

· 综述与进展 ·

岩矿地球化学分析测试技术在古代玉器产地溯源中的应用及进展

张跃峰¹, 丘志力¹, 杨炯^{1,2}, 谷娴子^{1,3}, 李志翔^{1,4}, 刘志超¹, 黄康有¹

(1. 中山大学地球科学与工程学院, 广东省地球动力作用与地质灾害重点实验室, 广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广东 珠海 519000; 2. 泰山学院旅游学院, 山东 泰安 271000; 3. 上海博物馆, 上海 200003; 4. 广东省珠宝玉石交易中心, 广东 广州 511400)

摘要: 古玉产地溯源研究对揭示文明早期玉石资源开发利用和跨区域物质、文化交流等都具有重要的意义。由于测试分析手段及研究样品本身的制约, 古玉产地溯源至今仍然是制约古玉文化交流研究的难题及瓶颈。近年来, 随着研究的深入及科学测试手段的进步, 地质、考古及文博界开展了更为密切的跨学科合作, 对古代玉器产地溯源技术进行了许多新的探索, 并取得了一些较为重要的成果。本文在团队工作及前人研究的基础上, 对质子激发 X 射线荧光 (PIXE)、X 射线荧光光谱 (XRF)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS)、电子探针 (EPMA) 等多种主微量元素地球化学分析测试技术及放射性同位素、稳定同位素地球化学技术在古代玉器产地溯源的应用情况进行了梳理, 综合分析了不同测试方法在古玉溯源中的工作进展, 并对当前古玉产地溯源研究中存在的问题进行了探讨。总体来说, 岩矿地球化学分析测试技术的应用对古玉溯源研究起到了重要的推动作用, 而对已知玉矿资源系统的地质学研究及玉料的主微量元素、同位素地球化学数据库的建设和新的无损、样品尺寸不受限的原位岩矿地球化学分析技术的开发及其在古玉样品测试中的大规模应用, 应是未来古玉溯源研究工作的重点方向。

关键词: 古代玉器; 产地溯源; 地球化学示踪; 现代测试技术; 进展

中图分类号: K876.8; P575; P597

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2022)06-1169-18

Applications and progress of petrogeochemical testing techniques in tracing the origin of ancient jade

ZHANG Yue-feng¹, QIU Zhi-li¹, YANG Jiong^{1,2}, GU Xian-zi^{1,3}, LI Zhi-xiang^{1,4}, LIU Zhi-chao¹ and HUANG Kang-you¹

(1. School of Earth Sciences and Engineering, Guangdong Key Laboratory of Geodynamics and Geological Hazards, Guangdong Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources Exploration, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519000, China; 2. School of Tourism, Taishan College, Taian 271000, China; 3. Shanghai Museum, Shanghai 200003, China; 4. Guangdong Gems & Jade Trading Center, Guangzhou 511400, China)

Abstract: The provenance study of ancient jade artifacts is of great significance to reveal the exploitation and utilization of jade resources, cross-regional material and cultural exchanges in the prehistoric age. Due to the constraints of the test methods and the disquisitive samples, tracing the origin of ancient jade artifacts is still a bottleneck restricting the research of jade archaeology. In recent years, with the deepening of archaeological research

收稿日期: 2022-03-28; 接受日期: 2022-09-22; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(41673032, 41173041, 42003022); 山东省自然科学基金项目(ZR2015DM008)

作者简介: 张跃峰(1989-), 男, 博士后, 主要从事宝玉石地质、考古学研究, E-mail: zhangyuef@mail.sysu.edu.cn; 通讯作者: 丘志力(1963-), 男, 教授, 主要从事岩石学及宝石学教学与研究, E-mail: qiuzhili@mail.sysu.edu.cn。

and the advancement of scientific testing methods, the geological, archaeological and museological communities have carried out closer interdisciplinary cooperation, and made many new explorations on the origin tracing technology of ancient jade artifacts, and some important results have been achieved. Based on the results of predecessors and our team, this paper summarizes the research of the application of multiple modern major and trace elements testing techniques, such as proton induced X-ray emission (PIXE), X-ray fluorescence spectrometer (XRF), laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer (LA-ICP-MS), electron probe microanalysis (EPMA), as well as radioisotope and stable isotope geochemistry in the origin traceability of ancient jade artifacts. The progress of different geochemical testing techniques in tracing the origin of ancient jade artifacts is comprehensively analyzed, and the problems in the current researches are discussed. Overall, petrogeochemical testing techniques have contributed significantly to the provenance study of prehistoric jade artifacts. The key topics of the future researches should include: systematic geological research of known jade resources, the construction of geochemical (main and trace elements, isotopes) database of jade materials from different geographic origins, the development of nondestructive sample-size-unlimited petrogeochemical analysis techniques and their large-scale applications in the testing of ancient jade samples.

Key words: ancient jade artifacts; origin traceability; geochemical tracing; modern testing technology; progress

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41673032, 41173041, 42003022); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2015DM008)

玉,石之美者。新石器时代以来,透闪石玉、蛇纹石玉、绿松石等单矿物岩石以其坚韧、美观的特性从石料中被挑选出来,制成装饰、沟通神灵的玉器(袁永明, 2003)。根据考古发现,中国境内玉器的使用历史最早可追溯至距今9 000年左右的黑龙江饶河小南山遗址(李有骞等, 2019),并一直延续至今,形成了中华文明特有的底蕴深厚的玉文化。中国古代玉器是东方文化的瑰宝,在中华民族多元一体格局的形成过程中曾起到过不可忽视的重要作用(费孝通, 2003)。有不少学者认为,和西方青铜器时代近于同时,中国存在一个独特的“玉器时代”(闻广, 1990; Harlow & Sorensen, 2005)。

但是,由于溯源及断代信息不易提取,玉器在早期的考古实践中并不受重视,近年来,随着田野考古发掘的有序开展以及出土玉器数量的不断增加,玉器考古开始成为中国考古学研究具有鲜明特色的重要组成部分(刘国祥, 2019)。古玉玉料溯源的研究对揭示中国古代社会先民活动范围、开采加工和运输能力等区域科技生产力水平以及物品交换模式和贸易路线等均有重要的指示意义,是21世纪东亚考古的重大课题之一(王巍, 2008; Wang, 2011; 邓聪等, 2017)。然而,由于古玉样品无损测试的要求,测试分析手段的选择受到很大的制约,绝大部分古玉科学研究仍停留在材质鉴定的阶段,产地溯源技术成为制约古玉文化交流研究的瓶颈

(丘志力等, 2019)。本文主要根据最近10年前人的相关研究成果,结合我们团队工作,分析讨论了现代地球化学分析测试技术在古代玉器溯源研究中的应用进展,并对存在的有关问题进行了探讨。

1 主微量元素地球化学分析技术及其应用

古代玉器溯源研究中,主要利用无损/近无损的测试方法对玉石器的主量、微量元素(包括稀土元素)组成进行原位半定量、定量分析。常用的技术手段包括质子激发X射线荧光(PIXE)、X射线荧光光谱(XRF)、电子探针(EPMA)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)等。

通常来说,古代玉器的材质多为矿物组成单一的单矿物岩石,主量元素含量较为固定。不同产地来源的玉料主量成分上并没有明显差异,因而很难仅通过主量元素含量来探讨古玉的产地来源。实际上,古玉的主量元素数据多通过无损的半定量、定量测试手段获取,只能与红外、拉曼、X射线衍射等谱学数据联用,才能对其材质进行准确鉴定,避免地球化学数据的多解性。

不同产地的玉料在其成矿过程中会明显受到不同地质环境的约束,导致其微量元素的组成存在系统性差异。成因类型不同的玉料,在微量元素组成

上往往具有明显差异,通过微量元素较容易进行区分。如古玉材质中常见的透闪石玉、蛇纹石玉均可根据成矿物质来源的不同,分为超基性岩型(幔源)和大理岩型(壳源),二者在 Cr、Ni 等相容元素含量上差异显著(Harlow & Sorensen, 2005; Barnes, 2018)。对于同种成因类型的玉料,由于成矿大地构造背景、母岩成分、流体类型、温压条件等存在差异,不同产地的玉料在微量元素组成上也存在着细微的差异。通过不同产地现代玉料的微量元素对比研究,有可能发现其“产地指纹特征”,进而区分玉料的产地来源,可为研究古代玉器的来源问题提供科学依据。相当多的研究表明,微量元素、稀土元素分析技术在玉器的产地来源判别中起到重要作用(Siqin *et al.*, 2012; 钟友萍等, 2013; Luo *et al.*, 2015; 先怡衡等, 2016; 周安丽等, 2020)。目前的研究已证实,部分微量元素具有产地标型性,如江苏小梅岭透闪石玉中 Sr 含量数倍于其他产地,可达 $n \times 10^{-4}$ (Zhang *et al.*, 2012); 四川龙溪透闪石玉中 V、Mn、P 远高于其他产地,具有产地标型性(Siqin *et al.*, 2012; 白洞洲等, 2022); 山东泰山绿岩带超基性岩型蛇纹石玉以较低的 Cr/Ni 值区别于其他超基性岩型蛇纹石玉(程佑法等, 2014; 张跃峰等, 2015; 杨炯等, 2021)。

1.1 质子激发 X 射线荧光(PIXE)

质子激发 X 射线荧光(PIXE)是一种常见的离子束分析技术,采用加速器加速后的高能质子为激发源轰击样品,诱发样品原子发射特征 X 射线,通过检测 X 射线的波长/能量、强度,来确定待测样品的元素种类和含量(Ishii, 2019; Fedi, 2021)。PIXE 实验采用外束技术,能够在非真空环境中完成,不受仪器样品仓尺寸的限制,由于其快速、无损、多元素同时分析的特性,PIXE 在考古学中广泛应用于玉器、石器、陶瓷、玻璃、绘画等化学成分分析研究(Gan *et al.*, 2010; 张斌等, 2014; Fedi, 2021)。根据前人研究,PIXE 可对原子序数 $Z \geq 11$ 的元素进行定量分析,常量元素分析误差约 5%,微量元素分析误差约 15%,对 K 和 Ca 的分析灵敏度达 2×10^{-6} ,对高原子序数元素的分析灵敏度约 20×10^{-6} (Gan *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2011)。

近年来,PIXE 在国内外古代玉器的无损化学元素分析中获得了广泛的应用。在国内,依托复旦大学现代物理研究所加速器实验室的 PIXE 设备,许多学者对国内大量的出土玉器进行了测试分析,取

得了较为丰硕的成果(顾冬红等, 2010; Gan *et al.*, 2010; 董俊卿等, 2011, 2012, 2017; 王荣等, 2011; Dong *et al.*, 2016)。Gan 等(2010)利用 PIXE 结合 XRD、Raman 等谱学分析方法对浙江余杭良渚遗址群的百余件出土玉器进行了测试分析,确认其材质主要为透闪石玉,并有少量蛇纹石玉和滑石质、云母质岩石等,其中透闪石玉具有较低的 Cr、Ni 含量,判断其成因类型为镁质大理岩型,通过较低的 Sr 含量排除玉料来自江苏小梅岭的可能性。董俊卿等(2011)综合利用 PIXE、XRD 和 Raman 这 3 种无损分析方法,准确鉴别出了河南出土新石器时代至东周 90 余件玉器的材质,发现新石器时代至夏代,河南出土玉器材质以绿松石为主,透闪石玉很少,自商代开始,透闪石玉激增并占据主体地位;根据微量元素分析结果,探讨了绿松石、透闪石质古玉可能的玉料来源,为探索黄河中下游地区出土玉器的溯源问题提供了重要的参考。Dong 等(2016)分别采用无损的 PIXE 和有损的电感耦合等离子体原子发射光谱技术(ICP-AES)对我国几个典型矿区的蛇纹石玉样品的微量元素进行了测试分析,结果具有较好的一致性,说明 PIXE 无损分析技术可用于蛇纹石玉的微量元素分析;在此基础上利用 PIXE 技术分析多个先秦遗址出土的 18 件蛇纹石质古玉,根据 Cr、Co、Ni 等微量元素的组成,推测了这些蛇纹石质古玉可能的玉料来源。

