

若干地区出土部分商周青铜器的矿料来源研究

魏国锋¹⁾, 秦颖²⁾, 王昌燧³⁾, 刘博⁴⁾, 杨立新⁵⁾, 徐天进⁶⁾, 张国茂⁷⁾, 龚长根⁸⁾, 谢尧亭⁹⁾

1) 浙江大学文物与博物馆学系, 化学系, 杭州, 310027; 2) 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 合肥, 230026; 3) 中国科学院研究生院科技史与科技考古系, 北京, 100049; 4) 辽宁省博物馆, 沈阳, 110003; 5) 安徽省文物考古研究所, 合肥, 230000; 6) 北京大学文博学院, 北京, 100871; 7) 安徽省铜陵市博物馆, 安徽铜陵, 244000; 8) 黄石市博物馆, 湖北黄石, 435002; 9) 山西省考古研究所, 太原, 030000

内容提要: 本工作采用 ICP-AES 方法, 测试分析了若干地区出土青铜器残片的微量元素, 初步探索了它们的矿料来源。将青铜器与铜绿山、铜陵、南陵、中条山、照壁山等先秦矿冶遗址铜锭或铜块的特征微量元素进行比较研究后, 发现安徽境内青铜器的铜矿料主要来自长江中下游的古铜矿, 而辽西地区和侯马青铜器的铜料则可能来自大井铜矿或其周边铜矿。同时, 研究指出, Au、Ag、As、Sb、Bi、Se、Te、Co、Ni 以及 Mo、Zn 等特征微量元素组合, 对识别青铜器矿料来源具有指示意义, 它表明, 采用微量元素示踪法, 探索青铜器的矿料来源是切实可行的, 尤为适用于不同铜成矿带的示踪。

关键词: 青铜器; 矿料来源; 微量元素; 电感耦合等离子发射光谱

夏商周三代青铜器出土地点的分布范围相当广泛, 以中原地区为中心, 在黄河两岸, 大江南北都有发现。大量出土和传世的三代青铜器, 反映着它们在夏商周时期的重要影响和地位, 即它们是获取和维持政治权利的主要工具(张光直, 1983), 是政治权力、社会地位和财富的象征。为显示和维护其政治权威和社会地位, 统治阶级需要铸造大量的青铜礼器和兵器, 这就必然需要大量的铜、锡、铅等矿产资源。三代时期, 青铜手工业主要由王室和大贵族所控制, 众多铸铜作坊主要集中在中原王都, 使之成为全国青铜铸造的中心地区(《中国古代冶金》编写组, 1978; 刘诗中, 1991, 1997; 刘莉等, 2000)。然而, 这些青铜铸造的中心地区, 并没有丰富的铜、锡矿资源(夏湘蓉等, 1980; 刘诗中, 1991, 1997)。正如一些学者指出的那样, 中原地区青铜铸造中心的形成显然与当时的政治中心有关, 而不因那里是否拥有丰富的铜、锡矿资源(夏湘蓉等, 1980)。因此, 在铸造中心基本清晰的情况下, 探寻三代青铜器的采冶中心, 即探索青铜器的矿料来源, 必然成为学术界普遍关注的重要课题。

近年来, 随着矿冶考古工作的不断深入, 在长江中下游、中原、辽西、宁夏等地区先后发现了上百处先秦古铜矿冶遗址, 著名的有湖北铜绿山、皖南的铜陵和南陵、江西瑞昌铜岭、山西中条山、内蒙古林西大井、宁夏照壁山等遗址(穆荣平, 1990; 杨立新, 1991; 安徽省文物考古研究所, 1993; 李延祥, 1993; 王刚, 1994; 江西省文物考古研究所, 1997; 黄石博物馆, 1999; 华觉明, 1999; 李延祥等, 2001)。这些先秦古矿冶遗址的发现, 为多学科综合研究协同攻关, 科学地解决三代青铜器的矿料来源提供了可能。本文正是在前期对各先秦矿冶遗址铜矿、炼渣及冶炼金属产物研究的基础上, 采用微量元素示踪法, 初步探讨了一些地区出土的部分商周青铜器的矿料来源, 以期积累经验和数据, 甚至得出一些有价值的结果。

1 样品来源及测试分析

实验所用青铜器残片样品分别来自辽西地区、安徽淮北地区、皖南的铜陵、南陵、繁昌、滁县何郢遗址以及山西侯马的上马、柳泉春秋战国墓地、陕西扶风李家西周铸铜遗址。所有样品经严格的表面除锈

注: 本文为中国科学院知识创新工程项目(编号 KJCX3. SYW. N12)、“985 工程”二期建设资助项目(编号 985-2-201)和陕西师范大学中央高校基本科研业务费专项资金(编号 GK200902013)资助的成果。

