征^[1]

Fig.7 Rare-earth element characteristics of Longxi nephrite and Jinsha ancient jade^[1]

表 6 龙溪软玉稀土元素特征值						
Tab.6 Characteristic values of rare-earth elements in Longxi nephrite						
样品编号	SC-LX-01	SC-LX-02	SC-LX-03	SC-LX-04	SC-LX-05	SC-LX-06
颜色	白色	黄白色	浅绿色	豆绿色	浅绿色	绿色
LREE/10 ⁻⁶	0.932	1.405	6.193	3.645	2.054	2.737
HREE/10 ⁻⁶	0.655	1.068	2.811	6.658	3.173	4.777
ΣREE/10 ⁻⁶	1.587	2.473	9.004	10.303	5.227	7.514
LREE/HREE	1.424	1.316	2.203	0.547	0.647	0.573
δEu	0.912	1.353	0.939	0.393	0.902	0.592
δCe	0.428	0.369	0.389	0.527	0.603	0.516
(La/Yb) _N	1.335	1.396	1.566	0.129	0.189	0.129
(La/Sm) _N	0.981	3.023	0.919	0.169	0.231	0.204

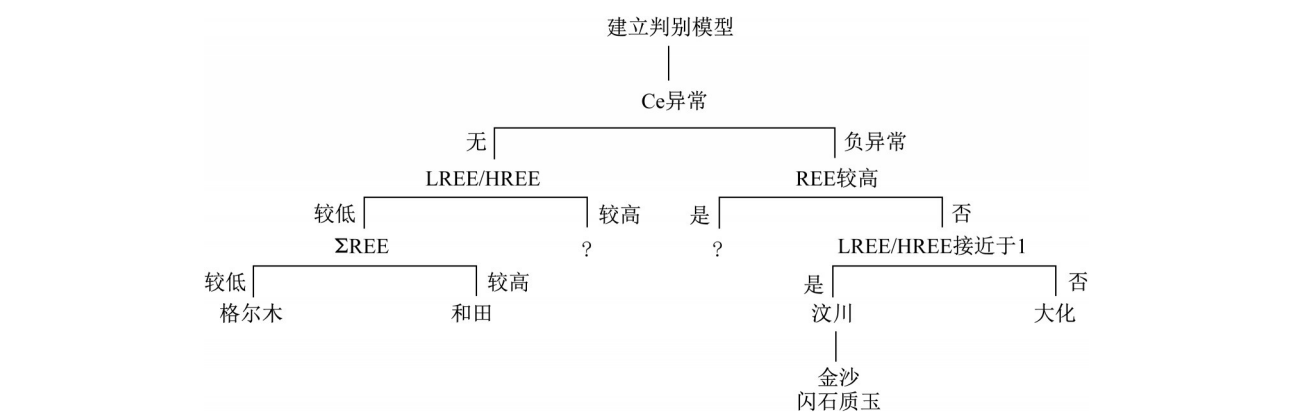


图 8 部分软玉及产地示踪树状图(补充金沙闪石质玉)

Fig.8 Some nephrite and origin tracer dendrogram (supplementary to amphibole jade from Jinsha site)

3 结论

(1)龙溪软玉的拉曼光谱特征表明其主要矿物成分为透闪石,位于 3 674 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为 M-OH 伸缩振动,尖锐的吸收峰表明样品几乎是由单一的透闪石矿物组成的较纯的闪石质玉,含铁量较低。龙溪软玉与三星堆闪石质玉器具有相似的拉曼光谱,都具有 674 cm⁻¹ 的主峰,这和其他产地软玉的拉曼光谱有所不同。

(2)主量元素特征表明龙溪软玉的主要组成矿物为钙角闪石亚族的透闪石,与其他产地软玉相比,ω(FeO_T)<0.5,含量较低。部分样品中含有少量的 Cr₂O₃,样品的黄绿色-浅绿色-绿色是在致色元素 Fe 或者 Fe 和 Cr 的共同作用下形成的。而三星堆玉器

的主量元素含量变化范围较大,难以通过主量元素的含量进行对比。主量元素投图发现龙溪软玉的成矿与白云岩有关,而三星堆闪石质玉器中部分成因与白云岩有关,另一部分与蛇纹岩有关,说明三星堆遗址玉器可能有多个玉料来源。