相比国内,PIXE 在国外玉石器溯源研究方面的应用更为广泛,相关技术也在不断推陈出新。其中,最主要的研究集中在黑曜石这种重要的史前石质工具材料的溯源研究上,利用 PIXE 分析古代黑曜石的主微量元素,并与现代黑曜石成分数据库比对,通过多元素地球化学投图、多元统计分析(例如主成分分析、聚类分析)等手段判断其可能的来源,进而探究史前区域间贸易交流路线,在地中海地区、中北美洲均有大量成功的案例(Gazzola *et al.*, 2010; Quarta *et al.*, 2011; Constantinescu *et al.*, 2014; Agha-Aligol *et al.*, 2015; Le Bourdonnec *et al.*, 2015)。另外,显微 PIXE(μ -PIXE)技术的应用将 PIXE 测试的空间分辨率提高到微米级,拓展了 PIXE 的使用范围,使得玉石内包体的化学成分分析成为可能。Kostov 等(2012)利用 μ -PIXE 技术对来源于保加利亚西南部新石器时代遗址的 7 件透闪石质古玉及其中的铬铁矿包体进行了化学成分分析,并通过与全球主要产地的透闪石玉地球化学数据对

比,为巴尔干地区此类材料的来源和分布研究提供了参考。Re 等(2013)对阿富汗、塔吉克斯坦、西伯利亚、智利等4个产地的青金石中黄铁矿包体进行了 μ -PIXE分析,结果发现不同产地青金石中黄铁矿包体的Ni、Cu、Se等元素差异较大,具有产地指示性。随后,Lo Giudice 等(2017)对来自古埃及的11件青金石中的透辉石、黄铁矿包体进行了 μ -PIXE化学成分测试,并与现代阿富汗、塔吉克斯坦、西伯利亚的青金石样品中的包体数据比对,确定其中至少有9件青金石制品的玉料来自阿富汗,认为在公元前1世纪存在着跨越4 000 km的青金石贸易路线。此外,基于 μ -PIXE的化学元素填图技术也开始受到重视,并应用到古玉溯源研究中(Pichon *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2018; Nikbakht, 2020)。

然而,相比其他地球化学测试手段,PIXE技术在古玉溯源研究中应用并不广泛,近年来逐步被XRF、LA-ICP-MS取代。作为一种离子束分析技术,PIXE分析仪器设备结构复杂,价格昂贵,难以普及,无法进行现场分析,样品需运输到实验室进行分析,增加了文物的安全风险;同时,大部分元素检测限在 10×10^{-6} 以上,对低含量的微量元素,如稀土元素等,无法进行准确测试,进一步限制了PIXE的应用。

1.2 X射线荧光光谱(XRF)

X射线荧光光谱(XRF)分析是通过X射线激发待测物质的原子,使之产生次级的特征X射线而进行物质成分分析的方法。根据探测特征X射线方式的不同,分为波长色散X射线荧光光谱分析(WD-XRF)和能量色散X射线荧光光谱分析(ED-XRF)。WD-XRF是地质学中岩矿主量元素定量分析的一种基准方法,测试结果的准确度较ED-XRF更高,但制样要求较高,通常需要将样品破碎成粉末,再熔融成玻璃片后进行测试,很少应用于古玉的地球化学分析(刘勇胜等, 2021)。相较而言,ED-XRF更为灵活,测试速度快,无需制样,满足无损检测的要求,近年来越来越受到文博领域研究者的重视(张欣睿, 2020; 周越等, 2021)。

ED-XRF分析通常只给出样品的能谱图,而不是直接的定量分析结果,但通过解析能谱图,可对样品的化学成分进行定性、半定量及定量分析。实际的古玉溯源研究中,可直接以多元素的荧光峰强度比代替定量结果进行玉料的产地判别分析。最近,Carò 等(2021)在对埃及、近东和中亚地区出土

的1 400多颗绿松石的研究中,使用Fe、Cu、Zn和As特征X射线的相对强度对这些绿松石进行了分类,结果显示绿松石的化学组成与考古学来源具有较强的相关性,反映了不同遗址绿松石玉料来源的差异。受基体效应影响,ED-XRF的定量分析通常需要采用同种材质的标样建立校准曲线来进行含量校正(刘松等, 2015; 刘继富等, 2022)。

近几年,便携式X射线荧光光谱仪(pXRF)不断推陈出新,市场上常见的pXRF可以检测的元素范围为Mg~U,部分仪器可检测到Na及以上的元素,多数元素检测限优于 10×10^{-6} 。仪器通常内置数据校正程序,直接给出元素含量数值。由于pXRF无法检测到低原子序数的元素,因此数据使用过程中,需注意所使用设备的元素检测范围。对于含有pXRF无法检测到的元素的玉石种类(如透闪石玉、蛇纹石玉的结构水,大理岩的碳酸根离子,翡翠中的Na),需要对pXRF的元素含量数据进行重新校正,校正方法可采用内标法(以成分中含量稳定的元素作为内标)或归一法(需扣除理论化学组成中未能检测到的元素含量)。为评估pXRF测试结果的准确性和重现性,许多学者对大量样品进行过pXRF与激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)、电子探针(EPMA)、中子活化(NAA)等的对比分析,结果显示在微量元素含量较高时($>100\times 10^{-6}$),pXRF分析结果与这些实验室内大型仪器具有较好的一致性,证实了pXRF分析方法的可靠性(Mitchell *et al.*, 2012; Frahm, 2014; De Francesco *et al.*, 2018; Suda *et al.*, 2021; 张跃峰, 2021)。需要说明的是,对于含量较低的微量元素(低于 100×10^{-6}),pXRF分析结果误差较大,利用其进行古玉溯源分析时需要慎重。

pXRF在国外古代黑曜石制品的产地溯源研究中有大量成功的案例,已成为黑曜石溯源分析的最重要手段(Frahm, 2014; Tykot, 2017; De Francesco *et al.*, 2018; Suda *et al.*, 2021)。其他材质的玉料中,对产地具有指示意义的元素(如稀土元素等)含量普遍较低。受限于仪器对低含量元素较差的测试精度,pXRF在这些古玉研究中的作用主要体现在主量元素的无损分析测试,结合谱学测试手段,可对古玉的材质进行快速准确的鉴定。超基性岩型透闪石玉、蛇纹石玉中Cr、Ni含量高于大理岩型成因者数百倍,通过pXRF分析可以确定古玉的成因类别,进而推测可能的产地。杨炯等(2022)利用

pXRF 对大汶口文化蛇纹石质古玉和国内重要产地蛇纹石玉进行了对比分析, 结果显示大汶口文化蛇纹石质古玉的 Cr/Ni 值与绿岩带型泰山蛇纹石玉一致, 提供了大汶口文化部分蛇纹石质古玉就地取材的科学证据。

因为快速、无损、便携的特性, pXRF 多与便携式红外、拉曼等谱学分析手段联合用于古玉的现场检测, 避免了古玉跨区域运输的安全风险, 大大推进了国内外的古玉科技考古研究(董俊卿等, 2013; Zhao *et al.*, 2014, 2016; Tsydenova *et al.*, 2015; 王凯等, 2015; Tykot, 2016, 2017; De Francesco *et al.*, 2018; 王荣等, 2018; 王亚伟等, 2018; 鲁昊等, 2021; 袁仪梦等, 2021; Chen *et al.*, 2022)。

1.3 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是地质学中全岩微量元素分析的主流方法(刘勇胜等, 2021), 可同时对 Li~U 范围内的绝大部分元素含量进行检测, 分析精度高, 检测限低至 10^{-9} 量级。ICP-MS 测试前需将样品破碎成粉末, 取少量样品粉末(约 50 mg), 通过复杂、漫长的化学前处理过程配制成溶液, 再上机测试。

早期有部分学者对良渚文化、金沙古玉残件进行过溶样法 ICP-MS 测试, 通过稀土元素等对其玉

料来源进行了溯源探索, 取得了积极的进展(程军等, 2000, 2005; 向芳等, 2008)。虽然 ICP-MS 全岩微量元素分析具有非常高的精度, 但其本身属于有损测试, 难以满足无损检测的要求, 近年来已很少直接应用于古玉的溯源研究。

学者们多利用 ICP-MS 对多产地现代玉料进行分析, 获得高精度的玉料微量元素数据库, 并从中筛选出适用于玉料产地判别分析的地球化学“指纹”, 建立产地判别方法; 再利用其他无损/微损地球化学分析方法对这些元素进行对比分析, 将基于 ICP-MS 分析的玉料产地溯源方法推广到其他无损/微损地球化学分析手段, 进而应用于古玉溯源研究。在这方面, 已有一些成功的案例。例如, 钟友萍等(2013)利用 ICP-MS 等测试分析方法, 对国内主要产地透闪石玉的全岩微量元素进行系统的对比和分析, 揭示出国内主要产地透闪石玉稀土元素的差异性, 以此建立了利用稀土等微量元素进行产地判别的逻辑模型, 为透闪石玉的产地判别提供了依据。在蛇纹石玉产地溯源研究上, 张跃峰等(2015)对国内主要产地蛇纹石玉进行了 ICP-MS 全岩微量元素分析, 发现不同成因类型的蛇纹石玉 Cr、Co、Ni 的组成和比例差异显著, 具有产地指示性, 以此建立了利用 Cr-Co-Ni 判别图解(图1a)的蛇纹石玉产地判别方法(张跃峰等, 2015; 杨炯等, 2021); 之后,

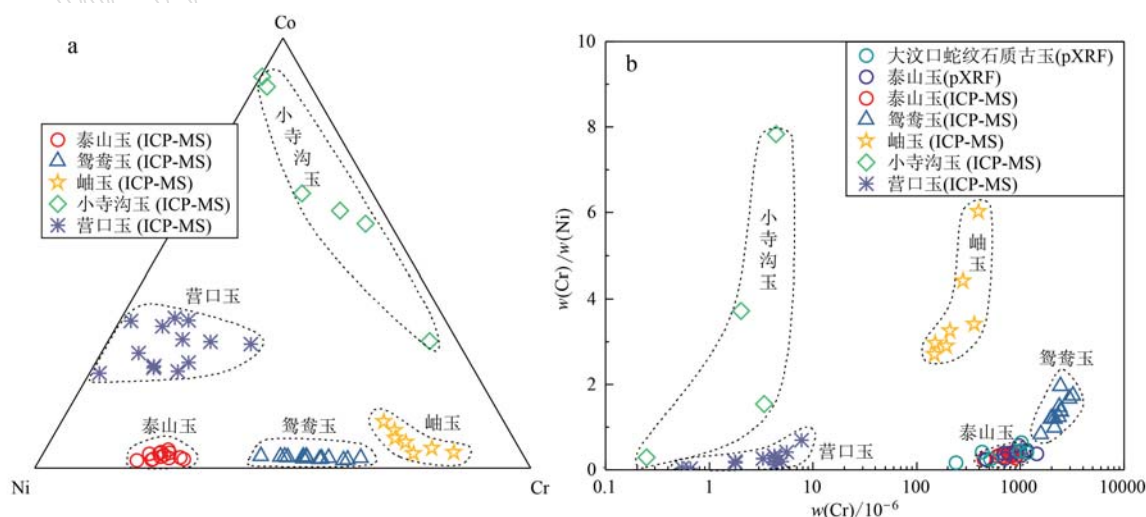


图1 Cr-Co-Ni (a, 杨炯等, 2021)和 Cr/Ni-Cr(b, 杨炯等, 2022)蛇纹石玉产地判别图解

Fig. 1 Cr-Co-Ni (a, from Yang Jiong *et al.*, 2021) and Cr/Ni-Cr (b, from Yang Jiong *et al.*, 2022) diagrams for distinguishing the origin of serpentine jade from different producing areas

