

新石器晚期祭祀彩石的多种谱学方法研究

汪海港¹, 金正耀^{1, 3*}, 谢治², 范安川¹, 闫立峰^{1, 3}, 朱炳泉⁴, 王吉怀⁵

1. 中国科学技术大学科技考古实验室, 安徽 合肥 230026
2. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230026
3. 中国科学技术大学微尺度物质科学国家实验室, 安徽 合肥 230026
4. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002
5. 中国社会科学院考古研究所, 北京 100710

摘要 作为“中国古代文明探源工程”在淮河流域确定的唯一一处重要的龙山文化时期遗址, 安徽省蚌埠市禹会遗址出土了大量彩石, 引起考古学界广泛关注。本文利用同步辐射 X 射线荧光(SR-XRF)、X 射线衍射(XRD)、激光拉曼光谱(LRS)、热释光光谱(TL)等多种光谱分析手段, 并结合电子探针(EPMA)分析结果, 对禹会遗址出土“红-黄”彩石不同颜色区域的元素、物相组成及经热历史进行了测定。结果表明, 该矿石主体为褐铁矿, 有大量石英夹杂, 表层黄色物质主要为针铁矿(α -FeOOH), 红色物质主要为赭石(α -Fe₂O₃+粘土+硅土); 内部主要是隐晶质针铁矿, 并含有一定数量铬铁矿、二氧化锰, 及少量重晶石和金属铋。该类彩石并无人工热历史, 应属于一种性质独特、地质起源复杂的多金属天然矿石, 大量出现在新石器时代晚期遗址之中, 可能与某种原始信仰和特殊祭祀活动有关。

关键词 禹会遗址; “红-黄”彩石; 光谱分析

中图分类号: K876.9; K872 **文献标识码**: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2013)09-2305-06

引言

安徽省蚌埠市禹会遗址为“中华文明探源工程”确定的在淮河流域唯一一处龙山文化遗址, 碳-14 方法测定, 年代距今 4000 年以上^[1]。根据出土陶器特征, 目前考古学界将其认定为短期形成的礼仪性祭祀遗址。该时期与大禹所处的年代相近, 此时是社会大变革、大转折的时代, 也是上古国家形成的关键时期, 为“中华文明探源工程”以及淮河流域的龙山文化研究提供了宝贵的资料。

该遗址伴随祭祀陶器等遗物罕见地出土多量彩石, 很多呈风化破碎状态。据不完全统计, 其中较完整的有 20 余件, 而集中在祭祀沟和祭祀坑的即有 16 件之多。颜色在人类进化和文明发育史上发生过重要作用。至迟从旧石器时代晚期开始, 人们便开始崇尚红色, 并赋予其某种神圣的性质。随着时代的发展, 人们对颜色的信仰也扩展到包括黄色在内的其他颜色, 甚至到了金属时代, 人们也将颜色信仰体现在铸造技术当中^[2]。但是, 在新石器时代祭祀遗址中, 像禹会遗

址一样, 在各个发掘单位如灰坑、祭祀沟、祭祀坑中普遍随陶器出土一种红黄彩石, 迄今为止还是首次发现的考古学现象。

肉眼观察这些彩石大部分具有红-黄色彩, 应基本属于同一类“彩石”。这些彩石有着怎样的物质特性, 是天然矿石还是人工制品, 是认识相关考古学现象的首要问题。本实验工作选取该遗址 3 号祭祀坑(图 1)中出土的 1 件“红-黄”彩石标本, 进行采样(图 2)。采用的分析手段包括同步辐射 X 射线荧光(SR-XRF)、X 射线衍射(XRD)、激光拉曼光谱(LRS)、电子探针(EPMA)和热释光光谱(TL)分析。其中, SR-XRF 主要用于彩石表层及内部不同显色部位的线扫描、研细混匀的粉末样品的全元素含量分析; XRD 分析不仅能准确鉴定样品中的矿物种类, 还能提供部分矿物形成的地质条件等信息; LRS 分析主要用于对 XRD 分析结果的验证, 并对 XRD 分析中含量较低、峰强较弱的矿物进行鉴定和验证; EPMA 用于对彩石内部光薄片样品的微区矿物元素组成的原位分析, 可准确鉴定因含量低、荧光信号强而未能被 XRD、LRS 分析检测出的矿物。最后, 利用本实验室建立的