(3)玉料中Cr、Ni元素的含量可指示玉器的成矿类型,龙溪软玉的Cr、Ni元素的含量很低,说明成矿与白云岩有关。对三星堆遗址和金沙遗址玉器进行微量元素测试可进一步判断古玉的成矿类型,约束其玉料来源。与其他产地相比,龙溪软玉的V含量很高,这可能与地质背景有关,可作为区分龙溪软玉和其他产地软玉的一个特质,但是V的地球化学行为与氧化还原环境有紧密联系,因此将V作为古玉的鉴定特征的可行性还有待进一步研究。龙溪软玉和金沙玉器的稀土元素特征具有极高的相似性。二者 Σ REE偏低,稀土分异程度较低,除个别龙溪软玉样品外,其他均和金沙遗址玉器相似,具有Ce和Eu负异常。

(4)常规宝石学特征、拉曼光谱、主量元素和微量元素分析表明,龙溪软玉的主要矿物成分与三星堆闪石质玉器和金沙闪石质玉器的矿物成分相同,化学成分特征十分相似,因此认为四川龙溪是三星堆遗址玉器和金沙遗址玉器玉料的来源地之一。

(5)目前针对古蜀玉器的研究还不够系统和全面,主要体现在较为缺乏大量的玉器样品;尚未健全古蜀玉器和不同产地的软玉以及和其他地区出土玉器之间的对比库;受玉器表面的加工处理、埋藏后的次生变化等因素的影响,测试分析结果存在一定误差。

作者贡献声明:

徐琳抒:方法论、调查、实验、写作。

王蔚宁:写作和作图。

周征宇:审查和编辑。

参考文献:

- [1] 向芳,王成善,蒋镇东,等.成都金沙玉器的稀土元素特征及材质来源[J].地球科学与环境学报,2008(1):54.
XIANG Fang, WANG Chengshan, JIANG Zhendong, *et al.* Rare-earth element characters of jadewares of Jinsha site in Chengdu and its significance for indicating material source[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2008(1): 54.
- [2] 杨骊,段宇衡.三星堆及金沙玉器的玉源初探——四重证据法的实验[J].百色学院学报,2015,28(3):24. DOI: 10.16726/j.cnki.bsx.2015.03.020.
- [3] YANG Li, DUAN Yuheng. A preliminary exploration into jade sources in Sanxingdui and Jinsha sites—an experiment based on quadruple evidence methodology[J]. Journal of Baise University, 2015, 28(3): 24. DOI: 10.16726/j.cnki.bsx.2015.03.020.
- [4] 四川省文物考古研究所.四川考古论文集[M].北京:文物出版社,1996.
Sichuan Institute of Cultural Relics and Archaeology. Collection of archaeological papers in Sichuan [M]. Beijing: Heritage Press, 1996.
- [5] 向芳,王成善,杨永富,等.金沙遗址玉器的材质来源探讨[J].江汉考古,2008(3):104. DOI: 1001-0327(2008)03-0104-05.
XIANG Fang, WANG Chengshan, YANG Yongfu, *et al.* A study of jade stone sources at the Jinsha site [J]. Jiangnan Archaeology, 2008(3): 104. DOI: 1001-0327(2008)03-0104-05.
- [6] 赵虹霞,干福熹.拉曼光谱技术在中国古玉、古玉器鉴定和研究中的应用[J].光谱学与光谱分析,2009,29(11):2989. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)11-2989-05.
ZHAO Hongxia, GAN Fuxi. Application of raman spectroscopic technique to the identification and investigation of Chinese ancient jades and jade artifacts [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(11): 2989. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)11-2989-05.
- [7] RINAUDO C, BELLUSO E, GASTALDI D. Assessment of the use of Raman spectroscopy for the determination of amphibole asbestos [J]. Mineralogical Magazine, 2004, 68(3): 455.
- [8] BERSANI D, ANDO S, SCROCCO L, *et al.* Composition of amphiboles in the tremolite - ferro - actinolite series by raman spectroscopy[J]. Minerals, 2019, 9(8): 491.
- [9] MAKRESKI P G, JOVANOVSKI G, GAJOVIC A. Minerals from Macedonia - XVII. Vibrational spectra of some common appearing amphiboles [J]. Vibrational Spectroscopy, 2006, 40(1): 98.
- [10] 鲁昊,付宛璐,柴珺,等.三星堆遗址出土玉石器的成分检测及相关问题分析[J].故宫博物院院刊,2021(9):123. DOI: 10.16319/j.cnki.0452-7402.2021.09.009.
LU Hao, FU Wanlu, CHAI Jun, *et al.* A test report on formulae of the jade and stone objects unearthed at the Sanxingdui Ruin Site and other related issues [J]. Palace Museum Journal, 2021(9): 123. DOI: 10.16319/j.cnki.0452-7402.2021.09.009.
- [11] 江翠,彭帆,王文薇,等.广西大化和贵州罗甸软玉的谱学特征及产地示踪研究[J].光谱学与光谱分析,2021,41(4):1294. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)04-1294-06.
JIANG Cui, PENG Fan, WANG Wenwei, *et al.* Comparative study on spectroscopic characteristics and coloration mechanism of nephrite from Dahua and Luodian [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(4): 1294. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)04-1294-06.