ICP-MS 数据来源: 泰山玉(杨炯等, 2021), 鸳鸯玉(葛云龙等, 2011), 岫玉(王时麒等, 2007), 小寺沟玉(范桂珍等, 2011), 营口玉(王长秋等, 2014); pXRF 数据来源: 泰山玉和大汶口蛇纹石质古玉(杨炯等, 2022)

ICP-MS data sources: Taishan jade (Yang Jiong *et al.*, 2021), Yuanyang jade (Ge Yunlong *et al.*, 2011), Xiuyan jade (Wang Shiqi *et al.*, 2007), Xiaosigou jade (Fan Guizhen *et al.*, 2011), Yingkou jade (Wang Changqiu *et al.*, 2014); pXRF data sources: Taishan jade and Dawenkou serpentine jade artifacts (Yang Jiong *et al.*, 2022)

杨炯等(2022)利用 pXRF, 结合红外光谱原位测试, 对山东泰山蛇纹石玉进行分析, 在蛇纹石玉 Cr/Ni-Cr 产地判别图解上(图 1b), 泰山玉 pXRF 数据均投在 ICP-MS 数据分布范围内, 验证了 pXRF 用于蛇纹石玉产地判别的可行性, 拓展了蛇纹石玉 Cr-Co-Ni 产地判别图的使用范围; 以此为基础, 较好地指示出大汶口文化超基性岩型蛇纹石质古玉的玉料来源。

地质学中, 常将激光剥蚀系统(LA)与 ICP-MS 联用(即 LA-ICP-MS)进行矿物微区主微量元素、同位素分析, 具有原位、快速、准确、多元素同时检测的优势(陈意等, 2021; 刘勇胜等, 2021)。LA-ICP-MS 具有较高的空间分辨率, 对样品表面平整度要求不高, 用于元素定量分析时, 样品表面留下的剥蚀坑直径通常小于 50 μm , 深度约 20 μm , 肉眼很难察觉, 属于微损/近无损检测, 非常适合古玉样品的主微量元素分析。

近 10 年来, LA-ICP-MS 技术在古玉溯源研究中被大量使用, 取得了一系列重要的成果(谷娴子等, 2010; 李晶等, 2010; 鲍怡等, 2013; Poretti *et al.*, 2017; 闵梦羽等, 2017; Zhang *et al.*, 2021)。以透闪石质古玉溯源研究为例, 李晶等(2010)利用 LA-ICP-MS 对江苏省溧阳市小梅岭玉矿的透闪石玉样品进行了分析, 并与良渚文化庄桥坟遗址出土的透闪石质古玉样品进行了对比, 发现两者在微量元素组成上具有明显差异, 说明良渚文化玉器玉料并非来自附近的小梅岭玉矿, 从而推翻了前人认为的良渚文化玉料“就地取材”的假说。谷娴子等(2010)利用 LA-ICP-MS 对西汉徐州狮子山楚王陵出土的玉衣片、玉棺片进行检测, 并与国内重要产地透闪石玉成分数据进行对比, 结果发现这些古玉微量元素组成与新疆和田透闪石玉较为相似, 排除了玉料来自岫岩、汶川、栾川、溧阳的可能性, 为我国古代玉石供应体系研究提供了重要资料。

最近, 随着人工智能技术的引入, 宝玉石产地溯源技术迎来了飞速的发展(Lore & Klemens, 2018; Groat *et al.*, 2019)。部分学者利用 LA-ICP-MS 建立系统的多产地透闪石玉化学成分数据库, 通过机器学习方法, 构建出的透闪石玉产地判别模型, 准确率可达 90% 以上, 为透闪石质古玉的溯源研究提供了技术支撑(Luo *et al.*, 2015; 张跃峰, 2021)。目前, 该技术已成功应用于我国史前玉器的产地溯源研究中, 证实早在距今 4 000 年前甘肃

西北部玉料已经东传进入中原地区(丘志力等, 2020; 张跃峰, 2021)。

受限于 LA-ICP-MS 密闭式剥蚀池的尺寸(一般直径/长度 < 5 cm, 部分厂商采用的双体积剥蚀池尺寸可达到 10 cm $\times$ 10 cm), 目前还只能对小件古玉进行测试。值得期待的是, 国内外研究人员针对大尺寸样品积极开发开放式 LA-ICP-MS 分析方法, 并取得了一些突破(Asogan *et al.*, 2009, 2011; Wagner & Jędral, 2011; Glaus *et al.*, 2012; Kántor *et al.*, 2012; 周帆等, 2021), 未来大件珍贵古玉的 LA-ICP-MS 原位无损分析有望实现。

1.4 电子探针(EPMA)

电子探针(EPMA)在地质学中常用于分析矿物微区主量元素和部分高含量微量元素, 具有高空间分辨率、无损、低基体效应等优点(刘勇胜等, 2021)。

作为一种原位分析技术, 电子探针具有极高的空间分辨率(束斑直径低至 1 μm), 在古玉溯源研究中常用于古玉本身及其中包体的化学成分精准测定(Hung *et al.*, 2007; 谷娴子等, 2010)。需要特别说明的是, 古玉 LA-ICP-MS、ED-XRF 的测试结果采用内标法校正时, 内标元素的含量通常采用电子探针的测试值。

电子探针在古玉溯源研究中应用并不普遍, 但有一些成功的案例。如 Hung 等(2007)利用电子探针对东南亚考古出土的公元前 3 000 年到公元 1 000 年的大量透闪石质古玉及其中的铬铁矿包体进行了测试分析, 结果发现这些透闪石玉及其铬铁矿包体的化学组成与台湾丰田透闪石玉基本一致, 而与世界上其他产地透闪石玉明显不同, 揭示了台湾丰田透闪石玉从新石器时代便已进入东南亚地区, 围绕中国南海海岸线的南部和东部形成一个直径 3 000 km 的古玉文化交流圈。

2 同位素分析技术及其应用

同位素地球化学分析在地球科学研究的诸多领域均有广泛的应用, 可为地质过程提供年代学的信息, 示踪物质来源与演化过程(韦刚健等, 2022)。作为地质作用的产物, 不同产地玉石矿床的成矿时代、物质来源、成矿模式、温压条件等不尽相同, 在同位素地球化学特征上也会有相应的反映。同位素分析技术有助于揭示古玉本身蕴藏的矿床学信息,

进而追溯其玉料产地来源。近年来,很多学者对此寄予厚望,进行了大量积极的探索,并取得了一定的成果。

同位素可分为放射性同位素和稳定同位素,两类同位素在古代玉器产地溯源研究中有不同的应用。

2.1 放射性同位素方法及其应用

在溯源研究中,放射性同位素主要用于玉料形成年代的测定,常用的同位素体系包括 K(Ar)-Ar、Rb-Sr、U-Pb 等。理论上,通过玉料成矿年龄的测试,可为古代玉器的玉料来源提供一定的参考。目前,相关的研究工作主要集中在现代玉料上,直接针对古玉的测试还比较少(Chou *et al.*, 2009)。本文仅以透闪石玉为例进行具体分析。

透闪石玉矿床的成矿年代测定一直是一个难题,相关的研究主要从成矿相关围岩、侵入岩及玉料本身等开展同位素年龄的分析(王时麒等, 2007; Yui *et al.*, 2014; Ling *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2015, 2016; 雷成等, 2018; 于海燕等, 2018)。对于古玉,只能从玉料本身入手获得同位素年龄,方法包括主体矿物的 K(Ar)-Ar 法、Rb-Sr 法及玉料中副矿物的 U-Pb 法。其中, K(Ar)-Ar 法多见于早期的文献,有一些应用的案例(Lanphere & Hockley, 1976; 王时麒等, 2007; 于海燕等, 2018)。部分学者尝试以此为基础,测定古玉玉料的成矿年龄,进而进行古玉产地溯源分析。如,Chou 等(2009)采用 Ar-Ar 法对 2 件凌家滩出土玉器进行年龄测试,结果 2 件古玉样品均得到较为分散的同位素年龄,作者认为古玉在埋藏过程中受沁,影响了 Ar-Ar 同位素测试结果。

由于透闪石玉通常含有较低的 K 含量和过剩的 Ar, K(Ar)-Ar 同位素体系难以对透闪石玉成矿年代进行准确测定,因而没有获得大规模应用。同样透闪石玉中 Rb 含量较低,也影响了 Rb-Sr 法在透闪石玉成矿年龄测试中的应用(Adams *et al.*, 2007)。

近年来,许多学者在品质较差、杂质矿物较多的透闪石玉中分选出了锆石、榍石等富 U 副矿物,以此开展透闪石玉 U-Pb 法测年,并取得了一系列较重要的成果(Liu *et al.*, 2015, 2016; 刘喜锋等, 2017; 雷成等, 2018; 张勇等, 2018; Gao *et al.*, 2019; 郑奋等, 2019; Liu *et al.*, 2021; 邹好等, 2021)。例如, Ling 等(2015)利用 SIMS 对河南栾川透闪石玉中的共生榍石进行测年,获得 361 ± 4 Ma 的同位素年龄;刘

琰等对新疆和田透闪石玉中锆石进行 SHRIMP U-Pb 定年,获得 420 ~ 380 Ma 的年龄(Liu *et al.*, 2015, 2016);雷成等(2018)利用 LA-ICP-MS 对青海小灶火透闪石玉中的热液锆石进行 U-Pb 年龄测试,获得 416.4 ± 1.5 Ma 的成矿年龄。邹好等(2021)利用 SIMS 对辽宁岫岩桑皮峪透闪石玉中锆石、榍石进行测年,均获得约 1 850 Ma 的成矿年龄。

需要注意的是,上述针对玉料本身的 K(Ar)-Ar 法、Rb-Sr 法均属于需要取样的破坏性测试,目前还无法进行原位分析;而用于 U-Pb 法定年的锆石、榍石等副矿物多出现在成矿过程中与侵入岩关系密切的品质较差的青玉中,在距离侵入岩较远的品质较好的白玉、青白玉中较为罕见,前人文献中 U-Pb 分析用的锆石、榍石多为品质较差的大块青玉(数公斤)破碎后,通过重砂分选出来的,含量十分稀少,在玉石表面发现适合原位分析的富 U 副矿物的概率很低。另外,透闪石玉中出现的锆石等副矿物可能是捕获的继承锆石,并非形成于透闪石玉成矿过程,而其年龄是透闪石玉成矿年龄的上限,不能真正代表透闪石玉成矿年龄(Ling *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2015)。由于地质历史上的大地构造运动影响的范围巨大,即使地理位置相差很远的多个透闪石玉矿床,仍有可能是同个构造热事件产物,成矿年龄也可能近乎一致。综合上述因素,我们认为在目前的技术条件下,放射性同位素方法还较难以直接用于透闪石质古玉的产地溯源。

除用于年代学测试外,放射性成因子体同位素(如 Pb、Sr 同位素等)在考古学中多用于古陶瓷、古玻璃、古青铜器的矿料来源研究(Nord & Billström, 2018; Killick *et al.*, 2020),在绿松石质古玉溯源研究也有不少成功的案例(Thibodeau *et al.*, 2015, 2018; Hedquist *et al.*, 2017; 李延祥等, 2021; 先怡衡等, 2021)。例如,李延祥等(2021)利用多接收器等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)对齐家坪遗址 M42、磨沟遗址 12 座墓葬出土的绿松石制品进行了 Pb、Sr 同位素的检测,明确提出了齐家坪遗址的绿松石源于陕西洛南绿松石矿区,而磨沟遗址的绿松石(包括磷铝石)产地应为新疆哈密绿松石矿区;先怡衡等(2021)利用热电离质谱(TIMS)对秦岭东部 5 个产地绿松石样品进行了对比研究,发现利用 Pb、Sr 同位素和 Sr 含量可将它们相互区分,并将其应用于二里头遗址出土绿松石文物的产地溯源(图 2),推测洛南河口古代绿松石采矿遗址可能为二里头绿

