

铅同位素组成在古陶产地判别中的应用

张 翼¹ 马 林¹ 陈江峰¹ 张兆峰¹ 邱 平² 王昌燧²

1 (中国科学技术大学地球和空间科学系 合肥 230026)

2 (中国科学技术大学科技史和科技考古系 合肥 230026)

摘要 对铅同位素组成在鉴别古陶产地上的应用进行了探讨。对采自于河南省贾湖和西山两新石器时代遗址的古陶样品进行了铅同位素组成分析,大部分贾湖样品的铅同位素原子数比 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 18.0—18.4, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 38.4—38.8,而大部分西山样品的铅同位素原子数比 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 18.6—18.8, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 38.7—39.1。因此,对某些产地的古陶,铅同位素组成是鉴别其产地的有力工具。

关键词 古陶, 铅同位素, 贾湖, 西山

中图分类号 K854.2, K876.3, P591⁺.1

考古学者根据器皿的形态特征以及历史记载等鉴别产地,科技考古工作者则利用陶器的物相、主量和微量元素特征等来鉴别陶器产地^[1,2]。除此之外,陶器的铅同位素组成是鉴别古陶产地的有力工具^[3,4]。国际国内大量的地球化学研究表明岩石铅同位素组成有显著的区域性差异^[5-7]。近代铅丢失不会导致铅同位素组成的变化,所以岩石在风化成土的过程中其铅同位素组成不会发生大的改变,那么某一区域土壤的铅同位素组成可能与该地区岩石铅同位素组成有一定的相关性。古人制陶往往是就地取土。在烧制陶器的过程中,即使发生铅的丢失也不会改变制陶原料的铅同位素组成。这样,古陶样品的铅同位素组成应能反映出其产地信息。利用铅同位素进行考古研究的工作在国内外已有了积极的开展,如通过研究古人骨中的铅同位素比值来确定古人的种群关系^[8];不少学者利用铅同位素比值研究古青铜器及其与矿料来源的关系^[9,10]。但用于探讨古陶产地的研究工作相对较少^[3,4]。

新石器时代的一个重要标志是陶器的发明。在新石器时代遗址中发现了大量的古陶器和陶片。作为新石器时代的最主要的遗存物质之一,这些古陶器和陶片给我们带来了大量的相关信息。鉴别古陶的产地,对了解古人类如何生产和使用陶器、古人群之间的交流(如战争或原始交易)等提供有价值的信息。本文测定了取自河南省的两个新石器时代遗址的古陶样品的铅同位素组成并与已有工作比较,对用铅同位素组成鉴别古陶产地进行了探讨。

1 新石器时代古陶产地概况

1.1 古陶产地概况

本文研究的两个新石器文化遗址为贾湖文化遗址和西山文化遗址。

贾湖文化遗址位于河南省舞阳县,地处东秦岭和桐柏地区之间的南阳盆地,距今约 9000—7800 年。在贾湖遗址出土了大量的泥质陶。泥质陶原料来源单一,为天然粘土。

西山文化遗址位于河南郑州北部,是我国仰韶文化的代表,距今 5000—3000 年。遗址距黄河 4km,坐落在一河流的二级阶地上,位于黄淮平原西部。

1.2 地球化学背景

西山文化遗址位于华北板块中部。而贾湖文化区位于作为华北板块和扬子板块界线的秦岭造山带东部。这两个地区的地质发展史、岩石组合和同位素组成均有明显区别。

铅同位素研究表明,上述地区的中生代花岗岩长石铅同位素组成有明显区别。贾湖遗址位于秦岭-北淮阳铅同位素省(A3-2)西部,其中生代花岗岩长石铅同位素的原子数比 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 17.13—17.79, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 15.40—15.56, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 37.58—38.35。其南部为北扬子铅同位素省(B2-2),其中生代花岗岩长石铅同位素的原子数比值显著偏高, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 17.68—18.00, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 15.47—15.60, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 37.77—38.34。西山遗址位于

中国科学院重点科研项目“现代考古技术方法基础研究”(KZ-852-J1-418)、中国科学院知识创新项目“科技考古的若干前沿研究”(KZCX-N04)资助

第一作者:张翼,女,1942年出生,1965年毕业于北京师范大学分析化学和地球化学专业,副教授

收稿日期:2001-06-12,修回日期:2001-09-27

晋中-冀南-鲁西铅同位素省(A2)，区内中生代花岗岩长石铅同位素的原子数比值也较高， $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 17.40—18.40， $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 15.41—15.65， $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 37.52—38.75^[7]。

