

文章编号: 0379 - 1726(2004)05 - 0491 - 04

江西瑞昌铜岭古矿冶遗址的 ^{14}C -AMS 研究周卫健¹, 刘林¹, 刘永好², 卢雪峰¹, 程鹏¹, 陈茂柏²

(1. 中国科学院地球环境研究所, 陕西西安 710075; 2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要: 将超灵敏小型回旋加速器质谱计运用于江西瑞昌铜岭古矿冶遗址的 ^{14}C -AMS 测量, 并与作者过去的液闪测年结果进行了比较, 进一步证明了我国采铜炼铜的规模生产在商代早期就已存在, 从而把我国采铜炼铜的历史向前推进了五百年。

关键词: 小回旋加速器; ^{14}C 测年法; 商代; 古矿冶遗址; 江西省

中图分类号: P597 **文献标识码:** A

0 引言

江西瑞昌铜岭古矿冶遗址的发现是考古学和矿冶史研究的一件大事, 其年代之早、保持之完好、遗存之丰富齐全, 就是在世界范围也是罕见的, 它对探索中国青铜文化的起源与发展有着十分重要的意义。

本文主要作者曾于 1990 年利用中国科学院地球环境研究所(以下简称为我所)的液体闪烁计数器对江西瑞昌铜岭古矿冶遗址进行过研究^[1]。该研究的重要结果是把我我国采铜炼铜的历史从公认的最早开采于西周早期^[2]向前推移了三、四百年。虽然我所所有较长的从事液闪测量和制样的经验, 并于 1999 年作为我国唯一单位参加了国际 ^{14}C 比对, 取得了较好的评价^[3], 但为了进一步验证我们液闪研究得到的上述结论, 这次采用加速器质谱计 (AMS) 的 ^{14}C 测年法 (^{14}C -AMS) 对江西瑞昌铜岭古矿冶遗址样品进行 ^{14}C -AMS 再测量。

尽管低本底液闪法在测年的精确度以及不同实验室间的可重复性等方面并不逊色于 ^{14}C -AMS, 但仍有不可避免的弱点, 如样品的需要量过大, 一般需几百毫克到几克碳; 测量效率低, 一台仪器每天至多只能测一个样。这些弱点的存在极大地限制了其在考古上的应用, 因为大多数考古样品非常珍贵, 容不得因取样测年而遭到破坏。20 世纪 70 年代末发展

起来的 ^{14}C -AMS 测年方法结合粒子加速器和核探测技术^[4], 直接测定样品中各碳同位素的原子数, 给 ^{14}C 测年技术带来了根本性的变革。 ^{14}C -AMS 测年法最显著的优点是测试灵敏度高, 是液闪的衰变计数法的几十倍; 因此其测量所需的样品量少, 与液闪法相比减少了 3~5 个数量级。样品量的减少既扩大了样品的可选择范围, 又使低含碳量样品不需富集碳量, 易于进行实验室化学前处理; 另外, ^{14}C -AMS 测年法在测得 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值的同时也可以测得 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值, 从而可以自我校正分馏效应。所以, 随着地质和考古研究中用于 ^{14}C 测年样品的日趋微量, 可以预计, 传统的 ^{14}C 液闪衰变计数法将会逐渐被 ^{14}C -AMS 测年法所取代。所以本文的另一目的就是通过对江西瑞昌铜岭古矿冶遗址样品的 ^{14}C -AMS 再测量, 熟悉 AMS 测量技术和掌握 AMS 石墨制样技术, 为今后建立 AMS 实验室做技术储备。

目前, 国际上用作 ^{14}C -AMS 的加速器绝大多数都是串列加速器。但由于它的设备费用高, 只有为数不多的实验室能拥有这类设备, 远不能满足大量的测年要求。从 20 世纪 90 年代初起, 与中国科学院原上海原子核研究所(现上海应用物理研究所)合作, 我所参与了我国自行设计的国际上第一台小型回旋加速器质谱计的研制工作。这台基于回旋加速器的 AMS 装置于 1998 年年底成功测定了未知样品的 ^{14}C 年代^[5], 测量精度达到国际较好水平(表 1)。所以本文的又一目的就是用这台创新的 AMS 装置

收稿日期: 2003 - 09 - 26; 改回日期: 2004 - 06 - 18; 接受日期: 2004 - 07 - 13

基金项目: 国家自然科学基金(40121303); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-120; KZCX3-SW-118); 科技部重大基础研究前期研究专项(NKPBR-2001CCB100)