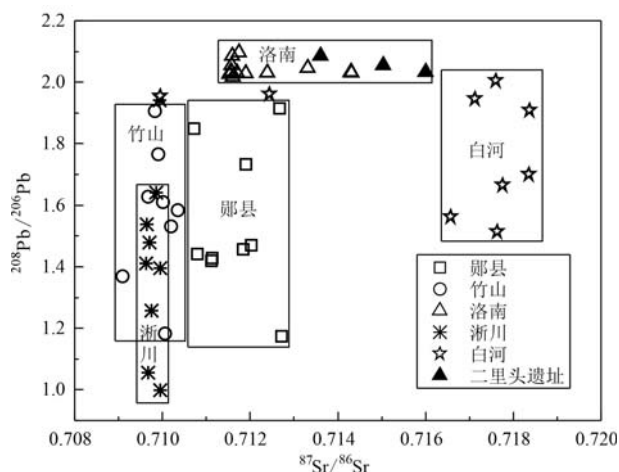


图2 二里头遗址出土绿松石产地判别的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 图解(引自先怡衡等, 2021)

Fig. 2 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diagram for origin discrimination of turquoise unearthed from Erlitou Site (cited from Xian Yiheng *et al.*, 2021)

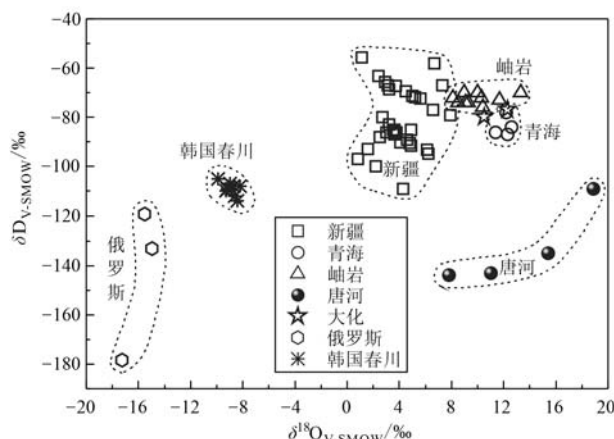


图3 东亚不同产地大理岩型透闪石玉H、O同位素散点图[据Gao等(2020)改绘]

Fig. 3 δD - $\delta^{18}\text{O}$ scatter diagram of marble-type nephrite from different origins in East Asia(modified after Gao *et al.*, 2020)

松石产地之一。但是在常见玉石种类中,Pb、Sr等元素含量普遍较低,对于这些同位素的分析,目前还缺乏有效的原位分析方法,需要取样经复杂的化学前处理后测试,制约了其在古玉溯源研究中的应用。

2.2 稳定同位素方法及其应用

稳定同位素包括C、H、O、N、S等传统稳定同位素和Li、B、Mg、Ca、Fe、Cu、Zn等非传统稳定同位素,在地质学上主要用于探讨地质作用的演化历史及物质来源(朱祥坤等, 2013; 韦刚健等, 2022)。近年来,稳定同位素也被广泛用于古代玉器材料溯源研究工作中。

H、O、C等传统稳定同位素在古玉溯源研究应用方面的工作开展较早。闻广等早在1993年便已认识到透闪石玉的H、O同位素特征可用作判别古玉玉料来源的重要参考,通过对陕西张家坡西周墓地出土玉器的H、O同位素分析,并与现代不同产地透闪石玉进行对比,认为其玉料是多来源的(闻广等, 1993a)。Gao等(2020)收集了已发表的世界范围内大理岩型透闪石玉的H、O同位素数据,发现不同产地透闪石玉的H、O同位素组成差别明显(图3),并将其归因为成矿流体的差异,证实了利用H、O同位素区分透闪石玉产地的可行性。

H、O、C等传统稳定同位素分析通常由气体稳定同位素质谱仪完成,需取样(约50 mg),属破坏性测试,在古玉溯源研究中受到一定的限制,因而近年

来没有大规模开展。受益于原位同位素质谱分析技术的进步,部分学者开始利用二次离子探针(SIMS)对玉石进行这些传统稳定同位素的原位分析探索。例如, Schmitt等(2019)开发了利用SIMS进行透闪石玉原位O同位素分析的方法,并对贝加尔地区3个不同矿区透闪石玉的O同位素进行了分析,发现了3个矿区透闪石玉O同位素组成的差异,为透闪石质古玉溯源研究提供了新的可行方案。张跃峰等利用SIMS对国内5个产地透闪石玉中石墨包体进行了C同位素原位测试,结果发现这些产地透闪石玉中石墨C同位素组成分布范围各不相同,很少有重叠,可作为透闪石玉产地溯源的指纹性特征,为含石墨透闪石质古玉的产地溯源提供了新的方法(Zhang *et al.*, 2017; 张跃峰, 2021)。

近年来,随着实验测试手段的进步,特别是多接收器等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)、SIMS的运用, Li、B、Mg、Ca、Fe、Cu、Zn等非传统稳定同位素受到地学界重视,同时被引入到考古学矿料来源研究中(Stephens *et al.*, 2021)。一些学者尝试利用SIMS对绿松石质古玉进行原位H、Cu同位素分析,以追溯其玉料来源(Hull *et al.*, 2008, 2014; Othmane *et al.*, 2015)。不过,由于Cu的同位素分馏易受表生环境氧化还原反应影响,绿松石矿床内部Cu同位素的变化范围较大,有学者对其用于玉料产地溯源的可靠性提出了质疑(Stephens *et al.*, 2021)。对于Ca、Fe、Cu、Zn等重元素来说,同一元素的同位素质

量数之间的差异比较小,导致同位素分馏较小,同位素组成变化范围较窄,不同产地玉料同位素值分布区间往往会重叠,因而不适合用于古玉溯源研究(Stephens *et al.*, 2021)。Li、B、Mg 等轻元素可以产生很大的同位素分馏,同位素组成变化范围较宽,在古玉溯源方面有一定的潜力,未来可深入开展玉料中这些元素的同位素研究。

3 利用地球化学分析测试技术开展中国古代玉器溯源的探索进程

中国古代玉器科学溯源的研究工作主要还是利用岩矿地球化学分析测试来开展,大致沿着以下3类不同的路径进行:

(1) 以肉眼、简单的放大观察和岩矿经验鉴定特征为主进行产地的分析。这种研究从19世纪开始,一直延续到现在,主要是通过对玉料矿物组成及结构肉眼观察,结合现代玉料的观测经验判读获得对产地的认知(张培善, 1982; 申斌, 1991; 古方, 2007; 王时麒等, 2007; 王强, 2008; 郭明建, 2017; 邓淑苹, 2018; 于明, 2018; 徐琳, 2020)。例如,许多学者在对黑龙江饶河小南山遗址、红山文化、良渚文化、大汶口文化、龙山文化等史前遗址出土透闪石质玉器现场观摩时,发现这些遗址中均有大量呈黄色调的古玉,与辽宁岫岩透闪石玉典型的黄白、黄绿色外观十分相似,据此推测这些史前遗址玉器的玉料可能来自辽宁岫岩(古方, 2007; 王时麒等, 2007)。

(2) 通过矿物谱学结合岩矿地球化学测试的方法,开展古玉器玉料矿物成分及部分主微量元素的对比。此类工作从20世纪70年代开始至今一直在进行。该方法实质上是依据岩石矿物谱学、主量元素特征进行古玉矿物组成的判别,加上古玉化学成分与小部分现代玉料的对比来进行玉料成因类型和来源的推定。早期代表性的工作如我国地质研究者闻广等利用红外光谱技术(粉末法,微损)开展对于出土玉器矿物的鉴定,并通过与现代玉料矿物组分进行综合比较,来进行产地的研判(闻广, 1990; 闻广等, 1993a, 1993b)。近年来,由于测试技术的快速发展,便携式设备的原位无损测试方法被广泛应用于古玉的现场检测,大大推进了古玉科技考古学研究。和第1类的探索相比,这类的工作已有了明显的进步,但产地分析结果仍然具有较大的推测成分,无法满足考古及文博界开展不同区域文化玉器

来源鉴定及对比实际工作的需要(张培善, 1982; 郑建, 1986; 闻广, 1990; 闻广等, 1993a, 1993b; 朱海信等, 2001; 冯敏等, 2003; 朱勤文等, 2011, 2016; Tsydenova *et al.*, 2015; Kostov, 2019; 陈天然等, 2020; 刘继富等, 2022)。

(3) 第3类的探索始于20世纪末期,一直到现在还在不断进步中。这种类型的工作是在开展古玉无损/微损测试的基础上,研究者结合对现代玉料(含古玉矿遗址玉料)主微量元素及同位素、成因地质学、地球化学标型/指纹特征的研判,建立数据库,通过数理模型的分析,进行古玉器玉料的溯源。这个阶段的研究不仅着眼在玉料的矿物组成及主量元素组成上,同时对于微量及同位素的标型特征进行了针对性较强的工作,部分成果已可以将遗址出土玉器和具体的玉矿产地进行科学的关联。对部分新石器时代玉器玉料产地来源进行的分析结果显示,研究可以获得较为确切、有指向意义的结论(程军等, 2000; Hung *et al.*, 2007; 王荣等, 2007; 向芳等, 2008; 谷娴子等, 2010; 李晶等, 2010; Zhang *et al.*, 2011; 钟友萍等, 2013; Luo *et al.*, 2015; 王亚军等, 2016; Yu *et al.*, 2018; Schmitt *et al.*, 2019; 周安丽等, 2020; Zhang *et al.*, 2021; 李延祥等, 2021; 先怡衡等, 2021; 张跃峰, 2021)。

近年来,越来越多的学者开始探索通过无损/近无损地采集透闪石玉的红外(FTIR)、拉曼(Raman)、激光诱导击穿光谱(LIBS)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)数据,并运用机器学习方法进行现代透闪石玉的产地判别研究,取得了积极的结果(Luo *et al.*, 2015; 谷岸等, 2015; 王亚军等, 2016; Yu *et al.*, 2018; 徐荟迪等, 2019; 杨婷婷等, 2020)。但是由于样品涵盖的产地较少、数量不足,方法的可行性仍然有待检验(谷岸等, 2015; 徐荟迪等, 2019; 杨婷婷等, 2020),目前多停留在技术方法的探讨阶段,真正落实到古玉的产地溯源上的应用尚少(张跃峰, 2021)。

显然,从岩矿地球化学技术发展的角度来看,古玉的溯源研究主要沿着矿物岩石结构观察—矿物谱学介入—主微量元素测试—稳定同位素及放射性同位素研究综合应用的路径不断深入,其中基础的岩石矿物学观测始终是必须和重要的工作。

随着研究的深入,中国新石器时代不同遗址出土玉器基本的岩石矿物学特征及样貌已被逐步认识。其中,台湾卑南文化、四川金沙遗址玉器的部

分玉料被确认主要为“就地取材”(Hung *et al.*, 2007; 向芳等, 2008); 大汶口文化玉器则既有本地来源, 同时可能也有异地输入(杨炯等, 2022)。中国最早的玉矿遗址的发现显示, 公元前 2 000 年前现今甘肃省所在的西北地区较大规模的玉矿开采已经开始, 至少在中国的夏代开始, 不同产地的“玉料工业”系统也已经存在(陈国科等, 2019; 丘志力等, 2020)。

4 主要存在问题及展望

目前主要存在问题如下:

(1) 关于不同区域、矿区玉料成矿地质作用与玉料标型特征关系的研究仍然非常薄弱。

(2) 对现代不同玉石矿床成玉过程的认识仍然较为有限, 特别是透闪石玉成因矿物学的研究不够深入, 且部分古玉矿可能已经枯竭, 无法获得可对比的数据, 这对古玉玉料科学溯源研究产生了明显的制约。