但是，目前尚缺乏上述地区其他岩类和土壤样品的铅同位素组成数据。

2 分析方法和结果

本文分析了古陶样品的铅同位素的原子数比

值。分析均在中国科学技术大学化学地球动力学实验室进行。质谱测定在 Finnigan/MAT262 多接收器质谱计上完成。铅同位素分析流程见文献[11]。古陶样品用 HF 溶解，铅的分离纯化采用阴离子树脂交换法，质谱分析时以硅胶作发射剂，用标准样 SRM981 控制质量分馏。部分代表性的分析结果列于表 1，其中，SRM 981 为标准样品， $\bar{V}_{26}$ 为本实验 26 次分析的平均值， V_r 为美国国家标准局推荐值。

表 1 河南舞阳贾湖和郑州西山古陶的铅同位素数据

Table 1 Lead isotopic compositions of ancient pottery in Jiahu, Wuyang and Xishan, Zhengzhou, Henan Province

样号 Sample No.	产地 Site	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
H105-3	贾湖(Jiahu)	18.242±0.003	15.572±0.002	38.675±0.006
H124-1	贾湖(Jiahu)	18.339±0.013	15.698±0.012	39.064±0.027
H12410	贾湖(Jiahu)	18.197±0.003	15.528±0.003	38.519±0.007
H13316	贾湖(Jiahu)	18.113±0.002	15.526±0.002	38.475±0.004
H174-1	贾湖(Jiahu)	18.139±0.003	15.535±0.002	38.525±0.006
H187-2	贾湖(Jiahu)	18.617±0.002	15.595±0.002	38.738±0.005
H229-4	贾湖(Jiahu)	18.083±0.002	15.512±0.002	38.450±0.005
H28-10	贾湖(Jiahu)	18.672±0.003	15.596±0.002	38.776±0.006
H28-2	贾湖(Jiahu)	18.225±0.002	15.556±0.002	38.598±0.004
ZX-05-01B	西山(Xishan)	18.643±0.005	15.645±0.004	38.870±0.012
ZX-07-05B	西山(Xishan)	18.414±0.007	15.611±0.006	38.830±0.014
ZX-08-01B	西山(Xishan)	18.668±0.005	15.661±0.005	39.026±0.012
ZX-19-21B	西山(Xishan)	18.724±0.006	15.648±0.005	39.081±0.013
ZX-26-01B	西山(Xishan)	18.686±0.004	15.583±0.005	38.876±0.017
ZX-68-01B	西山(Xishan)	18.697±0.002	15.654±0.002	38.960±0.005
ZX-38-11B	西山(Xishan)	18.773±0.003	15.681±0.003	39.139±0.007
ZX-55-01B	西山(Xishan)	18.481±0.005	15.605±0.006	38.862±0.020
SRM981	$\bar{V}_{26}$	16.892±0.015	15.433±0.020	36.518±0.062
SRM981	V_r	16.937	15.491	36.721

3 讨论

3.1 不同产地古陶的铅同位素组成特征

江苏花厅地区不同文化特征的古陶与贾湖、西山地区古陶的铅同位素组成比较见图 1。其中，JH：贾湖；XS：西山；DWK：花厅（大汶口文化特征）；LZ：花厅（良渚特征）。花厅地区铅同位素组成数据见文献[3]。从图 1a 可以看出，河南舞阳贾湖遗址的古陶（JH）与河南郑州西山遗址的古陶（XS）的 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值范围相似，均为 15.50—15.70；但 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值除少数样品重叠外，有显著不同。大部分贾湖样品的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值为 18.0—18.4；大部分西山样品的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值为 18.6—18.8。在图 1b 中，除一个例外，JH 样品 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值为 38.4—38.8，XS 样品的 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值为 38.7—39.1。显然，西山文化区和贾湖文化区古陶的铅同位素组成

有显著不同，可以由此来判别此二古陶的产地。

应用多元统计方法可以对上述两组样品建立判别函数。判别函数的建立采用费歇准则下的判别分析方法^[12]。由表 1 和图 1 可见，两组样品的 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值变化不大，在判别分析中属于百分比小的变量，因而不作为一个变量参加判别分析。以上述两组数据的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值作为变量进行判别分析，建立判别函数^[12]：

$$f1(x) = (-9.31874) \times (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) + (-9.45970) \times (^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})$$