作者简介: 周卫健(1953 -), 女, 博士、研究员, 第四纪地质学专业。E-mail: weijian@loess.llqg.ac.cn

表 1 超灵敏小型回旋加速器质谱计的性能水平

Table 1 Performance of the super sensitive mini-cyclotron mass spectrometer

名称	^{14}C 计数率	本底水平	分辨率	测年极限	丰度灵敏度	精度	准确度
性能水平	25 个/s (糖碳)	0.04 个/s	> 3 000	~ 42 000 a	$10^{-12} \sim 10^{-15}$	1%	0.5%

重测江西瑞昌铜岭古矿冶遗址样品, 通过与液闪测年的对比, 以证明这台新颖的 AMS 装置能基本满足考古研究的要求。

1 考古样品的选择和 AMS 样品的石墨化制备

考古中应用放射性碳同位素测定年代的目的是解决古遗址或遗物的绝对年代问题, 只有采集到可靠的样品并分离出最稳定的含碳组分进行测年, 这样得出的年龄才能真正代表古遗址、古遗物的年代^[6]。几乎所有的考古样品都曾经长期埋在地下, 不可避免地、不同程度地混杂了各种不同时代的碳, 利用实验室化学前处理方法去除污染组分, 提取可靠组分测年, 也是本研究获取可靠年代的一个关键环节。

本次研究所用的样品(表 2)包括考古的木质样、地质泥炭样和草酸标准样品。表 2 中的样品是于 1989 年采自江西瑞昌铜岭古矿冶遗址中支护竖井和平巷的木框架构件^[1,2]。一般而言, 木质、炭质样品是最为适用的 ^{14}C 测年物质^[7]。经鉴定, 4 件古坑木样品均属樟科, 年轮数不超过 36, 宽度不均, 木质松软, 已朽, 含水量达 58.95%。木质样的主要组分为纤维素、半纤维素和木质素, 前二者为碳水化合物, 后者为芳香族化合物; 次要组分包括灰分、油脂、树脂、精油、单宁、色素和含氮化合物等。纤维素是由 D-吡喃型葡萄糖基以 1-4 β 甙键构成的链状高分子化合物, 其化学结构在木质样各组分中最为稳定, 因此用它来做 ^{14}C 测年也最为可靠。

木质纤维素的提取分两步进行。(1) 次要组分的萃取。先将样品表层清理, 去除污染物, 粉碎, 过

20 目筛, 烘干后装入 Soxhlet 萃取器, 分别用苯和无水乙醇溶剂(体积比为 2:1)、无水乙醇与蒸馏水作为萃取剂分三步进行萃取, 经萃取后的木质样用蒸馏水充分清洗。(2) 木质纤维素的提取。将萃取后的样品浸泡在 800 mL 0.4% 盐酸溶液中, 加热至 75 $^{\circ}\text{C}$, 加入适量亚氯酸钠(NaClO_2) 试剂并充分搅拌, 溶去腐殖质及木质素^[8]。此项操作在通风橱中进行, 生成的氯气分压不超过 6.7 kPa, 以免发生危险。所得纤维素用蒸馏水充分清洗, 烘干备用。对泥炭样品而言, 湿选出大于 180 μm 和小于 60 μm 的泥炭(即未完全分解的植物残体), 用 NaOH 和 HCl 处理, 将可靠组分制备成石墨碳进行 ^{14}C 加速器测年^[9]。

称取烘干的木质纤维素约 5 mg 于石英管中, 加入过量氧化铜, 连入真空系统, 抽真空后充分燃烧样品, 经净化去杂气后收集 CO_2 ; 将 CO_2 导入制靶真空系统, 在 Slota *et al.*^[10] 制备石墨的装置中, CO_2 在高温下被 Zn 粉还原为 CO, 后者再经 Fe 粉催化还原为 C(石墨), 反应温度分别为 450 $^{\circ}\text{C}$ 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 。最后将制成的石墨放入加速器质谱计中进行测量。

2 测量结果与讨论

表 2 列出了铜岭古矿冶遗址木质样在加速器质谱计上 ^{14}C -AMS 法的测年结果, 其中样品 XLQG284 和 XLQG285 在小型回旋加速器质谱计上测量, 而另两个样品在美国亚利桑那大学的串列加速器质谱计上测量。表 2 同时也列出了过去低本底液闪法的测年结果^[11]。显而易见, 4 组数据在 1~2 个标准偏差范围内是一致的, 从而证明了小型回旋加速器质谱计 ^{14}C -AMS 法测年的可靠性, 同时也反证了我们液