收稿日期: 2012-12-13, 修订日期: 2013-03-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41073004)和矿床地球化学国家重点实验室开放基金项目(201003)资助

作者简介: 汪海港, 1984 年生, 中国科学技术大学科技考古实验室博士研究生 e-mail: hgwang@mail.ustc.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: zyjin@ustc.edu.cn

考古材料经热历史的热释光(TL)测定方法,研究这类彩石是否为人工制品。

运用多种光谱分析手段及电子探针检测技术,对该彩石



Fig 1 (a) color stones unearthed in some excavation units; (b) excavation position of color stone in No. 3 sacrificial pit

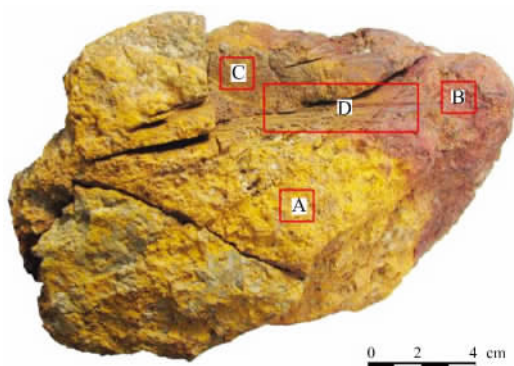


Fig 2 Sampling locations of "red-yellow" color stone unearthed in No. 3 sacrificial pit

A: Yellow area on the surface; B: Red area on the surface;
C: Yellow brown area inside; D: Bonder area of red and yellow

1 实验部分

1.1 样品

该“红-黄”彩石出土编号 JSK3①: 21, 外观大约一半呈鲜红色, 一半呈亮黄色, 近红色部位有少部分棕黄色矿物; 内部呈棕褐色, 中间夹杂亮黄色矿物, 红、黄界面清晰, 出土时红色部位朝下。本项工作对表层红、黄区域及内部棕色区域刮取少许粉末, 进行同步辐射 X 射线荧光(SR-XRF)、X 射线衍射(XRD)、激光拉曼光谱(LRS)测试; 同时沿红-黄交界面区域取样, 用于 SR-XRF 线扫及电子探针(EPMA)微区分析, 在近表层部位刮去粉末提取石英颗粒进行热释光光谱(TL)分析。

1.2 方法

1.2.1 同步辐射 X 射线荧光(SR-XRF)分析

仪器为上海同步辐射光源 BL15U1 硬 X 射线微聚焦及

表层红色和黄色部分, 以及内层棕褐色矿物, 进行了元素分析及矿物成分研究, 目的是为揭示该类彩石的来源和用途, 提供必要的基础性科学信息。

应用光束线站。入射光能量为 16.4 keV, 光斑大小 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$, 能量分辨率小于 2×10^{-4} 。分别取红、黄、棕色粉末样品, 进行元素全谱分析, 信息采集时间 3 min。对包含红、黄颜色的样品进行树脂镶嵌, 平行于截面抛光进行线扫, 线扫时每点信息采集时间为 3 s。

1.2.2 X 射线衍射(XRD)分析

仪器为中国科学技术大学理化实验中心 MXPAHF 型 18 kW 转靶 X 射线衍射仪(日本玛珂公司)。测试条件: Cu 靶, $K\alpha$ 线, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 石墨单色器, 扫描速度为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描角度为 $10^\circ \sim 70^\circ$, 发散狭缝 1° , 接收狭缝 0.15 mm, 散射狭缝 1° 。

1.2.3 激光拉曼光谱(LRS)分析

仪器为中国科学技术大学理化实验中心 LABRAM-HR 型激光共焦显微拉曼光谱仪(法国 JY 公司)。测试条件: 以氩离子激光器为光源, 波长 514.5 nm, 输出功率 1 mW, 物镜 50 \times , 光斑尺寸 $10 \mu\text{m}$, 信号采集时间 20~60 s。

1.2.4 电子探针(EPMA)微区分析

仪器为中科院地球化学研究所电子探针实验室 EPMA-1600 型电子探针仪(日本岛津公司)。测试条件: 光薄片样品喷碳, 仪器加速电压为 15 kV, 电流为 20 mA, 电子束斑直径小于 $1 \mu\text{m}$ 。