(3) 古玉埋藏过程受到沁蚀, 目前关于受沁可能对玉器微量元素带入带出影响的研究非常薄弱, 导致很多测试数据很难真正用于玉料的溯源, 需要开展更深入的研究。

(4) 近年来发表的古玉研究的相关论文, 普遍存在着对玉料地球化学数据的过度解读, 把古玉与现代某一产地玉料数据的一致性(并不一定是真正的指纹/标型证据)作为产地判别的唯一依据。在缺乏诊断性证据时, 对古玉玉料来源的认识有待检验。

(5) 目前的古玉地球化学分析较多是在地质学实验室完成的, 所用仪器设备主要为地质学研究设计, 不一定适合古玉样品的分析, 特别是大件古玉的无损/近无损分析, 有必要建立专门针对文物样品的区域性、高级别的大型科技考古实验室, 以便开展专门技术的开发研究。

针对上述问题, 展望未来, 本文提出以下几点建议:

(1) 古玉溯源研究是一个涉及多学科交叉的工作, 地球化学分析测试技术的进步对这个方向的研究具有举足轻重的作用。

(2) 大型仪器技术方法的进步, 特别是部分精密地球化学测试方法的突破, 例如, 不受样品尺寸限制的测试技术的出现, 有可能对未来的古玉溯源

工作产生重大影响, 产出新的重要成果。

(3) 成功的古玉溯源依赖于全面、系统的玉矿资源数据库及考古、博物馆体系大量古玉样品的可获得有效特征性数据的测试比对, 因此, 需要地质、考古、文博以及仪器技术部门的密切合作才有可能获得系统性的突破, 可谓任重道远。

References

- Adams C J, Beck R J and Campbell H J. 2007. Characterisation and origin of New Zealand nephrite jade using its strontium isotopic signature[J]. *Lithos*, 97(3~4): 307~322.
- Agha-Aligol D, Lamchi-Rachti M, Oliyai P, *et al.* 2015. Characterization of Iranian obsidian artifacts by PIXE and multivariate statistical analysis[J]. *Geoarchaeology*, 30(3): 261~270.
- Asogan D, Sharp B L, O'Connor C J P, *et al.* 2009. An open, non-contact cell for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(7): 917~923.
- Asogan D, Sharp B L, O'Connor C J P, *et al.* 2011. Numerical simulations of gas flows through an open, non-contact cell for LA-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(3): 631~634.
- Bai Dongzhou, Zhang Yuefeng, Qiu Zhili, *et al.* 2022. A preliminary study on the gemological characteristics and formation of “Longxi Jade” in Wenchuan, Sichuan Province[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 24(3): 1~9(in Chinese with English abstract).
- Bao Yi, Zhu Qinwen, Wang Zhiguo, *et al.* 2013. Jade composition of archaic jade artifacts from Tomb M2011 of the Guo State in Sanmenxia, Henan Province[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 15(4): 8~18(in Chinese with English abstract).
- Barnes G L. 2018. Understanding Chinese jade in a world context[J]. *Journal of the British Academy*, 6: 1~63.
- Carò F, Schorsch D, Smieska L, *et al.* 2021. Non-invasive XRF analysis of ancient Egyptian and near Eastern turquoise: A pilot study[J]. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 36:1~14.
- Chen D, Yang Y, Qiao B, *et al.* 2022. Integrated interpretation of pXRF data on ancient nephrite artifacts excavated from Tomb No. 1 in Yuehe Town, Henan Province, China[J]. *Heritage Science*, 10(1): 1~12.
- Chen Guoke, Qiu Zhili, Jiang Chaonian, *et al.* 2019. Report on the archaeological survey of the jade mining site at Hanxia in Dunhuang, Gansu[J]. *Archaeology and Cultural Relics*, (4): 12~22(in Chinese).

- nese with English abstract).
- Chen Tianran, Qin Ling, Wu Weihong, *et al.* 2020. Preliminary scientific and technological analysis of jade artifacts unearthed from 07M23 at Lingjiatan site in Anhui Province[J]. Cultural Relics in Southern China, (3): 151~158(in Chinese with English abstract).
- Chen Yi, Hu Zhaochu, Jia Lihui, *et al.* 2021. Progress of microbeam analytical technologies in the past decade (2011~2020) and prospect[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 40(01): 1~35(in Chinese with English abstract).
- Cheng Jun, Wang Changsui, Li Dewen, *et al.* 2005. Analysis of the phases and trace elements of the jades from Liangzhu culture sites and the Fangwanggang Han tomb[J]. Archaeology, (7): 70~75 (in Chinese with English abstract).
- Cheng Jun, Yang Xueming, Yang Xiaoyong, *et al.* 2000. REE characteristics of the Liangzhu culture jade artifacts excavated from Yaoshan site, Zhejiang Province, and their archaeological implications[J]. Chinese Rare Earths, (4): 1~4 (in Chinese with English abstract).
- Cheng Youfa, Li Jianjun, Zhu Peiming, *et al.* 2014. Habitat characters and name of Taishan jade[J]. Journal of Synthetic Crystals, 43(9): 2324~2328(in Chinese with English abstract).
- Chou S J, Lo C H, He Y A, *et al.* 2009. Argon isotopic dating of Neolithic jade artifacts and raw materials from Eastern China and its implications[J]. Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences, 20(3): 501~509.
- Constantinescu B, Cristea-Stan D, Kovács I, *et al.* 2014. Provenance studies of Central European Neolithic obsidians using external beam milli-PIXE spectroscopy[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 318: 145~148.
- De Francesco A M, Bocci M, Crisci G M. 2018. Application of non-destructive XRF method to the study of the provenance for archaeological obsidians from Italian, Central European and South American sites[J]. Quaternary International, 468: 101~108.
- Deng Cong and Deng Xuesi. 2017. Comparative study of Neolithic jade technologies: From Chertovy Vorota to Northeast Asia[J]. Northern Cultural Relics, (3): 17~23(in Chinese with English abstract).
- Dong Junqing, Gan Fuxi, Cheng Huansheng, *et al.* 2011. A preliminary study of the early jades unearthed from the Henan region[J]. Huaxia Archaeology, (3): 30~50(in Chinese with English abstract).
- Dong Junqing, Gu Donghong, Su Bomin, *et al.* 2013. Non-destructive analysis (pXRF) of the jade artifacts unearthed from the Xiongzhang Tombs in Hubei[J]. Dunhuang Research, (1): 67~72 (in Chinese with English abstract).
- Dong Junqing, Li Qinghui, Gu Donghong, *et al.* 2012. Study on jade and glassware unearthed from Tombs No. 1 and No. 3 in Shuangdun, Bengbu[J]. Cultural Relics in Southern China, (2): 164~173(in Chinese with English abstract).
- Dong Junqing, Sun Guoping, Wang Ningyuan, *et al.* 2017. Analysis the Neolithic jade jue unearthed from three sites in Zhejiang[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 37(9): 2905~2913(in Chinese with English abstract).
- Dong Junqing, Wang Yongya, Gan Fuxi, *et al.* 2016. Trace element analysis by PIXE and ICP-AES of raw material and ancient serpentine artifacts from China[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 36(11): 3780~3788.
- Fan Guizhen, Wang Shiqi and Liu Yan. 2011. A study of mineral and chemical compositions of Xiaosigou serpentine jade, Hebei Province [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 30(Z1): 133~143(in Chinese with English abstract).
- Fedi M. 2021. How a small accelerator can be useful for interdisciplinary applications part II: Cultural heritage studies[J]. The European Physical Journal Plus, 136(4): 411.
- Fei Xiaotong. 2003. Ancient Chinese jade articles and the integrative pattern of the multi-cultures of the Chinese nation[J]. Thinking, (6): 1~4(in Chinese with English abstract).
- Feng Min, Mao Zhenwei, Pan Weibin, *et al.* 2003. Preliminary research on turquoise in Jiahu site[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, (3): 9~12(in Chinese with English abstract).
- Frahm E. 2014. Characterizing obsidian sources with portable XRF: Accuracy, reproducibility, and field relationships in a case study from Armenia[J]. Journal of Archaeological Science, 49: 105~125.
- Gan Fuxi, Cao Jingyan, Cheng Huansheng, *et al.* 2010. The non-destructive analysis of ancient jade artifacts unearthed from the Liangzhu sites at Yuhang, Zhejiang[J]. Science China Technological Sciences, 53(12): 3404~3419.
- Gao K, Fang T, Lu T, *et al.* 2020. Hydrogen and oxygen stable isotope ratios of dolomite-related nephrite: Relevance for its geographic origin and geological significance[J]. Gems & Gemology, 56(2): 266~280.
- Gao K, Shi G, Wang M, *et al.* 2019. The Tashisayi nephrite deposit from South Altyn Tagh, Xinjiang, northwest China[J]. Geoscience Frontiers, 10(4): 1597~1612.
- Gazzola J, Del Río M S, Solís C, *et al.* 2010. Particle-induced X-ray emission (PIXE) analysis of obsidian from teotihuacan [J]. Archaeometry, 52(3): 343~354.

- Ge Yunlong, Wang Shiqi, Yu Xi, *et al.* 2011. Geochemical and gemmological characteristics of Yuanyang Jade from Wushan County, Gansu Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(Z1): 151~161 (in Chinese with English abstract).
- Glaus R, Koch J and Günther D. 2012. Portable Laser Ablation Sampling Device for Elemental Fingerprinting of Objects Outside the Laboratory with Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 84(12): 5358~5364.
- Groat L A, Giuliani G, Stone-Sundberg J, *et al.* 2019. A review of analytical methods used in geographic origin determination of gemstones [J]. *Gems & Gemology*, 55(4): 512~535.
- Gu An, Luo Han, Yang Xiaodan. 2015. Feasibility study on nondestructive methods for identification of the origin of nephrite based on near-infrared spectroscopy and chemometrics[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 27(3): 78~83 (in Chinese with English abstract).
- Gu Fang. 2007. On the source of jade materials of some Liangzhu Jade artifacts[J]. *Huaxia Archaeology*, (1): 75~79 (in Chinese with English abstract).
- Gu Donghong, Gan Fuxi, Cheng Huansheng, *et al.* 2010. Non-destructive analysis of Liangzhu Culture jade artifacts from the Gaochengdun site of Jiangyin[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 22(4): 42~52 (in Chinese with English abstract).
- Gu Xianzi, Li Yinde, Qiu Zhili, *et al.* 2010. Composition and material origin of jade dres and jade coffin excavated from the mausoleum of the Chu King in Shizishan, Xuzhou[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 22(4): 54~63 (in Chinese with English abstract).
- Guo Mingjian. 2017. A comprehensive research on the origin of Liangzhu jade ware[J]. *Journal of National Museum of China*, (07): 6~19 (in Chinese with English abstract).
- Harlow G E and Sorensen S S. 2005. Jade (Nephrite and Jadeitite) and Serpentine: Metasomatic connections [J]. *International Geology Review*, 47(2): 113~146.
- Hedquist S L, Thibodeau A M, Welch J R, *et al.* 2017. Canyon Creek revisited: New investigations of a late prehispanic turquoise mine, Arizona, USA[J]. *Journal of Archaeological Science*, 87: 44~58.
- Hull S, Fayek M, Mathien F J, *et al.* 2008. A new approach to determining the geological provenance of turquoise artifacts using hydrogen and copper stable isotopes[J]. *Journal of Archaeological Science*, 35(5): 1355~1369.
- Hull S, Fayek M, Mathien F J, *et al.* 2014. Turquoise trade of the Ancestral Puebloan: Chaco and beyond[J]. *Journal of Archaeological Science*, 45(1): 187~195.
- Hung H C, Iizuka Y, Bellwood P, *et al.* 2007. Ancient jades map 3,000 years of prehistoric exchange in Southeast Asia[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(50): 19745~19750.
- Ishii K. 2019. PIXE and its applications to elemental analysis[J]. *Quantum Beam Science*, 3(2): 12.
- Kántor T, Király E, Bertalan É, *et al.* 2012. Gas-flow optimization studies on brass samples using closed and open types of laser ablation cells in inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 68: 46~57.
- Killick D J, Stephens J A and Fenn T R. 2020. Geological constraints on the use of lead isotopes for provenance in archaeometallurgy[J]. *Archaeometry*, 62(S1): 86~105.
- Kostov R. 2019. Archaeological Mineralogy and the Dawn of Gemmology: Prehistoric (7th-5th Millennium BC) Gem Minerals and Gold from the Balkans (South-East Europe) [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 21(4): 25~35.
- Kostov R I, Prochirostov C, Stoyanov C, *et al.* 2012. Micro-PIXE geochemical fingerprinting of nephrite Neolithic artifacts from Southwest Bulgaria[J]. *Geoarchaeology*, 27(5): 457~469.
- Lanphere M A and Hockley J J. 1976. The age of nephrite occurrences in the great serpentine belt of New South Wales[J]. *Journal of the Geological Society of Australia*, 23(1): 15~17.
- Le Bourdonnec F, Poupeau G, Boussofara R, *et al.* 2015. Obsidians from the Kerkennah Islands (eastern Tunisia) and the PIXE elemental compositions of the Mediterranean peralkaline obsidians[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 358: 271~275.
- Lei Cheng, Yang Mingxing and Zhong Zengqiu. 2018. Zircon U-Pb ages and Hf isotopes of the Xiaozhaohuo nephrite, Eastern Kunlun Orogenic Belt: Constraints on its ore-forming age[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 42(1): 108~125 (In Chinese with English abstract).
- Li Jing, Gao Jie, Tong Xinran, *et al.* 2010. Comparative study of characteristics of nephrites from Liyang, Jiangsu Province, and Zhuangqiaofen site, Zhejiang Province[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 12(3): 19~25 (in Chinese with English abstract).
- Li Yanxiang, Zhao Xuan, Jia Qi, *et al.* 2021. Provenance of turquoise unearthed at Qijiaping site and Mogou site in Ganse[J]. *Journal of Guangxi University for Nationalities (Natural Science Edition)*, 27(3): 1~3 (in Chinese with English abstract).
- Li Youqian and Yang Yongcai. 2019. The excavation of zone III of the Xiao Nanshan Site in Raohe County, Heilongjiang in 2015[J]. *Archaeology*, (8): 3~20 (in Chinese with English abstract).
- Ling X X, Schmadicke E, Li Q L, *et al.* 2015. Age determination of