- [11] 眭娇, 刘学良, 郭守国. 韩国软玉和青海软玉的谱学研究[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(7): 179. DOI: 10.3788/LOP51.073002.
SUI Jiao, LIU Xueliang, GUO Shouguo. Spectrum research of nephrite from Qinghai and South Korea [J]. Laser and Optoelectronics Progress, 2014, 51(7): 179. DOI: 10.3788/LOP51.073002.
- [12] 邹天人, 郭立鹤, 李维华, 等. 和田玉、玛纳斯碧玉和岫岩老玉的拉曼光谱研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2002(S1): 72.
ZOU Tianren, GUO Lihe, LI Weihua, *et al.* A study on raman spectra of Hetian jade, Manasi green jade and Xiuyan old jade[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2002(S1): 72.
- [13] 伏修锋, 干福熹, 马波, 等. 几种不同产地软玉的岩相结构和无破损成分分析[J]. 岩石学报, 2007, 23(5): 1197.
FU Xiufeng, GAN Fuxi, MA Bo, *et al.* Structural and nondestructive componential analysis on several nephrite from different provenances [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(5): 1197.
- [14] 刘志勇, 干福熹, 承焕生, 等. 辽宁岫岩玉的岩相结构和无损分析研究[J]. 岩石学报, 2009, 25(5): 1281.
LIU Zhiyong, GAN Fuxi, CHENG Huansheng, *et al.* Mineral structure and nondestructive analysis of Xiuyan jade from Liaoning Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25(5): 1281.
- [15] 王濮, 潘兆橹, 翁玲宝. 系统矿物学[M]. 北京:地质出版社, 1984.
WANG Pu, PAN Zhaolu, WENG Lingbao. System mineralogy book[M]. Beijing: Geology Press, 1984.
- [16] BALLIRANO P, ANDREOZZI G B, BELARD G. Crystal chemical and structural characterization of fibrous tremolite from Susa Valley, Italy, with comments on potential harmful effects on human health [J]. *American Mineralogist*, 2008, 93(8/9): 1349. DOI:10.2138/am.2008.2869.
- [17] 吴之瑛, 王时麒, 凌潇潇. 辽宁岫岩县桑皮峪透闪石玉的玉石学特征与成因研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2014, 33(S2): 15.
WU Zhiying, WANG Shiqi, LING Xiaoxiao. Spectral characteristics and origin identification of tremolite jade from Sangpiyu, Liaoning Province [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2014, 33(S2): 15.
- [18] 王春云. 龙溪软玉矿床地质及物化特征[J]. 矿产与地质, 1993(3): 201.
WANG Chunyun. Geological and physicochemical characteristics of the Longxi nephrite deposit [J]. *Mineral Resources and Geology*, 1993(3): 201.
- [19] SIQIN B, QIAN R, ZHUO S J, *et al.* Glow discharge mass spectrometry studies on nephrite minerals formed by different metallogenic mechanisms and geological environments [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 309: 206. DOI: 10.1016/j.ijms.2011.10.003.
- [20] MIDDELBURG J J, WEIJDEN C, WOITTEZ J. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks [J]. *Chemical Geology*, 1988, 68(3/4):253.
- [21] SUN S S, MCONOUGH W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society*, 1989, 42(1): 313. DOI: 10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19.
- [22] 周振华, 冯佳睿. 新疆软玉、岫岩软玉的岩石矿物学对比研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2010, 29(3): 331.
ZHOU Zhenhua, FENG Jiarui. A petrological and mineralogical comparison between Xinjiang nephrite and Xiuyan nephrite [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2010, 29(3): 331.