1.2.5 热释光光谱(TL)分析

仪器为中国科学技术大学科技考古实验室 RisøTL/OSL DA-20 型释光测量仪(丹麦 Risø 国家实验室)。测试条件: $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y} \beta$ 放射源; 以 $5^\circ \text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率升温至 450°C 。

2 结果与讨论

2.1 SR-XRF

对红、黄、棕不同颜色部位的粉末样品进行 SR-XRF 全谱分析, 并利用欧洲同步辐射装置(ESRF)开发的 PyMCA

软件进行无标样基本参数法(FP)定量分析^[3], 由于选取的入射光能量较高, 因此未对¹¹Si之前的元素进行定量分析。

由元素含量(见表 1)可以看出, 三种不同颜色区域均以 Fe 为主量元素, Ca, K, Ti, Ba, As 含量在 100 ppm 以上, 各区也均含有 Cr, Mn, Zn, Ni, Cu, Kr, Bi, Rb, Sr 等微量

元素。在棕色区域检测到 Ga 元素, 该元素在红、黄区未检测到。此外, 棕色区域 K 和 Mn 元素的含量也比红、黄区的含量明显偏高。由元素组成可以推断, 禹会遗址出土的红-黄彩石为富含多种微量元素的铁矿石。

Table 1 Quantitative result of SR-XRF by fundamental parameters(FP) method/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

	Fe	Ca	K	Ti	Ba	As	Cr	Mn	Zn	Ni	Kr	Bi	Rb	Br	Cu	Sr	Ga
黄色部位	103 600	36 220	25 560	4 537	426.8	224	203.1	71.92	65.95	34.26	22.56	14.78	9.561	9.392	2.9	0.5592	—
红色部位	102 200	5 001	15 380	4 558	534.2	106.9	83.6	1.245	73.46	18.82	33.42	8.062	12.72	1.606	0.216	0.05188	—
棕色部位	66 500	18 060	113 100	8 416	1 038	93.17	39.91	1 128	97.93	35.02	9.071	3.119	66.68	4.269	18.28	76.37	15.27