- nephrite by in-situ SIMS U-Pb dating syngenetic titanite: A case study of the nephrite deposit from Luanchuan, Henan, China[J]. *Lithos*, 220: 289~299.
- Liu Guoxiang. 2019. Research methods and examples of Chinese Jade Archaeology[J]. *Jiangnan Archaeology*, (5): 138~144 (in Chinese).
- Liu Jifu, Yang Mingxing, Su Yue, *et al.* 2022. Analysis of material and source of Archaic jade from the tomb of Marquis Yi of Zeng in Suizhou, Hubei Province[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 42(1): 215~221 (in Chinese with English abstract).
- Liu Song, Su Bomin, Li Qinghui, *et al.* 2015. Application of calibration curve method and partial least squares regression analysis to quantitative analysis of nephrite samples using XRF[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 35(1): 245~251 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xifeng, Gil Grzegorz, Liu Yan, *et al.* 2021. Timing of formation and cause of coloration of brown nephrite from the Tiantai Deposit, South Altyn Tagh, northwestern China[J]. *Ore Geology Reviews*: 131: 103972.
- Liu Xifeng, Liu Yan, Li Zijiang, *et al.* 2017. The genesis and SHRIMP U-Pb zircon dating of the Pishan brown nephrite-bearing Mg-skarn deposit in Xinjiang[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 36(2): 259~273 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y, Zhang R, Abuduwayiti M, *et al.* 2016. SHRIMP U-Pb zircon ages, mineral compositions and geochemistry of placer nephrite in the Yurungkash and Karakash River deposits, West Kunlun, Xinjiang, northwest China: Implication for a Magnesium Skarn[J]. *Ore Geology Reviews*, 72: 699~727.
- Liu Y, Zhang R, Zhang Z, *et al.* 2015. Mineral inclusions and SHRIMP U-Pb dating of zircons from the Alamas nephrite and granodiorite: Implications for the genesis of a magnesian skarn deposit [J]. *Lithos*, 212~215: 128~144.
- Liu Yongsheng, Qu Wenjun, Qi Liang, *et al.* 2021. Advances and perspectives of researches on rock and mineral analyses in China (2011-2020)[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 40(3): 515~539 (in Chinese with English abstract).
- Lo Giudice A, Angelici D, Re A, *et al.* 2017. Protocol for lapis lazuli provenance determination; evidence for an Afghan origin of the stones used for ancient carved artefacts kept at the Egyptian Museum of Florence (Italy) [J]. *Archaeological and anthropological sciences*, 9(4): 637~651.
- Lore K and Klemens L. 2018. Provenance of coloured gemstones-availability, testing methods, future trends [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 20(S1): 145~146.
- Lu Hao, Fu Wanlu, Chai Jun, *et al.* 2021. A test report on the formulae of the jade and stone objects unearthed at the Sanxingdui ruin site and other related issues[J]. *Palace Museum Journal*, (9): 123~142 (in Chinese with English abstract).
- Luo Z M, Yang M X, Shen A H. 2015. Origin Determination of Dolomite-Related White Nephrite through Iterative-Binary Linear Discriminant Analysis[J]. *Gems & Gemology*, 51(3): 300~311.
- Min Mengyu, Huang Fengchun, Luo Zemin, *et al.* 2017. Jade composition of archaic jade artifact from Zeng State Tomb of the Western Zhou Dynasty in Yejiashan, Suizhou, Hubei Province[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 19(1): 1~8 (in Chinese with English abstract).
- Mitchell D, Grave P, Maccheroni M, *et al.* 2012. Geochemical characterisation of north Asian glazed stonewares: a comparative analysis of NAA, ICP-OES and non-destructive pXRF[J]. *Journal of Archaeological Science*, 39(9): 2 921~2 933.
- Nikbakht T. 2020. Investigation of turquoise gemstone using micro-PIXE imaging technique[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 484: 5~11.
- Nord A G and Billström K. 2018. Isotopes in cultural heritage: present and future possibilities[J]. *Heritage Science*, 6: 25.
- Othmane G, Hull S, Fayek M, *et al.* 2015. Hydrogen and copper isotope analysis of turquoise by SIMS: Calibration and matrix effects[J]. *Chemical Geology*, 395: 41~49.
- Pichon L, Calligaro T, Lemasson Q, *et al.* 2015. Programs for visualization, handling and quantification of PIXE maps at the AGLAE facility[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 363: 48~54.
- Poretti G, Brilli M, De Vito C, *et al.* 2017. New considerations on trace elements for quarry provenance investigation of ancient white marbles [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 28: 16~26.
- Qiu Zhili, Yang Jiong, Zhang Yuefeng, *et al.* 2019. Provenance of ancient Chinese jade material: Applications and problems of geochemical techniques [A]. Hangzhou: The 17th Annual meeting of the Chinese Society for Mineralogy, Petrology and Geochemistry [C], 224~225 (in Chinese).
- Qiu Zhili, Zhang Yuefeng, Yang Jiong, *et al.* 2020. The ancient jade mine discovered in Dunhuang Hanxia of Northern Gansu Province: A potential important source of jade material in early stage of China [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 22(5): 1~12 (in Chinese with English abstract).
- Quarta G, Maruccio L and Calcagnile L. 2011. Provenance studies of obsidians from Neolithic contexts in Southern Italy by IBA (Ion

- Beam Analysis) methods[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 269(24): 3 102~3 105.
- Re A, Angelici D, Lo Giudice A, *et al.* 2013. New markers to identify the provenance of lapis lazuli: trace elements in pyrite by means of micro-PIXE[J]. Applied Physics A, 111(1): 69~74.
- Schmitt A K, Liu M and Kohl I E. 2019. Sensitive and rapid oxygen isotopic analysis of nephrite jade using large-geometry SIMS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 34(3): 561~569.
- Shen Bin. 1991. The source of the jade material from the Tomb of Fuhao [J]. Cultural Relics of Central China, (01): 75~80 (in Chinese with English abstract).
- Silva T F, Rodrigues C L, Added N, *et al.* 2018. Elemental mapping of large samples by external ion beam analysis with sub-millimeter resolution and its applications[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 422: 68~77.
- Siqin B, Qian R, Zhuo S, *et al.* 2012. Glow discharge mass spectrometry studies on nephrite minerals formed by different metallogenic mechanisms and geological environments[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 309: 206~211.
- Stephens J A, Ducea M N, Killick D J, *et al.* 2021. Use of non-traditional heavy stable isotopes in archaeological research[J]. Journal of Archaeological Science, 127: 105334.
- Suda Y, Adachi T, Shimada K, *et al.* 2021. Archaeological significance and chemical characterization of the obsidian source in Kirigamine, central Japan: Methodology for provenance analysis of obsidian artefacts using XRF and LA-ICP-MS[J]. Journal of Archaeological Science, 129: 105377.
- Teng Shuping. 2018. Chu-style ceremonial jade ware: Integration and innovation of the primordial “worship of animal spirit” and “worship of celestial bodies”[J]. Hunan Provincial Museum, 14: 115~140 (in Chinese with English abstract).
- Thibodeau A M, Killick D J, Hedquist S L, *et al.* 2015. Isotopic evidence for the provenance of turquoise in the southwestern United States[J]. Bulletin of the Geological Society of America, 127(11~12): 1 617~1 631.
- Thibodeau A M, Luján L L, Killick D J, *et al.* 2018. Was Aztec and Mixtec turquoise mined in the American Southwest? [J]. Science Advances, 4(6): eaas9370.
- Tsydenova N, Morozov M V, Rampilova M V, *et al.* 2015. Chemical and spectroscopic study of nephrite artifacts from Transbaikalia, Russia: Geological sources and possible transportation routes[J]. Quaternary International, 355: 114~125.
- Tykot R H. 2016. Using nondestructive portable X-ray fluorescence spectrometers on stone, ceramics, metals, and other materials in museums: Advantages and limitations[J]. Applied Spectroscopy, 70(1): 42~56.
- Tykot R H. 2017. A decade of portable (hand-held) X-ray fluorescence spectrometer analysis of obsidian in the Mediterranean: Many advantages and few limitations[J]. MRS Advances, 2(33~34): 1 769~1 784.
- Wagner B and Jędral W. 2011. Open ablation cell for LA-ICP-MS investigations of historic objects[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 26(10): 2 058~2 063.
- Wang Changqiu and Ye Lijin. 2014. A genetic analysis of the Yingkou serpentine jade deposit in Liaoning Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 33(2): 397~406 (in Chinese with English abstract).
- Wang Kai, Dong Junqing, Zhao Hongxia, *et al.* 2015. The non-destructive analysis of some ancient jade artifacts unearthed from Henan Province by a variety of optical techniques[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 35(9): 2 492~2 499 (in Chinese with English abstract).
- Wang Qiang. 2008. On the source of raw jade and jade-working technology in the Neolithic Haidai region[J]. Huaxia Archaeology, (2): 76~83 (in Chinese with English abstract).
- Wang R. 2011. Progress Review of the Scientific Study of Chinese Ancient Jade[J]. Archaeometry, 53(4): 674~692.
- Wang Rong, Hao Daohua and Yin Jiliang. 2018. A study of the material and craftsmanship of the jade and glassware from Spring and Autumn period Jiawanggu, Yishui Tomb No. 1 [J]. Jiangnan Archaeology, (1): 89~100 (in Chinese with English abstract).
- Wang Rong, Shuo Zhi and Cheng Huansheng. 2011. Non-destructively scientific research on the prehistoric jades unearthed from the Sunjiacheng and Huangjiayan site of Anhui Province[J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 50(2): 121~130 (in Chinese with English abstract).
- Wang Rong, Wang Changsui, Feng Min, *et al.* 2007. Tracing the origin of turquoise with trace elements[J]. Cultural Relics of Central China, (2): 101~106 (in Chinese with English abstract).
- Wang Shiqi, Zhao Chaohong, Yu Guang, *et al.* 2007. Xiuyan Jades in China[M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Wang Wei. 2008. New trends and developments in the study of the origin of Chinese civilization[J]. Yellow River Civilization and Sustainable, 1(1): 1~14 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yajun, Yuan Xinqiang, Shi Bin, *et al.* 2016. Origins of nephrite by laser-induced breakdown spectroscopy using partial least squares