收稿日期: 2010-03-06; 改回日期: 2010-11-20; 责任编辑: 郝梓国。

作者简介: 魏国锋, 男, 1975 年生。博士后, 讲师。研究方向: 科技考古。Email: weigf@mail.ustc.edu.cn。

处理后,委托地质矿产部安徽省岩矿测试中心,利用美国热电公司生产的全谱直读电感耦合等离子发射光谱仪作测试分析。测试条件:波长范围 175nm ~ 1051nm,200nm 处的分辨率为 0.007nm;等离子气流量 15L/min,辅助气流量 0.5L/min,雾化气压力 0.22MPa,高频功率 1.15kw,蠕动泵转速 100r/min,积分时间:长波(>265nm)10s,短波(<265nm)10s,检测器(CID)为 512×512 感光单元。测试结果如表 1~5 所示。同时,为便于比较,将前期工作中所测试的各矿冶遗址古铜锭、铜块的数据以及大井铜矿的数据分别列于表 6~8。

2 各地青铜器微量元素特征

这批青铜器样品中,辽西地区样品 LNM-2 和 LNM-6 的锡含量都小于 1%,为铅青铜;辽西的 LNM-4、皖南沿江地区的青铜样品 Nlj2010、Nlj2002、Tl2003、Fc10、Fc11 以及李家的两个样品为锡青铜,铅含量在 1%以下。其余样品为铅锡或锡铅青铜。来自辽西的样品 LNM-9 为铜-砷-锡三元合金,砷含量高达 15.77%,较为特殊。

图 1~4 是各地青铜器的 Ag-Zn、Ag-Sb、Ag-Bi、Ag-Mo 二元元素分布散点图,与表 1~5 相结

合,可以清楚地看出,辽西和侯马地区的青铜器中,Ag、Zn、Sb 等元素的含量皆高于其它地区,其 Ag 含量一般在 0.13%~0.48%之间,Zn 含量在 0.16%~0.28%之间,Sb 含量一般在 0.1%以上,个别高达 1.7%。进一步分析还发现,辽西地区的样品中,As 含量普遍较高,有三个样品的 As 含量超过了 1%。同时,表 4 和表 5 的测试数据还指出,侯马样品中,Bi、Zn 的含量低于辽西地区青铜器,而 Ba、Zr 等元素的含量又高于辽西青铜器。滁县何郢遗址青铜器中,Mo 的含量较高,是其一大特点,元素 Bi 的含量也在 0.1%以上,而 Co 和 Sb 的含量较低。李家铸铜遗址的两个样品中,元素 Bi 的含量为 1.2%和 1.4%,远远高于所有其它地区铸造的青铜器,而 Cr、Zr、Th、Hf 等元素含量也十分明显地高于其它地区;此外,含量较高的还有元素 As,但 Sb、Se、Te 等元素的含量较低。相比而言,皖南沿江地区的铜陵、南陵、繁昌以及淮北地区的青铜器,在各个二元元素分布散点图中,大部分集中在同一个区域,显示其微量元素特征较为接近,测试数据也指出,这些青铜器的 Ag、Bi、Sb、Mo、Zn 等元素含量都较低,但 Se、Te 元素的含量较为分散。

表 1 安徽淮北地区出土部分青铜器的 ICP-AES 分析结果(Cu-S: %; Au-Zr: μg/g)

Table 1 Results of ICP-AES analysis of the bronze vessels from Huaibei area in Anhui Province (Cu-S: %; Au-Zr: μg/g)

样品号	Qfz201	Qfz202	Qysh203	Qgdz204	Qfn205	Qinml
样品名称	器耳残片	车轴头残片	残片	残片	铜戈残片	鼎残片
出土地点	阜阳七里河	阜南县	颍上县郑小庄	涡阳县圣方楼	阜南	蒙城线小涧
年代	周代	西周	商代	东周	商代	春秋-战国
Cu	72.1	68.2	76.5	67.8	59.4	62.9
Sn	11.4	12.0	10.5	21.0	12.4	9.2
Pb	14.2	17.0	6.1	10.3	18.9	23.0
Fe	0.16	0.28	2.12	0.50	2.32	3.29
S	0.33	0.11	0.28	0.20	0.76	0.30
Au	47.3	12.2	39.2	49.8	5.2	46.3
Ag	106	161	187	184	162	234
Co	294	14.6	23.4	138	16.8	1088
Ni	429	57	126	171	159	771
Se	18.8	53.3	146	61.2	119	12.0
Te	22.0	26.4	112	230	21.8	4.2
As	2389	3937	13103	572	571	4015
Bi	384	10.9	<5	41.5	<5	<5
W	0.17	0.18	0.23	0.15	0.09	0.19
Mo	2.6	1.3	2.1	3.7	56	14.8
Sb	268	491	732	233	1793	319
Zn	105	119	152	125	432	169
V	10.5	5.1	10.6	1.0	25.8	0.51
In	13.7	24.5	34.4	11.2	35.1	30.8
Zr	2.1	1.4	1.6	1.6	1.4	0.59