$$f1(x) = (-535.528) - (-538.560) \quad \text{贾湖区}$$

$$f1(x) = (-538.560) - (-542.098) \quad \text{西山区}$$

两组多元平均值差异显著性检验表明，其差异显著，故判别分析有效。

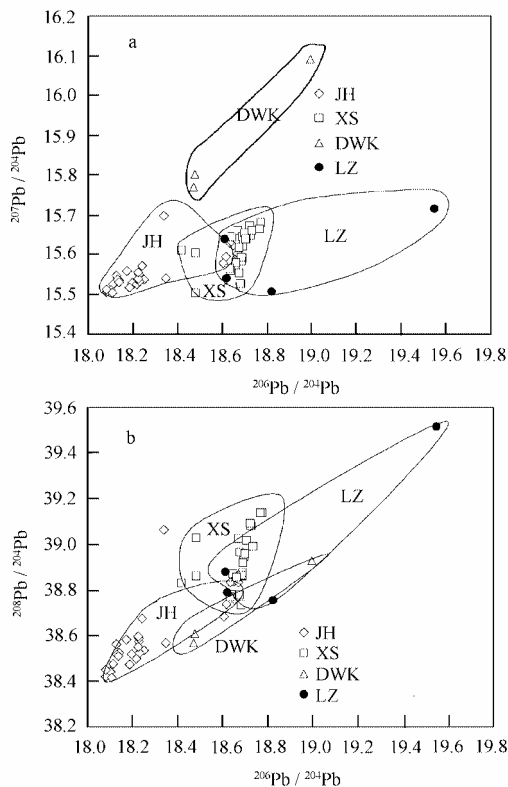


图1 江苏花厅地区不同文化特征的古陶与贾湖、西山地区古陶铅同位素组成比较

Fig.1 Comparison of lead isotopes among different archaic potteries found in Huating, Jiahu and Xishan districts

考古学界经常使用 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 两组比值来表示铅同位素组成。同样利用多元统计方法,以 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 两组比值作为变量进行判别分析,建立判别函数^[12]。

$$f2(x) = (1475.256) \times (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}) + (-489.369) \times (^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})$$

$$f2(x) = 218.012 - 221.982 \quad \text{贾湖区}$$

$$f2(x) = 213.380 - 218.012 \quad \text{西山区}$$

进行两组多元平均值差异显著性检验,结果表明其差异是显著的,判别分析是有效的。

利用铅同位素组成不仅可以区别上述产于河南省的两个不同地区的古陶,而且还可与产于苏北的具有大汶口文化特征和具有良渚文化特征的古陶相区别(图 1a, b)^[3]。显然,来自不同文化区的古陶样品有不同的铅同位素组成。具有大汶口文化特征的古陶样品的铅同位素的原子数比值 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (15.7—16.1),显著高于其它地区古陶样品的比值 (15.5—15.7) (图 1a)。具有良渚文化特征的古陶样品铅同位素比值部分地与西山和贾湖的样品重叠,但若发现很高的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值,那么很可能来自良渚文化区(图 1b)。但由

于所分析的具有大汶口特征和良渚特征的两组样品数量的不足,目前尚不足以建立判别函数。

3.2 不同产地古陶铅同位素组成的地球化学解释

贾湖文化区和西山文化区所在铅同位素省的中生代花岗岩的铅同位素组成有显著差异,A3-2 和 A2 同位素省铅同位素组成数据见文献[7]。贾湖文化区所在的秦岭-北淮阳铅同位素省(A3-2)和西山文化区所在晋中-冀南-鲁西铅同位素省(A2)的中生代花岗岩长石铅与古陶的铅同位素组成范围同时投在图 2 中。图 2a 中,A3-2 省的花岗岩长石铅的原子数比 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比 A2 的低,这一特征与 JH 区和 SX 区的相对位置关系吻合。由于制陶原料粘土是全岩风化产物,且原岩不仅可能是中生代花岗岩,还包括该地区出露的各种岩石,因此制陶原料粘土不能与长石铅直接对比。但这种相对位置关系还是意味着有一定的区域地球化学继承性,更详细的地球化学解释有赖于今后全岩和土壤铅同位素组成的积累。

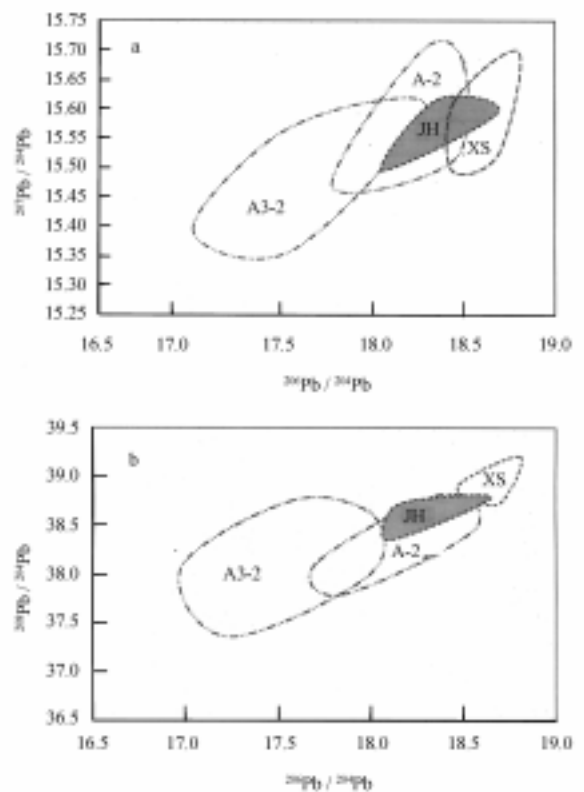


图2 古陶产地及所在地区中生代花岗岩长石铅同位素组成对比图

Fig.2 Comparison of lead isotopic compositions between ancient pottery and feldspars in the Mesozoic granites from the region where the ancient pottery was found