- discriminant analysis[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 43(12): 260~267(in Chinese with English abstract).
- Wang Yawei, Dong Junqing and Li Qinghui. 2018. Scientific analysis of garnet beads unearthed from tomb dated to Han Dynasty in Jiuzhil-ing, Hepu, Guangxi[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 38(1): 104~110(in Chinese with English abstract).
- Wei Gangjian, Huang Fang, Ma Jinlong, *et al.* 2022. Progress of non-traditional stable isotope geochemistry of the past decade in China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 41(1): 1~44(in Chinese with English abstract).
- Wen Guang. 1990. The study of ancient Chinese jade[J]. *Building Materials Geology*, (2): 2~10 (in Chinese with English abstract).
- Wen Guang and Jing Zhichun. 1993a. A geoarchaeological study of ancient Chinese jade: III. Western Zhou jade from Fengxi[J]. *Acta Archaeologica Sinica*, (2): 251~280(in Chinese with English abstract).
- Wen Guang and Jing Zhichun. 1993b. A geoarchaeological study of jade artifacts from Fuquanshan and Songze—Geoarchaeological study of Chinese ancient jade II[J]. *Archaeology*, (7): 627~644(in Chinese with English abstract).
- Xian Yiheng, Li Yanxiang, Tan Yuchen, *et al.* 2016. 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, 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).
- Xiang Fang, Wang Chengshan, Jiang Zhendong, *et al.* 2008. 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*, (1): 54~56(in Chinese with English abstract).
- Xu Huidi, Lin Lulu, Li Zheng, *et al.* 2019. Nephrite origin identification based on Raman spectroscopy and pattern recognition algorithms[J]. *Acta Optica Sinica*, 39(3): 388~394(in Chinese with English abstract).
- Xu Lin. 2020. On ancient China's jade material sources going along the course from diversity to integration[J]. *Palace Museum Journal*, (2): 94~107(in Chinese with English abstract).
- Yang Jiong, Qiu Zhili, Sun Bo, *et al.* 2022. Nondestructive testing and origin traceability of serpentine jade from Dawenkou culture based on *p*-FTIR and *p*-XRF[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 42(2): 446~453(in Chinese with English abstract).
- Yang Jiong, Zhang Yuefeng, Qiu Zhili, *et al.* 2021. Geochemistry and petrogenesis of greenstone belt type serpentine jade from Taishan, Shandong[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 45(5): 1 044~1 059 (in Chinese with English abstract).
- Yang Tingting, Wang Xuan, Huang Boling, *et al.* 2020. Origin identification of white nephrite based on terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 39(3): 314~322(in Chinese with English abstract).
- Yu Haiyan, Ruan Qingfeng, Liao Baoli, *et al.* 2018. Geochemical characteristics and Ar-Ar dating of different deposits in Qinghai Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 37(4): 655~668(in Chinese with English abstract).
- Yu Jianlong, Hou Zongyu, Sheta Sahar, *et al.* 2018. Provenance classification of nephrite jades using multivariate LIBS: A comparative study[J]. *Analytical Methods*, 1(3): 281~289.
- Yu Ming. 2018. Discussion on the source of nephrite jade material, part I—From Shang Dynasty to early Han Dynasty[J]. *Cultural Relics World*, (4): 83~89(In Chinese with English abstract).
- Yuan Yimeng, Hu Yongqing, Liu Song, *et al.* 2021. Scientific and technological analysis of jades unearthed from cemeteries dated to Eastern Zhou Dynasty from tomb no. 1 in Hougudui, Gushi, Henan Province[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 41(4): 1 306~1 313(in Chinese with English abstract).
- Yuan Yongming. 2003. On the theory of the differentiation between jade and stone[J]. *Cultural Relics of Central China*, (5): 26~30(in Chinese with English abstract).
- Yui T F, Usuki T, Chen C Y, *et al.* 2014. Dating thin zircon rims by NanoSIMS: the Fengtien nephrite (Taiwan) is the youngest jade on Earth[J]. *International Geology Review*, 56(16): 1 932~1 944.
- Zhang B S, Wu X T, Sun Y F, *et al.* 2021. Complex raw materials and the supply system: Mineralogical and geochemical study of the jade artefacts of the Longshan Culture (2400 - 2000 BCE) from Sujia-cun site in coastal Shandong, China[J]. *Archaeometry*, 63(1): 1~18.
- Zhang Bin, Cheng Huansheng and Zheng Jianming. 2014. PIXE analysis of proto-porcelain excavated from the Huoshaoshan kiln site in De-qing County, Zhejiang Province[J]. *Nuclear Techniques*, 37(5): 21~28(in Chinese with English abstract).
- Zhang Peishan. 1982. The identification of jadewares and gemstones from the tomb of Fuhao at Yinxu, Anyang[J]. *Archaeology*, (2): 204~206(in Chinese with English abstract).
- Zhang Xinrui. 2020. Applications of X-ray fluorescence analysis in cultural relic analysis[J]. *A Collection of Studies on Archaeology*, 12: 244~254(in Chinese with English abstract).

- Zhang Y F, Qiu Z L, Stern R, *et al.* 2017. Carbon isotopes of nephrite-hosted graphites: Implications for the origin discrimination of nephrite jade[A]. Paris: Goldschmidt 2017[C].
- Zhang Yong, Wei Hua, Lu Taijin, *et al.* 2018. The genesis and LA-ICP-MS zircon ages of the Omixia nephrite deposit, Xinjiang, China[J]. Rock and Mineral Analysis, 37(6): 695~704 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yuefeng. 2021. Nephrite Metallogenic System of Historic Mining Sites in Beishan and Dunhuang Orogenic Belts: The Response to Deep Geological Processes and Their Roles in Early Chinese Jade Civilization along the Silk Road[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yuefeng, Yang Jiong, Qiu Zhili, *et al.* 2015. Mineralogical and geochemical study on Taishan serpentine jade and their implications for origin[A]. Changchun: The 15th Annual meeting of the Chinese Society for Mineralogy, Petrology and Geochemistry[C], 79~80(in Chinese)
- Zhang Z W, Gan F X and Cheng H S. 2011. PIXE analysis of nephrite minerals from different deposits[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 269(4): 460~465.
- Zhang Z W, Xu Y C, Cheng H S, *et al.* 2012. Comparison of trace elements analysis of nephrite samples from different deposits by PIXE and ICP-AES[J]. X-Ray Spectrometry, 41(6): 367~370.
- Zhao H X, Li Q H, Liu S, *et al.* 2014. Nondestructive analysis of jade artifacts from the Cemetery of the Ying State in Henan Province, China using confocal Raman microspectroscopy and portable X-ray fluorescence spectroscopy[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 45(2): 173~178.
- Zhao H X, Li Q H and Liu S. 2016. Investigation of some Chinese jade artifacts (5 000 BC to 771 BC) by confocal laser micro-Raman spectroscopy and other techniques[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 47(5): 545~552.
- Zheng Fen, Liu Yan, Zhang Hongqing. 2019. The petrogeochemistry and zircon U-Pb age of nephrite placer deposit in Xiuyan, Liaoning[J]. Rock and Mineral Analysis, 38(4): 438~448 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Jian. 1986. Identification report on the jade artifacts excavated from the Dongshan site at Zhanglingshan, Wu County[J]. Cultural Relics, (10): 39~41(in Chinese with English abstract).
- Zhong Youping, Qiu Zhili, Li Liufen, *et al.* 2013. REE composition of nephrite jades from major mines in China and their significance for indicating origin[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 31(06): 738~748(in Chinese with English abstract).
- Zhou Anli, Jiang Jinhua, Sun Chunxiao, *et al.* 2020. Identification of different origins of Hetian Jade based on statistical methods of multi-element content[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 40(10): 3 174~3 178(in Chinese with English abstract).
- Zhou Fan, Li Ming, Chai Xinna, *et al.* 2021. In-situ non-destructive determination of major and trace elements in large size ceramic samples by open laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 40(1): 33~41 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Yue, Yan Lingtong, Li Li, *et al.* 2021. The progress of the application of X-ray spectroscopy in the nondestructive analysis of relics [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 41(5): 1 329~1 335(in Chinese with English abstract).
- Zhu Haixin, Cheng Huansheng, Yang Fujia, *et al.* 2001. The PIXE analysis of the jade unearthed from the Fuquan hill [J]. Nuclear Techniques, (2): 149~153 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Qinwen, Bao Yi, Chen Chun, *et al.* 2016. A study on unearthed jade (stone) material of Warring States period in Hubei Provincial Museum[J]. Jiangnan Archaeology, (5): 108~114 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Qinwen, Cai Luwu, Han Zhuangli, *et al.* 2011. Identifying raw materials of jades excavated from Zenghouyi Tomb [J]. Jiangnan Archaeology, (3): 102~104 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Xiangkun, Wang Yue, Yan Bin, *et al.* 2013. Developments of non-traditional stable isotope geochemistry[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 32(6): 651~688 (in Chinese with English abstract).
- Zou Yu, Li Peng, Wu Zhiying, *et al.* 2021. A study of the mineralization age of nephrite from Sangpiyu, Xiuyan County, Liaoning Province [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 40(4): 825~834 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 白洞洲, 张跃峰, 丘志力, 等. 2022. 四川汶川“龙溪玉”的宝石学特征及成因初探[J]. 宝石和宝石学杂志, 24(3): 1~9.
- 鲍怡, 朱勤文, 王治国, 等. 2013. 三门峡虢国墓地 M2011 太子墓出土玉器玉质研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 15(4): 8~18.
- 陈国科, 丘志力, 蒋超年, 等. 2019. 甘肃敦煌旱峡玉矿遗址考古调查报告[J]. 考古与文物, (4): 12~22.
- 陈天然, 秦岭, 吴卫红, 等. 2020. 安徽凌家滩遗址 07M23 出土玉器的初步科技分析[J]. 南方文物, (3): 151~158.
- 陈意, 胡兆初, 贾丽辉, 等. 2021. 微束分析测试技术十年(2011~