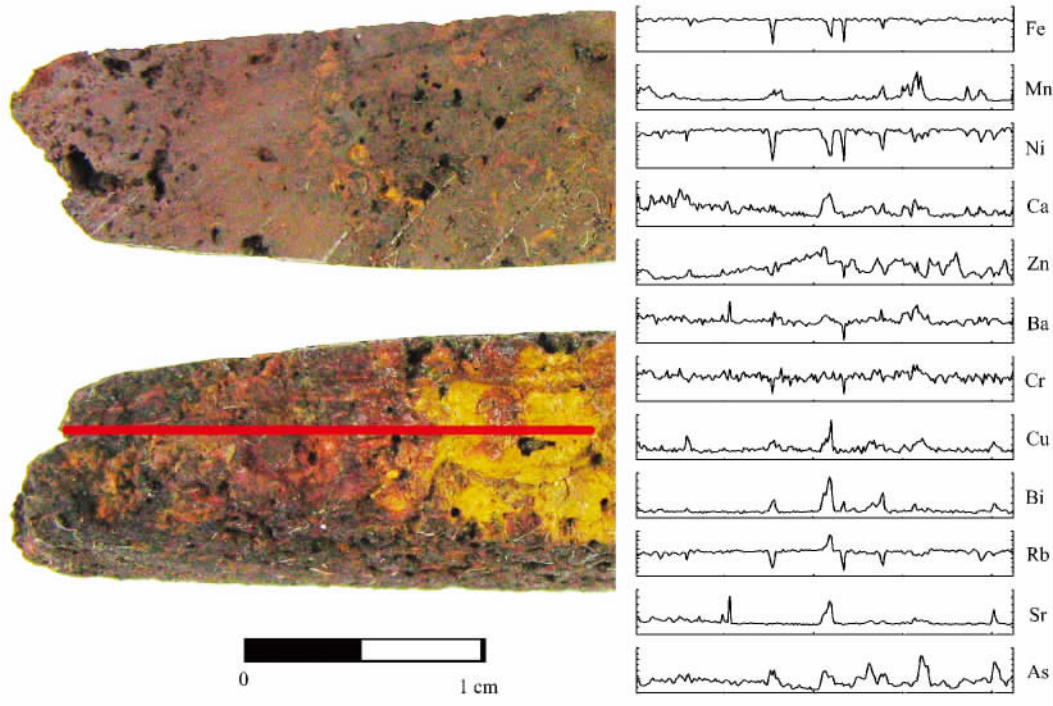


Fig 3 SR-XRF line scanning result of different elements

The left two pictures are two sides of sample D, red line is the scanning line

由图 3 可知, 红色近表层 Mn, Ca, Zn 含量较高。总体来看, 红色区域各元素分布起伏不大, 说明红色质地均匀; 而黄色区域除 Fe, Cr, Rb, Sr 外, 其他各元素含量起伏较大, 可能是黄色区域包含较多的矿物颗粒, 元素在局部分布不均所导致。

2.2 XRD

由黄色粉末样品 XRD 图谱(见图 4)可知, 该部分主要物相为针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)及石英。值得注意的是, 由于 Al 原子半径(0.053 nm)小于 Fe 原子半径(0.064 nm), 因此针铁矿中 Fe^{3+} 容易被 Al^{3+} 代换, 形成 $\alpha\text{-AlOOH}$ ^[4]。通过对 $d_{(110)}$, $d_{(111)}$, $d_{(130)}$, $d_{(140)}$ 值的偏移计算^[4, 5], 针铁矿中 Fe 的代换率约为 3.5 mol%。如此低的代换量, 说明针铁矿应该是在酸度适中的水成土壤环境中形成的^[5]。这对判断该矿石的来源提供了重要信息。

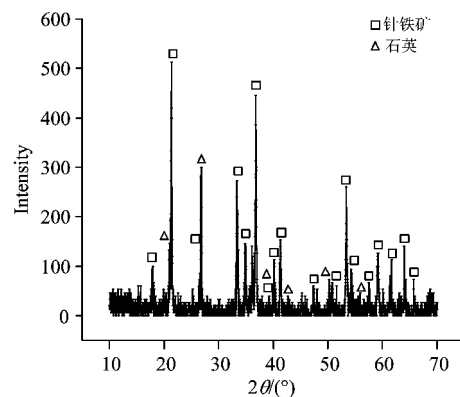


Fig 4 XRD pattern of yellow powder

由红色粉末样品 XRD 图谱(见图 5)可知, 该部分主要物相为氧化铁($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)及石英, 并含有少量的磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)。

Fe_2O_3)。虽然赤铁矿 (hematite) 的主要成分也是氧化铁 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)，但是赤铁矿并无 $d_{(113)}$ 衍射峰 ($2\theta=41.181$)。

由棕色粉末样品 XRD 图谱 (见图 6) 可知，该部分物相包含石英、钠长石及多水高岭石，却并不见含铁矿物的衍射峰，推测该铁矿石内部区域中的铁主要以晶型较差的隐晶质针铁矿形态存在。