表 2 铜岭古矿冶遗址木质样测年结果

Table 2 Dating results of the wood samples from the Tongling ancient copper-mining and smelting relic site in Ruichang, Jiangxi Province

野外编号	实验室编号	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	加速器测年(a)	液闪法测年(a)	历史朝代(树轮校正)
1号平巷	XLQG284	-31.90 \pm 0.02	3 115 \pm 80	3 270 \pm 55	商代中期(1327 a B. C.)
2号平巷	XLQG285	-31.00 \pm 0.02	3 250 \pm 100	2 950 \pm 50	商代早期(1529 a B. C.)
23号竖井	XLQG286	-27.90 \pm 0.02	2 890 \pm 50	2 850 \pm 50	西周早期(1088 a B. C.)
11号竖井	XLQG287	-31.00 \pm 0.02	3 270 \pm 90	3 310 \pm 55	商代早期(1532 a B. C.)

闪测年的可靠性和上述 AMS 样品的石墨化制备流程的可靠性。与文献[5]一样,小型回旋加速器质谱计在测量 3 000 a 样品时的测量精度可达 1% 左右(即约 ± 80 a),并与著名的亚利桑那大学的串列加速器质谱计的测量精度水平相当。所以,我国拥有知识产权的小型回旋加速器质谱计在考古学中的应用是值得肯定的。它具有体积小、能耗低和造价低廉的特点,为加速器质谱计 ^{14}C -AMS 测年法的广泛应用开辟了新的途径。

测量结果表明,2 号平巷和 11 号竖井所出古坑木年代最早,经树轮校正后的日历年约为 1530 a B. C.,约在商代早期(表 2)。其余两个样品的年代依次为商代中期和西周早期(表 2)。结合同出土的大量遗存和丰富的实物资料,可以认为早在商代早期我国就已有采铜炼铜的规模生产。表 3 中列出了我国已发现的近 90 座古矿冶遗址中开采较早的几个遗址^[1,2],其中公认为最早开采的是湖北大冶铜绿山古矿冶遗址,它开采于西周早期,延及至汉代。从而,本文的测量结果将实证的我国采铜炼铜的历史向前推移了 500 a,即从西周早期提前至商代早期。因此,江西铜岭古冶矿遗址是迄今为止由出土实物和科学检测判明为我国年代最早的采铜炼铜遗址。在我们以前的文章^[1]中,当时未作年代的树轮校正,所以只把我国采铜炼铜的历史向前推移了 300~400 a(表 3)。另外,铜岭古矿冶遗址的木架支护是古代矿工经长期实践和分析比较而选定的用于较松围岩的经济合理的井巷支护形式,从某种角度显示了先秦采矿技术的发展水平,与遗址中出土的陶器、陶片相比更能确切地代表铜岭古矿冶遗址的采矿年代。

表 3 国内已发现的开采较早的古矿冶遗址

Table 3 The discovered ancient mining and smelting relic sites earlier mined in China

古矿冶遗址	开采时间	延及时间
湖北大冶铜绿山 ^[1]	西周早期	汉代
内蒙古林西大井 ^[1]	西周中期	春秋早期
湖北阳新港下 ^[1]	西周晚期	春秋早期
皖南铜陵木鱼山、南陵 江木冲 ^[1]	西周晚期	
江西瑞昌铜岭 ^[2]	商代中期,发展于西周, 盛产于春秋	战国

北京大学以及中国科学院广州地球化学研究所沈承德先生在各方面提供了大力支持;美国亚利桑那(Arizona)大学加速器实验室对关键样品的测年进

行了检验。在此向他们致以最衷心的感谢。

参考文献(References):