- 2020)进展与展望[J]. 矿物岩石地球化学通报, 40(1): 1~35.
- 程 军, 王昌燧, 李德文, 等. 2005. 良渚文化遗址及放马岗汉墓出土玉器的物相及微量元素测试分析[J]. 考古, (7): 70~75.
- 程 军, 杨学明, 杨晓勇, 等. 2000. 良渚文化玉器的稀土元素特征及其考古学意义[J]. 稀土, (4): 1~4.
- 程佑法, 李建军, 祝培明, 等. 2014. 泰山玉的产地特征及命名[J]. 人工晶体学报, 43(9): 2 324~2 328.
- 邓 聪, 邓学思. 2017. 新石器时代东北亚玉玦的传播——从俄罗斯滨海边疆地区鬼门洞遗址个案分析谈起[J]. 北方文物, (3): 17~23.
- 邓淑苹. 2018. 楚式礼玉——远古“物精崇拜”与“天体崇拜”的融合创新[J]. 湖南省博物馆馆刊, 14: 115~140.
- 董俊卿, 干福熹, 承焕生, 等. 2011. 河南境内出土早期玉器初步研究[J]. 华夏考古, (3): 30~50.
- 董俊卿, 顾冬红, 苏伯民, 等. 2013. 湖北熊家冢墓地出土玉器的pXRF无损分析[J]. 敦煌研究, (1): 67~72.
- 董俊卿, 李青会, 顾冬红, 等. 2012. 蚌埠双墩一号墓和三号墓出土玉器及玻璃器研究[J]. 南方文物, (2): 164~173.
- 董俊卿, 孙国平, 王宁远, 等. 2017. 浙江三个新石器时代遗址出土玉玦科技分析[J]. 光谱学与光谱分析, 37(9): 2 905~2 913.
- 范桂珍, 王时麒, 刘 岩. 2011. 河北小寺沟蛇纹石玉的矿物成分和化学成分研究[J]. 岩石矿物学杂志, 30(Z1): 133~143.
- 费孝通. 2003. 中国古代玉器与中华民族多元一体格局[J]. 思想战线, (6): 1~4.
- 冯 敏, 毛振伟, 潘伟斌, 等. 2003. 贾湖遗址绿松石产地初探[J]. 文物保护与考古科学, (3): 9~12.
- 葛云龙, 王时麒, 于 洸, 等. 2011. 甘省武山县鸳鸯玉的地球化学和宝石学特征[J]. 岩石矿物学杂志, 30(Z1): 151~161.
- 谷 岸, 罗 涵, 杨晓丹. 2015. 近红外光谱结合化学计量学无损鉴定软玉产地的可行性研究[J]. 文物保护与考古科学, 27(3): 78~83.
- 古 方. 2007. 良渚玉器部分玉料来源的蠡测[J]. 华夏考古, (1): 75~79.
- 谷娴子, 李银德, 丘志力, 等. 2010. 徐州狮子山楚王陵出土金缕玉衣和镶玉漆棺的玉料组分特征及产地来源研究[J]. 文物保护与考古科学, 22(4): 54~63.
- 顾冬红, 干福熹, 承焕生, 等. 2010. 江阴高城墩遗址出土良渚文化玉器的无损分析研究[J]. 文物保护与考古科学, 22(4): 42~52.
- 郭明建. 2017. 良渚文化玉器产地的综合分析[J]. 中国国家博物馆馆刊, (7): 6~19.
- 雷 成, 杨明星, 钟增球. 2018. 东昆仑小灶火软玉中热液锆石 U-Pb 年龄及 Hf 同位素特征: 对成矿时代的制约[J]. 大地构造与成矿学, 42(1): 108~125.
- 李 晶, 高 洁, 童欣然, 等. 2010. 江苏溧阳软玉与良渚文化庄桥坟遗址出土软玉的特征对比研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 12(3): 19~25.
- 李延祥, 赵 绚, 贾 淇, 等. 2021. 甘肃齐家坪遗址和磨沟遗址出土绿松石产源探索[J]. 广西民族大学学报(自然科学版), 27(3): 1~3.
- 李有骞, 杨永才. 2019. 黑龙江饶河县小南山遗址 2015 年Ⅲ区发掘简报[J]. 考古, (8): 3~20.
- 刘国祥. 2019. 中国玉器考古研究方法 with 实例探析[J]. 江汉考古, (5): 138~144.
- 刘继富, 杨明星, 苏 越, 等. 2022. 湖北随州曾侯乙墓出土玉器材质分析与产源初探[J]. 光谱学与光谱分析, 42(1): 215~221.
- 刘 松, 苏伯民, 李青会, 等. 2015. 工作曲线法和偏最小二乘回归分析在 XRF 定量分析软玉样品中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 35(1): 245~251.
- 刘喜锋, 刘 琰, 李自静, 等. 2017. 新疆皮山镁质矽卡岩矿床(含糖玉)成因及锆石 SHRIMP U-Pb 定年[J]. 岩石矿物学杂志, 36(2): 259~273.
- 刘勇胜, 屈文俊, 漆 亮, 等. 2021. 中国岩矿分析测试研究进展与展望(2011~2020)[J]. 矿物岩石地球化学通报, 40(3): 515~539.
- 鲁 昊, 付宛璐, 柴 珺, 等. 2021. 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, (9): 123~142.
- 闵梦羽, 黄凤春, 罗泽敏, 等. 2017. 湖北随州叶家山西周曾国墓地出土玉器的玉质研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 19(1): 1~8.
- 丘志力, 杨炯, 张跃峰, 等. 2019. 中国古代玉器玉料溯源: 岩矿地球化学技术应用及存在问题[A]. 杭州: 中国矿物岩石地球化学学会第 17 届学术年会[C], 224~225.
- 丘志力, 张跃峰, 杨 炯, 等. 2020. 肃北敦煌早峡新发现的古玉矿: 一个早期古代玉器材料潜在的重要源头[J]. 宝石和宝石学杂志, 22(5): 1~12.
- 申 斌. 1991. “妇好墓”玉器材料探源[J]. 中原文物, (1): 75~80.
- 王长秋, 叶立金. 2014. 辽宁营口蛇纹石玉成因分析[J]. 岩石矿物学杂志, 33(2): 397~406.
- 王 凯, 董俊卿, 赵虹霞, 等. 2015. 应用多种光学分析技术对一批河南出土古代玉器的无损分析[J]. 光谱学与光谱分析, 35(9): 2 492~2 499.
- 王 强. 2008. 海岱地区新石器时代玉料来源及琢玉工艺初探[J]. 华夏考古, (2): 76~83.
- 王 荣, 郝导华, 尹纪亮. 2018. 沂水纪王崮一号春秋墓出土玉器和料器材质与工艺研究[J]. 江汉考古, (1): 89~100.
- 王 荣, 朔 知, 承焕生. 2011. 安徽史前孙家城和黄家堰等遗址出土玉器的无损科技研究[J]. 复旦学报(自然科学版), 50(2):

- 121~130.
- 王 荣, 王昌燧, 冯 敏, 等. 2007. 利用微量元素探索绿松石的产地[J]. 中原文物, (2): 101~106.
- 王时麒, 赵朝洪, 于 洸, 等. 2007. 中国岫岩玉[M]. 北京: 科学出版社.
- 王 巍. 2008. 中华文明起源研究的新动向与新进展[J]. 黄河文明与可持续发展, 1(1): 1~14.
- 王亚军, 袁心强, 石 斌, 等. 2016. 基于激光诱导击穿光谱结合偏最小二乘判别的软玉产地识别研究[J]. 中国激光, 43(12): 260~267.
- 王亚伟, 董俊卿, 李青会. 2018. 广西合浦九只岭汉墓出土石榴子石珠饰的科学分析[J]. 光谱学与光谱分析, 38(1): 104~110.
- 韦刚健, 黄 方, 马金龙, 等. 2022. 近十年我国非传统稳定同位素地球化学研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 41(1): 1~44.
- 闻 广. 1990. 中国古玉的研究[J]. 建材地质, (2): 2~10.
- 闻 广, 荆志淳. 1993a. 洋西西周玉器地质考古学研究——中国古玉地质考古学研究之三[J]. 考古学报, (2): 251~280.
- 闻 广, 荆志淳. 1993b. 福泉山与崧泽玉器地质考古学研究——中国古玉地质考古学研究之二[J]. 考古, (7): 627~644.
- 先怡衡, 李延祥, 谭宇辰, 等. 2016. 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, 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.
- 向 芳, 王成善, 蒋镇东, 等. 2008. 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, (1): 54~56.
- 徐荟迪, 林露璐, 李 征, 等. 2019. 基于拉曼光谱和模式识别算法的软玉产地鉴别[J]. 光学学报, 39(3): 388~394.
- 徐 琳. 2020. 中国古代玉料来源的多元一体化进程[J]. 故宫博物院院刊, (2): 94~107.
- 杨 炯, 丘志力, 孙 波, 等. 2022. 基于 p-FTIR 和 p-XRF 测试组合的大汶口文化蛇纹石质玉器无损检测及产地溯源分析[J]. 光谱学与光谱分析, 42(2): 446~453.
- 杨 炯, 张跃峰, 丘志力, 等. 2021. 绿岩带型泰山蛇纹石质玉石地球化学特征及其成因指示[J]. 大地构造与成矿学, 45(5): 1 044~1 059.
- 杨婷婷, 王 璇, 黄博峻, 等. 2020. 基于太赫兹时域光谱技术的白色软玉产地鉴定研究[J]. 岩石矿物学杂志, 39(3): 314~322.
- 于海燕, 阮青锋, 廖宝丽, 等. 2018. 青海不同矿区软玉地球化学特征及 Ar-Ar 定年研究[J]. 岩石矿物学杂志, 37(4): 655~668.
- 于 明. 2018. 和田玉料来源探讨之一——商代至汉代早期的玉料来源[J]. 文物天地, (4): 83~89.
- 袁仪梦, 胡永庆, 刘 松, 等. 2021. 河南固始侯古堆一号墓出土东周玉器的科技分析[J]. 光谱学与光谱分析, 41(4): 1 306~1 313.
- 袁永明. 2003. “玉石分化”说辨正——兼论玉器的起源问题[J]. 中原文物, (5): 26~30.
- 张 斌, 承焕生, 郑建明. 2014. PIXE 分析浙江德清火烧山窑址出土原始瓷[J]. 核技术, 37(5): 21~28.
- 张培善. 1982. 安阳殷墟妇好墓中玉器宝石的鉴定[J]. 考古, (2): 204~206.
- 张欣睿. 2020. X 射线荧光分析在文物分析中的应用[J]. 考古学研究, 12: 244~254.
- 张 勇, 魏 华, 陆太进, 等. 2018. 新疆奥米夏和田玉矿床成因及锆石 LA-ICP-MS 定年研究[J]. 岩矿测试, 37(6): 695~704.
- 张跃峰. 2021. 北山及敦煌造山带古采矿遗址(群)软玉成矿体系: 深部地质过程响应及其对丝绸之路华夏早期玉石文明的影响[D]. 广州: 中山大学.
- 张跃峰, 杨 炯, 丘志力, 等. 2015. 蛇纹石质“泰山玉”岩石矿物地球化学特征及产地来源分析[A]. 长春: 中国矿物岩石地球化学学会第 15 届学术年会[C], 79~80.
- 郑 奋, 刘 琰, 张红清. 2019. 辽宁岫岩河磨玉岩石地球化学组成及锆石 U-Pb 定年研究[J]. 岩矿测试, 38(4): 438~448.
- 郑 建. 1986. 吴县张陵山东山遗址出土玉器鉴定报告[J]. 文物, (10): 39~41.
- 钟友萍, 丘志力, 李榴芬, 等. 2013. 利用稀土元素组成模式及其参数进行国内软玉产地来源辨识的探索[J]. 中国稀土学报, 31(6): 738~748.
- 周安丽, 蒋金花, 孙春晓, 等. 2020. 基于多元素含量的统计学方法鉴别不同产地和田玉[J]. 光谱学与光谱分析, 40(10): 3 174~3 178.
- 周 帆, 李 明, 柴辛娜, 等. 2021. 非破坏性开放式激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法原位测定大尺寸陶瓷样品主微量元素组成[J]. 岩矿测试, 40(1): 33~41.
- 周 越, 闫灵通, 李 丽, 等. 2021. X 射线光谱在文物无损分析中的研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 41(5): 1 329~1 335.
- 朱海信, 承焕生, 杨福家, 等. 2001. 福泉山良渚文化玉器的 PIXE 分析[J]. 核技术, (2): 149~153.
- 朱勤文, 鲍 怡, 陈 春, 等. 2016. 湖北省博物馆藏出土战国玉(石)器材质研究[J]. 江汉考古, (5): 108~114.
- 朱勤文, 蔡路武, 韩壮丽, 等. 2011. 曾侯乙墓出土古玉器玉质特征[J]. 江汉考古, (3): 102~104.
- 朱祥坤, 王 跃, 闫 斌, 等. 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 32(6): 651~688.
- 邹 好, 李 鹏, 吴之瑛, 等. 2021. 辽宁岫岩县桑皮峪透闪石玉成矿年龄研究[J]. 岩石矿物学杂志, 40(4): 825~834.