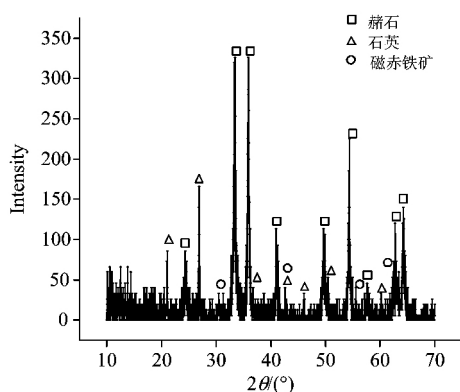


Fig 5 XRD pattern of red powder

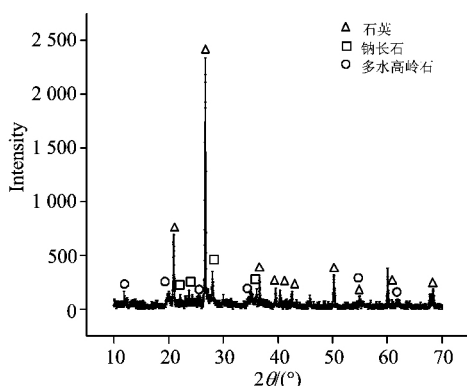


Fig 6 XRD pattern of yellow brown powder

2.3 LRS

黄色样品的拉曼光谱见图 7。由于自然环境中 Al^{3+} 会代换针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 中的 Fe^{3+} ，根据代换量的不同 (最高可达 33 mol%)，晶胞参数及氢键键合强弱所受影响的程度不同，不同针铁矿的拉曼光谱数据也会有比较大的差异^[6]。尽管其中有 3.5 mol% 的 Fe^{3+} 被 Al^{3+} 代换，影响了拉曼光谱的峰位，并且荧光强度较大，但是 216, 299, 399 cm^{-1} 三个峰位也可确定该黄色物质为针铁矿^[7]。

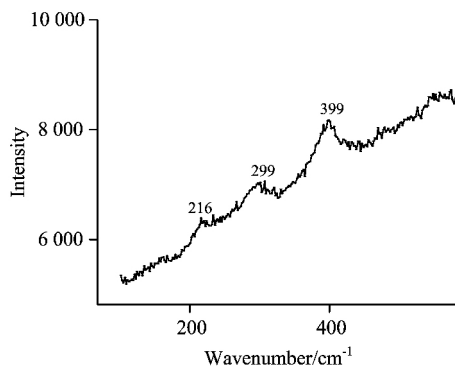


Fig 7 Raman spectrum of yellow powder

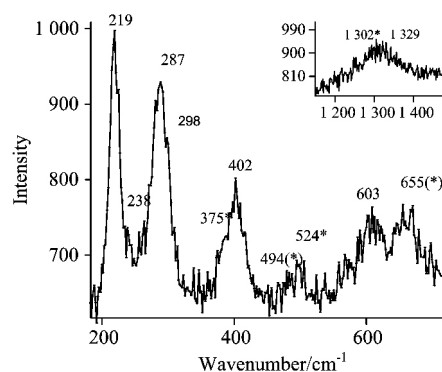


Fig 8 Raman spectrum of red powder

*: Peaks of lepidocrocite;

(*): Peaks of both lepidocrocite and red ochre

红色样品的拉曼光谱见图 8。该物质与纯净的氧化铁 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 的峰位相比整体向低频区位移^[6, 8, 9]，虽然激光输出功率过高时 (7 mW) 会造成这种现象^[10]，但是本项工作所用功率 ≤ 1 mW，因此可以排除这种可能。通过与前人数据对比^[11]，该红色区域拉曼峰位 (219, 238, 287, 298, 402, 494, 603, 1329 cm^{-1}) 与赭石 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + 粘土 + 硅土) 的峰位基本一致。655 cm^{-1} 的峰位，为磁赤铁矿 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 的特征峰峰位^[7, 10]，此外，1302, 524, 494, 375 cm^{-1} 为纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 特征峰^[10]，表明其中还含有少部分纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$)。

棕色样品的荧光信号过强，无法进行拉曼光谱鉴定。

2.4 EPMA

结果见表 2，可见，该矿石不仅含有氧化铁 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、针铁矿，还含有部分铬铁矿、氧化锰矿，及重晶石和金属铋。

Table 2 Contents of elements by EPMA (Wt%)

	SiO_2	P_2O_5	CaO	Cr_2O_3	MnO_2	FeO	Al_2O_3	BaO	SO_3	SrO	Bi
1	3.14	3.90	3.89	4.92	14.66	69.50	—	—	—	—	—
2	4.48	3.29	1.14	2.27	1.55	86.97	0.31	—	—	—	—
3	—	—	1.03	—	—	4.17	—	58.5	33.48	2.82	—
4	—	—	—	—	—	<0.1	—	—	—	—	>99.9

2.5 释光分析与彩石的热历史问题

彩石是天然矿物还是先民利用不同矿物材料人工热熔合

成？另外，在上古类似“燎祭”的仪式过程中有没有被投入过火中？为了解彩石与其经热事件有关的这些问题，利用本实

实验室已建立的考古材料经热事件的分析方法^[12],测定检验彩石是否有类似热熔或者火烧的经热历史。结果发现彩石样品中的石英颗粒释光信号很弱(图9),远小于同遗址内的陶片样品的释光信号,而与无受热历史的工业用地质石英样品信号类似,表明该彩石应该不曾有过经历高温加热的事件。因此,可以排除其在祭祀活动中曾经火烧受热的可能,也证明这些彩石不是由人工热熔不同矿物有意制作形成的。

