科 学 通 报
第 42 卷 第 6 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 3 月

【研究简报】

花厅新石器时代古陶器产地铅同位素示踪的初步探讨

张 巽[①②] 王昌燧[③] 陈 蓉[③] 芦雪峰[①] 李辉亮[①] 陈江峰[①②]

(①中国科学技术大学地球和空间科学系;②第三世界科学院中国科学技术大学地球科学和天文学高级研究中心;
③中国科学技术大学结构分析研究开放实验室,合肥 230026)

关键词 古陶器产地 铅同位素示踪 花厅

陶器由粘土烧结而成,烧结过程中,其元素和同位素与外界没有交换关系,因此根据其微量元素和同位素组成可以鉴别古陶器的产地.

国际上自 60 年代英国牛津大学科技考古实验室 Catling 分析了爱琴海和地中海东部地区青铜时代的陶片的产地[1]以来,有关古陶器产地的研究与日俱增,我国学者近年也作出了有意义的工作[2].

不少学者利用铅同位素比值探讨了青铜器的矿料产地[3],但用于探讨陶器产地的工作相

图 2 是位于 160 km 深度左右地幔的补偿密度分布,若不考虑零值附近 ± 10 kg/m^3 的量级,全区大部分补偿质量接近零值,意味着在该深度附近密度值比较接近,已无显著的质量差异,从重力分辨角度看来,在这个深度以下,似乎基本接近球对称状态,区内如塔里木附近等有一些零星局部补偿密度异常,可能与局部构造有关. 洪汉净等认为,安第斯山中段第四纪火山活动可见于距海岸线 250 km 的内陆,表明太平洋俯冲板块可以以低角度插入到大陆上地幔腹地[6],而东部海区到华北仍显示出负质量,这可能是太平洋板块俯冲残留影响的结果,并且补偿密度异常线亦可能反映了板块下插延伸至大陆下的大致部位.

致谢 在研究过程中曾得到了刘昌铨、张先康、刘光夏研究员的指导,刘明清、宋建立、邱淑燕等同志给予了大力的支持和帮助,特致谢意. 本工作为地震科学联合基金资助项目.

参 考 文 献

1 Artem'yev M Y E, Kaban M K. Isostatic model of lithosphere in Northern Eurasia. Bulletin of Earth Physics, 1992, 28(3): 189~198

2 叶正仁,谢小碧. 攀西地区的重力均衡与地壳密度结构. 地球物理学报,1985,28(3):260~267

3 冯 锐,张若水,郑书真等. 论华北地区的均衡状态(二). 地震学报,1988,10(4):385~394

4 Artem'yev M Y E, Kaban M K. Isostasy and the cross-spectral method of its study. Bulletin of Earth Physics, 1987, 23(11):935~945

5 马杏垣. 中国岩石圈动力学地图集. 北京:中国地图出版社,1989. 14

6 洪汉净,罗焕炎. 西太平洋俯冲带对中国东部构造的影响. 中国地震,1989,5(4):34~44

(1996-04-16 收稿,1996-07-17 收修改稿)

对较少,国内甚至还未起步. 岩石在近代风化形成陶土的过程中,钕和铅同位素组成不会有明显变化. 而制陶是就地选材,又不可能回炉重新烧制,因此在不同产地的铅和钕同位素组成存在显著差异的前提下,应用铅或钕同位素比值探讨古陶器的产地将可能得到较为可靠的结论. 基于此,作者测定了江苏新沂县花厅遗址出土的部分古陶器的铅同位素比值,对其产地进行了初步的探讨.

1 样品和产地的地球化学背景

江苏新沂县花厅新石器时代陶器遗址,是近年来考古界十分重视并正在进行深入研究和热烈讨论的地区. 该地区出土的陶器明显地具有两种不同的文化风格:具有我国北方地区特征的大汶口文化和具有东南地区特征的良渚文化,因此该地区古陶器的产地判别就会对古陶器的历史意义的解释起重要作用.

大汶口文化区的南部边界在花厅附近,即在大约山东、江苏两省边界. 而良渚文化区分布在江苏南部和浙江北部,中心在太湖周围,而北界也许在江苏中部[2].

地球化学研究表明[4, 5],位于苏北、胶南的苏鲁铅同位素省和包括江苏大部的太湖铅同位素省的铅同位素组成相似,具有华北的铅同位素特征. 而皖南、苏南和浙北则分属于北扬子和南扬子铅同位素省,其铅同位素组成具有华南特征,与华北特征有显著区别(图 1). 花厅村位于苏鲁铅同位素省内;良渚文化区位于南和北扬子铅同位素省北部,北界可能延入太湖省南部. 鉴于此,在此特殊情况下,应有可能根据铅同位素特征区分产自大汶口文化区和良渚文化区北部的陶器样品与产自良渚文化区南部的样品.