- [1] 周卫健,卢本珊,华觉明. 瑞昌铜岭古矿冶遗址的断代及其科学价值[J]. 江西文物, 1990, (3): 13~24.
Zhou Wei-jian, Lu Ben-shan, Hua Jue-ming. Dating of ancient smelting site in Tongling, Ruichang and its scientific significance [J]. Jiangxi Relics, 1990, (3): 13~24 (in Chinese).
- [2] 彭适凡,刘诗中. 关于瑞昌商周铜矿遗存与古扬越人[J]. 江西文物, 1990, (3): 25~31.
Peng Shi-fan, Liu Shi-zhong. A study on the ancient copper mine site and ancient Yangyue culture [J]. Jiangxi Relics, 1990, (3): 25~31 (in Chinese).
- [3] 卢雪峰,周卫健. 放射性碳测年国际比对活动的初步结果[J]. 地球化学, 2003, 32(1): 43~47.
Lu Xue-feng, Zhou Wei-jian. Preliminary results for the Fourth International Radiocarbon Inter-Comparison study [J]. Geochimica, 2003, 32(1): 43~47 (in Chinese with English abstract).
- [4] 郭之虞,李坤,陈铁梅,等. 加速器质谱计—— ^{14}C 测年的新手段[A]. 第四纪冰川与第四纪地质论文集(碳十四专集)[C]. 北京:地质出版社, 1990, 4~8.
Guo Zhi-yu, Li Kun, Chen Tie-mei, et al. AMS—A new method for ^{14}C dating [A]. Proceedings of the Quaternary Glacier and the Quaternary Geology (Special of radiocarbon) [C]. Beijing: Geological Publishing House, 1990. 4~8 (in Chinese).
- [5] Chen Maobai, Li Deming, Xu Senlin, et al. Minicyclotron-based accelerator mass spectrometry and real ^{14}C measurement [J]. Nucl Instr Meth B, 2000, 172: 193~200.
- [6] 周卫健,周明富,Head J M. 距今三万年来北庄村沉积序列的 ^{14}C 年代学[J]. 科学通报, 1989, 34(14): 1 096~1 099.
Zhou Wei-jian, Zhou Ming-fu, Head J M. Radiocarbon chronology of the sediment sequence in Beizhuangcun since 30 ka B. P. [J]. Chinese Sci Bull, 1989, 34(14): 1 096~1 099 (in Chinese).
- [7] Head J. Radiocarbon dating of arid zone deposit [A]. Singhvi A K, Derbyshire E. Paleoenvironmental Reconstruction in Arid Lands [C]. The Netherlands: A A Balkeman, 1999. 293~326.
- [8] Gupta S K, Polach H A. Radiocarbon dating practices at ANU [M]. Canberra: Australian ANU Press, 1985. 17~27.
- [9] 周卫健,卢雪峰,武振坤,等. 若尔盖高原全新世气候变化的泥炭记录与加速器放射性碳测年[J]. 科学通报, 2001, 46(12): 1 040~1 044.
Zhou Wei-jian, Lu Xue-feng, Wu Zheng-kun, et al. Peat record reflecting Holocene climatic change in the Zoigê Plateau and AMS radiocarbon dating [J]. Chinese Sci Bull, 2002, 47(1): 66~70.
- [10] Slota P Jr, Jull A J T, Limick T W, et al. Preparation of small samples for ^{14}C accelerator targets by catalytic reduction of CO [J]. Radiocarbon, 1987, 29: 303~306.

Study on the ancient copper-mining and smelting relic site in Ruichang, Jiangxi by using ^{14}C -AMS

ZHOU Wei-jian¹, LIU Lin¹, LIU Yong-hao², LU Xue-feng¹, CHENG Peng¹, CHEN Mao-bai²

1. *Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China;*

2. *Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

Correspondence should be addressed to ZHOU Wei-jian (E-mail: weijian@loess.llqg.ac.cn)

Received September 26, 2003; revised June 18, 2004; accepted July 13, 2004; published September, 2004

Abstract: The AMS technique is applied to the dating of the ancient copper-mining and smelting relic site in Ruichang, Jiangxi. The comparison is made with the previous liquid scintillation (LC) dating and four data are all coincide within $1 \sim 2 \sigma$ between AMS and LC. It proves the reliability of measuring ^{14}C by the home designed mini-cyclotron based AMS. It is also counter-proves that the reliability of both liquid scintillation counter and graphitization sampling process in our laboratory. The measured calendar age is about 1530 B. C., the early Shang Dynasty, which is calibrated by tree ring and is earlier than our previous report without tree ring correction. The results further bring forward the history of copper mining and smelting at this site in China to be 500 years earlier than the previously thought.

Key words: mini-cyclotron AMS; ^{14}C dating; Shang Dynasty; ancient copper-mining and smelting relic site; Jiangxi Province