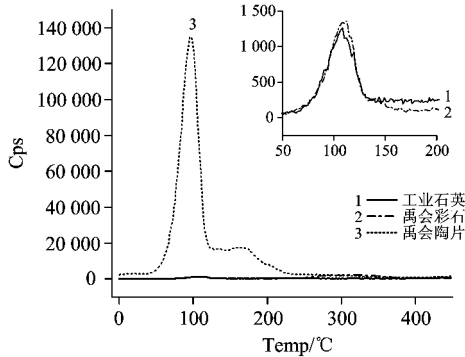


Fig 9 Regenerative TL sensitivity of samples with different thermal history (with a given beta dose of 12 Gy)

2.6 关于彩石的来源和用途

此矿石成分复杂,不同矿物可形成于完全不同的地质环境。针铁矿、锰矿是在风化条件下形成的,也可以因沉积作用而形成于海底或湖底。重晶石则形成于低温热液作用或沉积环境。然而铬铁矿形成于碱性-超碱性岩浆作用环境。但矿石看来不具有沉积岩特征,而具有风化壳氧化带特征。综合来看,该矿石是在内生铁矿化区地表氧化带,并受到低温热液作用而形成。针铁矿可作为黄赭颜料,不同价态的Cr和Mn均是产生各种颜色的元素成分。因此,这类矿石应该形成于某一特定地质环境,实验分析结果为进一步探寻其具体矿产地提供了基础性科学数据。

References

- [1] WANG Ji-huai, ZHAO Lan-hui(王吉怀, 赵兰会). Southeast Culture(东南文化), 2008, (1): 20.
- [2] Hosler D. World Archaeology, 1995, 27(1): 100.
- [3] ZHANG Yan-le, YU Xiao-han(张延乐, 余笑寒). Nuclear Techniques(核技术), 2010, 33(5): 334.
- [4] Thiel R. Magazine for Inorganic Chemistry, 1963, (326): 70.
- [5] Fitzpatrick R W, Schwertmann U. Geoderma, 1982, 27: 335.
- [6] Bouchard M, Smith D C. Spectrochimica Acta Part A, 2003, 59: 2247.
- [7] Kustova G N, Burgina E B, Sadykov V A, et al. Physics and Chemistry of Minerals, 1992, 18: 379.
- [8] Smith D C, Bouchard M, Lorblanchet M. Journal of Raman Spectroscopy. 1999, 30: 347.
- [9] Burgio L, Clark R J H. Spectrochimica Acta Part A, 2001, 57: 1491.
- [10] Faria D L A D, Silva S V, Oliveira M T D. Journal of Raman Spectroscopy, 1997, 28: 873.
- [11] Bell I M, Clark R J H, Gibbs P J. Spectrochimica Acta Part A, 1997, 53: 2159.
- [12] Jin Z Y, Wu Y J, Li G, et al. Quaternary Geochronology, 2012, 10: 387.
- [13] WU Xin-zhi(吴新智). Vertebrate Paleontology and Paleoanthropology(古脊椎动物与古人类), 1960, 2(2): 141.
- [14] Cultural Relics and Archaeology Training Course, Cultural Relics and Archaeology Team of Guangxi Zhuang Autonomous Region(广西壮族自治区文物考古训练班, 广西壮族自治区文物考古队). Archaeology(考古), 1975, (5): 295.
- [15] Gansu Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology(甘肃省文物考古研究所). Archaeology(考古), 2003, (6): 19.
- [16] SU Bo-min, MA Qing-lin, ZHOU Guang-ji, et al(苏伯民, 马清林, 周广济, 等). Dunhuang Research(敦煌研究), 2002, (4): 19.