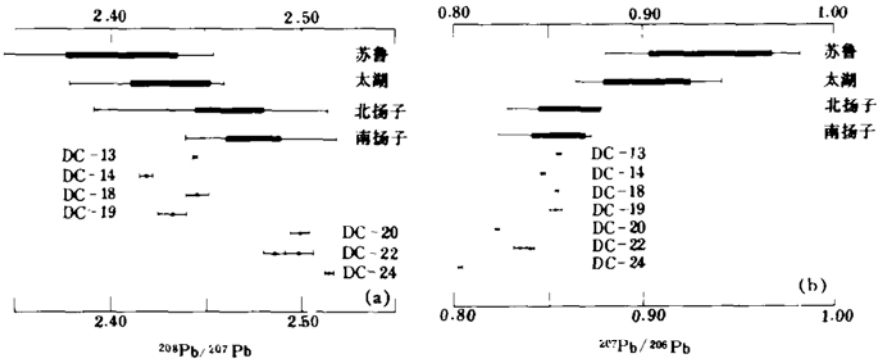

图 1 新沂县花厅古陶器和附近地区火成岩的铅同位素组成

火成岩的铅同位素组成根据张理刚等[4], 80%样品范围用粗线表示. 古陶器样品的范围相当于分析误差(1σ)

2 分析方法与结果

本文研究的样品取自池锦祺等[2]用于岩相学研究的样品组. 取约 0.2 g 古陶样品,用温热的 10%盐酸清洗约 2 h 以除去污染物. 在洁净化学实验室内用玛瑙研钵研磨到 200 目以下,转移到聚四氟乙烯烧杯中用氢氟酸、盐酸和高氯酸混合酸溶解,然后在盐酸加氢溴酸介质中用阴离子交换树脂分离铅[6],再将所分离的铅送质谱测定. 化学分离在中国科学技术大学地球化学实验室进行;质谱分析在中国科学院地质研究所用 VG354 质谱计进行,样品的分析结果和误差列于表 1 和图 1.

表 1　花厅遗址出土古陶器的铅同位素组成

样品号	样品名[a)]	文化属性[2]	$^{207}Pb/^{206}Pb$	$^{208}Pb/^{207}Pb$
DC-13	红陶高柄豆 (M18:1)	大汶口	0.855±0.001	2.444±0.001
DC-14	灰陶杯 (M2:14)	大汶口	0.847±0.001	2.419±0.003
DC-18	红陶鼎 (M48:21)	大汶口	0.854±0.001	2.446±0.006
DC-19	红陶器 (M61:41)	大汶口	0.854±0.003	2.433±0.008
DC-20	灰陶罐 (M58:20)	争议	0.824±0.001	2.499±0.005
DC-22/1	灰陶钵 (M52:1)的外层	良渚	0.840±0.002	2.486±0.006
DC-22/2	灰陶钵 (M52:1)的内层	良渚	0.835±0.003	2.496±0.010
DC-24	黑皮陶豆 (M50:41)	良渚	0.804±0.001	2.515±0.003
KF 长石	Rb-Sr 同位素分析标准		0.947±0.001	2.452±0.008

a)括号内为原始编号

DC-22 样品具有双层结构. 外层为白色,质地较细. 内层为黑色,质地较粗. 我们把内层和外层样品分别分析,得到了基本一致的结果,这不仅表明二者同源,而且也可以作为样品分析结果重复性的一种检验.

为了减少制陶和分析过程中可能的同位素分馏的影响,本文所报道的结果没有用传统的 $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ 和 $^{208}Pb/^{204}Pb$ 比值,而采用 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 和 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 比值. 由于同位素分馏是相对质量差的函数,所以采用本文的数据表达方式可使同位素分馏的可能影响减到最小.

3　讨论

从表 1 和图 1 可见,所分析 7 个样品的铅同位素组成大体可分成两组:DC-20, 22, 24 为一组,其 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 低而 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 高,DC-13, 14, 18, 19 组则恰好相反. 这两组之间的差别在 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 关系图(图 1(a))上特别显著,前一组比值范围相当于南、北扬子铅同位素省范围的高端,而 DC-13, 14, 18, 19 组的比值落在苏鲁和太湖铅同位素省的 80% 样品范围内. 在 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 图上(图 1(b)),这两组样品间的同位素比值差别仍然存在,但不如 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 比值差别显著. 具有大汶口文化特征的陶器(DC-13, 14, 18, 19)的 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 与该产地岩石的 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 比值一致,说明它们就是就地生产的、没有经过长途搬运,它们的岩相和微量元素特征也支持这一结论[2]. DC-22 和 24 的文化特征、岩相学和微量元素特征均表明它们产于良渚文化区[2],与同位素证据一致. 而且同位素证据进一步指出它们产于良渚文化区的南部地区,显然它们是经过物物交换,文化交流或战争带到北方的. 对 DC-20 的区分本有争议,其文化属性和岩相特征类似于大汶口文化[2],但铅同位素组成却与产于良渚文化区的样品相似,因此此样品尚需进一步研究. 如果 DC-20 产于良渚文化区,那么可以推论或许当时良渚文化区的人们已有意识地模仿具大汶口文化特征的陶器,或者此样品的文化特征可以从新的角度重新审定. 如果前一推论成立,那么可以进一步再推论当时良渚人曾在良渚区域内有意识制作,或被要求制作具有大汶口文化特征的陶器,然后以某种方式带往北方. 这意味着有意识的交换活动或更可能猜测为大汶口人曾一度占领过良渚区域.