4 结论

我们的研究表明, 铅同位素组成是鉴别古陶产地的有力工具。在积累了相当数据后, 可确定不同产地古陶的特征铅同位素组成值及其范围, 并可建立不同古陶产地之间的铅同位素组成判别函数。铅同位素产地判别判据有时比主量元素和岩相学判据更直接。这种判据可以作为考古判别的补充。特别当古人类发生了迁移, 不同文化特征的古陶器残片混在一起, 如在江苏花厅遗址所见^[3], 铅同位素判别就可以起到关键作用。

当然, 铅同位素判别古陶产地也有很大的局限性, 如某些产地古陶的铅同位素组成变化范围可能重叠。因此, 此判据也需慎用。其前提是对产地和可能的迁移路线有初步估计, 并且由地球化学知识确认可能产地的铅同位素组成不同, 并由已知产地样品验证。

此外, 为了进一步了解古陶铅同位素组成变化机理, 以便在此基础上更好地运用这一判别原则, 研究岩石风化成土过程中的铅同位素变化、积累大量的古陶产地的土壤和岩石 (全岩) 同位素数据也是十分必要的。

参考文献

- 1 池锦祺, 王昌燧, 河西学, 等. 中国科学技术大学学报, 1995, 25(3): 302—307
CHI Jingqi, WANG Changsui, Kazai M, *et al.* Journal of China University of Science and Technology, 1995, 25 (3): 302—307
- 2 Redmount C A, Morgenstein M E. Journal of Archaeological Science, 1996, 23 (5): 741—762
- 3 张翼, 王昌燧, 陈蓉, 等. 科学通报, 1997, 42 (6): 637—639
ZHANG Xun, WANG Changsui, CHEN Rong, *et al.* Chinese Science Bulletin, 1996, 42 (6): 637—639
- 4 Habicht-Mauche J A, Glenn S T, Milford H, *et al.* Journal of Archaeological Science, 2000, 27 (8): 709—713
- 5 Zartman R E. Economic Geology, 1974, 69 (6): 792—805
- 6 ZHU Bingquan. Chinese Science Bulletin (in China), 1990, 36 (15): 1279—1282
- 7 张理刚. 东亚岩石圈块体地质——上地幔基底和花岗岩同位素地球化学及其动力学. 北京: 科学出版社, 1995. 252
ZHANG Ligang. Block-Geology of Eastern Asia Lithosphere —— Isotope Geochemistry and Dynamics of Upper Mantle, Basement and Granite. Beijing: Science Press, 1995. 252
- 8 Carlson A K. Journal of Archaeological Science, 1996, 23 (4): 557—567
- 9 PENG Zicheng, WAN Fubin, YAO Sunan. Chinese Science Bulletin, 1988, 33 (12): 1027—1033
- 10 PENG Zicheng, LI Xiaocen, ZHANG Binglun, *et al.* Chinese Science Bulletin, 1992, 37 (18): 1550—1553
- 11 彭子成, Kwak L. 岩矿测试, 1986, 5 (2): 121—125
PENG Zicheng, Kwak L. Analysis of Rocks and Minerals, 1986, 5 (2): 121—125
- 12 刘承祚, 孙惠文. 数学地质基本方法及应用. 北京: 地质出版社, 1981. 488
LIU Chengzuo, SUN Huiwen. Mathematical Geology: The Basic Methods and Applications. Beijing: Geological Publishing House, 1981. 488

Discrimination of the production sites of ancient pottery by using lead isotopic composition

ZHANG Xun¹ MA Lin¹ CHEN Jiangfeng¹ ZHANG Zhaofeng¹ QIU Ping² WANG Changsui²

¹ (Department of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

² (Department of Scientific History and Archeometry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Discrimination of the production sites of ancient pottery by using lead isotopic composition is discussed in this paper. We have determined the lead isotopic compositions of ancient pottery from the Jiahu and Xishan sites, Henan Province. Most of Jiahu pottery show $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ of 18.0 to 18.4 and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ of 38.4 to 38.8, while most of Xishan pottery show $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ of 18.6 to 18.8 and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ of 38.7 to 39.1. Therefore, the lead isotopes are useful in discriminating the production sites of the ancient pottery in some cases.

Key words Ancient pottery, Lead isotopes, Jiahu, Xishan

CLC K854.2, K876.3, P591^{+.1}