古人对于红色天然矿物如赤铁矿、赭石的认识和应用较早,如旧石器晚期山顶洞遗址(距今1.8万年^[13])、新石器时代中期南宁长塘遗址(距今7000~8000年^[14]),在墓葬中尸骨周围散布的赤铁矿粉粒,甘肃秦安大地湾二期(距今6500年)一处房址内铺有一层赤铁矿^[15]。在新石器时代晚期及青铜时代早期,也有多处遗址发现赤铁矿或赭石颜料块,如半坡文化的宝鸡北首岭、临潼姜寨、玉门火烧沟等遗址^[16]。其中很多被认为与原始信仰有关。赤铁矿和赭石作为红色矿物颜料在新石器时代彩陶文化中也得到广泛应用。

相对于红色,黄色无机矿物被人们认识和使用较晚。根据前人研究^[17, 18],较早使用的黄色无机矿物可能为雌黄,始用于商代晚期的木棺彩绘;而针铁矿的使用最早可追溯至春秋中晚期,用于陶器彩绘。虽然禹会遗址出土的红-黄彩石色彩艳丽,但是禹会遗址没有发现彩陶或者彩绘文物,因此这些彩色矿石可能并非用作颜料。古人从某一特别矿山产地采取这些红-黄彩石,携带至江淮流域的禹会地区,可能与某种原始信仰和特别祭祀活动有关。

3 结论

经过对该矿石不同颜色区域的SR-XRF, XRD, LRS分析,结果表明该矿石主体为褐铁矿,表层黄色物质主要为针铁矿(α -FeOOH)和石英混合物,红色物质主要为赭石(α -Fe₂O₃+粘土+硅土),包含少量磁赤铁矿(γ -Fe₂O₃)和纤铁矿;内部主要是隐晶质针铁矿,并含有部分石英、钠长石和多水高岭石。EMPA微区分析结果表明,该铁矿石内部还有一定数量的铬铁矿、氧化锰矿,以及少量重晶石及金属铋。热释光分析结果表明该类彩石应该不曾有过经历高温加热的事件,该类矿石可能来自于地质环境较为复杂的某一地区。此外,此类矿物与大量陶器集中出现于禹会遗址中的祭祀坑,应该是祭祀活动用品之一。

- [17] WANG Jin-yu(王进玉). Chinese Minority Science and Technology Series: Chemistry and Chemical Engineering(中国少数民族科学技术丛书·化学与化工卷). Nanning: Guangxi Science and Technology Press(南宁: 广西科学技术出版社), 2003: 406.
- [18] MA Qing-lin(马清林), Berke H. Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2006, 18(1): 4.

Multi-Spectroscopy Applied to Study on a Late Neolithic Colored Stone from Yuhui Site in Huaihe Basin

WANG Hai-gang¹, JIN Zheng-yao^{1, 3*}, XIE Zhi², FAN An-chuan¹, YAN Li-feng^{1, 3}, ZHU Bing-quan⁴, WANG Ji-huai⁵

1. Archaeometry Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

2. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

3. Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

4. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

5. Institute of Archaeological Studies, Chinese Academy of Social Sciences, Beijing 100710, China

Abstract The unearthing of a large number of red-yellow colored stones in Yuhui Site, Bengbu city, Anhui province of China, which was the only site of Longshan culture appointed by “Origin of the Chinese Civilization Project” in the Huaihe River basin, has drawn a widespread attention in archaeology. The present research was undertaken to examine elements, mineral composition and thermal history of one red-yellow color stone in different positions, classified according to specialized colors, by means of synchrotron radiation X-ray fluorescence (SR-XRF), X-ray diffraction (XRD), laser Raman spectroscopy (LRS), electron probe micro-analysis (EPMA) and thermoluminescence (TL). The results show that the main body of the color stone is limonite with a large amount of quartz inclusion. The yellow substances on the surface layer of the color stone were identified as goethite (α -FeOOH), and the red ones as red ochre (α -Fe₂O₃ + clay + silica). The internal yellow brown substances inside the stone are mainly aphanitic goethite with a number of chromites and manganese dioxide, and also with small quantity of barite and bismuth. And the color stones are without historical firing treatment. These kinds of special polymetallic ores with unique nature and complex geologic history, which were unearthed in the late neolithic site with large numbers, may be closely related to some kind of primitive religious beliefs and special sacrificial practices.

Keywords Yuhui site; Red-yellow colored stone; Spectroscopic analysis

(Received Dec. 13, 2012; accepted Mar. 25, 2013)

* Corresponding author