在图 1(b)中,不同产地陶器的铅同位素组成分为两组,但不像图 1(a)中那样与产地岩石的铅同位素组成有显著的对应关系. 这表明或者在风化过程中,或者在与地下水作用过程中,或者在制陶过程中曾发生过铅同位素组成的变异. 这可能的同位素分馏需要进一步的研究.

本文的结果表明,用铅同位素组成,特别是 $^{208}Pb/^{207}Pb$ 可以有效地判别古陶器的产地. 将这一示踪工具与文化特征、岩相学、微量元素等其他研究手段结合起来,将可提供许多新的重

科 学 通 报
第 42 卷 第 6 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 3 月

【研究简报】

在原油中发现超过 C_{40} 的长链藿烷

王培荣① 黎茂稳② S. R. Larter③
(①江汉石油学院分析测试研究中心，荆沙 434102；② Geological Survey of Canada, Canada；
③ University of Newcastle, Newcastle upon Tyne NE1 7RU, UK)

关键词 有机地球化学 长链藿烷 长链莫烷 细菌藿四醇 未熟原油

碳数超过 30 的藿烷被称为长链藿烷(Extended hopanes). 据我们所知，超过 C_{35} 的长链藿烷仅有两篇报道：Rullkötter 和 Philp[1]在 Illinois 和 Thornton 沥青中发现一个长侧链 17α (H) 藿烷系列，其碳数范围达 C_{40}；前苏联科学院 Ostroukhov 等[2]曾在中亚 Shakarlyk 沥青矿发现一个 C_{32}～C_{39} 的长链苯并藿烷系列. 通过对辽河盆地高升油田未熟原油的研究，在原油中发现两个超过 C_{40} 的长链藿烷系列——17α (H), 21α (H)-藿烷类和 17β (H), 21α (H)-莫烷类.

1 样品的地质和地球化学背景

本文样品采自辽河西部凹陷高升油田，该油田主要油层有三套，即下第三系沙河街组的沙四上高升油层、杜家台油层和沙三下莲花油层. 各油层具有不同的地质特征，高升油层为粒屑灰岩岩性油藏，杜家台油层为白云岩、灰岩类边水断块油气藏，莲花油层为陆源碎屑浊积岩气顶、底水岩性-构造油藏. 与邻近冷家地区产出的原油相似[3]，高升油田未经生物降解的原油饱和烃组分具植烷优势，气相色谱图上 n-C_{17} 烷烃很强地突出在其他正构烷烃峰之上，原油具低熟的特征，表现在 C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R) 的比值很低(<0.3)和富含卟啉类化合物(>200 $\times 10^{-6}$)[4]. 沙三段(Es3)油藏已遭受轻至中等程度的生物降解.

要信息.

为更好、更准确地运用铅同位素示踪工具，还需要进一步开展一些基础研究，如风化和制陶过程中的铅同位素行为、典型古陶器产地的岩石、土壤和古陶器铅同位素组成的对比研究等. 此外，铅和钕同位素的综合研究应能提供更可靠的古陶器产地鉴别标志.

参 考 文 献

1 Catling H W, Blin-Stoyle A E, Richards E E. Correlations between composition and provenance of Mycenaean and Minoan-pottery. Annual Rep Brit School Athens, 1963, 58:94～115
2 池锦祺，王昌燧，河西学，等. 中国新沂县新石器时期古陶器的产地分析研究. 中国科学技术大学学报，1995, 25(3): 302～307
3 彭子成，李晓岑，张秉伦，等. 云南铜鼓和部分铜、铅矿料的铅同位素示踪研究. 科学通报，1992, 37(8):731～733
4 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
5 张理刚，王可法，陈振胜，等. 中国东部中生代花岗岩长石铅同位素组成与铅同位素省划分. 科学通报，1993, 38(3): 254～257
6 彭子成，Kwak L. 玄武岩中铅同位素和微量铀钍铅的测定. 岩矿测试，1986, 5(2):121～125

(1996-04-23 收稿，1996-08-26 收修改稿)