表 2 皖南沿江地区出土部分青铜器的 ICP-AES 多元素分析结果(Cu-S: %; Au-Zr: μg/g)

Table 2 Results of ICP-AES analysis of the bronze vessels from southern Anhui Province (Cu-S: %; Au-Zr: μg/g)												
样品号	Nlj2010	Nlj2002	Tl2003	Tl2004	Tl2005	Tl2006	Tl2007	Tl2008	Tl2009	Fc10	Fc11	Fc12
样品名称	剑	刀	斧	鼎	鼎	钺	甗	鼎	剑	甬钟	剑	鼎
出土地点	南陵	南陵	铜陵	铜陵	铜陵	铜陵	铜陵	铜陵	铜陵	繁昌	繁昌	繁昌
年代	西周	西周	春秋	春秋	春秋	春秋	春秋	春秋	春秋	春秋	春秋	战国
Cu	70.6	79.8	82.2	60.2	82.4	76.0	80.4	75.6	75.5	78.6	68.8	79.5
Sn	25.4	16.3	12.3	10.2	5.50	19.2	7.6	10.5	23.1	16.3	23.0	7.3
Pb	0.01	0.05	0.87	27.5	5.30	1.90	4.60	5.20	1.20	0.46	0.46	7.04
Fe	1.2	0.78	2.63	1.74	1.31	0.66	4.07	0.73	0.034	1.58	0.14	0.73
S	0.08	0.18	0.52	0.31	0.41	0.14	0.35	1.15	0.037	0.24	0.38	0.44
Au	44.7	n. a	65.3	50.0	67.6	77.9	15.6	79.2	n. a	43.1	122.5	65.3
Ag	462	102.3	835	148	107	236	261	439	48.4	219	519	281
Co	254	186	433	245	290	345	227	17	19.3	109	41	144
Ni	1062	453	744	562	28.8	879	98	231	176	203	397	454
Se	26.4	89.5	25.6	34.6	0.69	13.2	46.7	42.7	11.7	19.5	65.9	12.8
Te	20	103.5	15	29	<1.0	24	3.0	19	4.3	108	45	<3
As	329	1500	4528	290	3000	1736	742	2248	1600	499	15753	7008
Bi	<5	110.1	<5	95	189	49	379	<5	118	<5	773	261
W	0.10	n. a	0.22	0.19	n. a	0.16	0.28	0.19	n. a	0.22	0.08	0.23
Mo	2.29	82.72	29.0	1.50	1.03	1.65	14.3	1.47	1.32	1.86	3.03	2.64
Sb	189	96	634	758	1690	814	92	824	297	134	172	4517
Zn	86	500	251	143	710	142	407	112	390	335	152	123
V	2.83	6.45	<0.5	<0.5	1.53	1.30	<0.5	<0.5	1.00	0.71	0.51	2.67
In	33.0	n. a	55.3	13.0	n. a	30.9	29.8	20.5	n. a	20.0	29.8	23.2
Zr	1.37	6.45	1.16	1.11	1.76	1.69	0.98	1.51	1.96	1.36	1.36	1.06

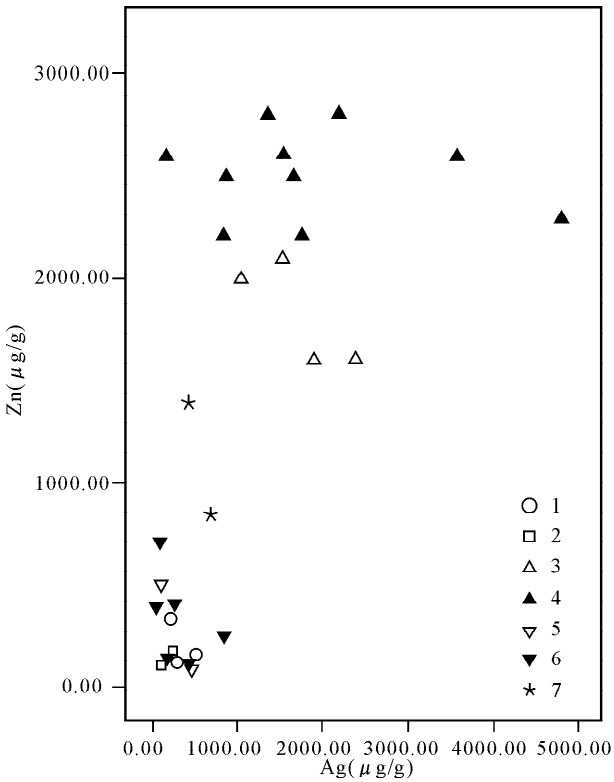


图 1 各地青铜器 Ag-Zn 二元图

Fig. 1 A bivariate graph of Ag and Zn
1—繁昌;2—淮北;3—侯马;4—辽西;5—南陵;6—铜陵;7—李家
1—Fanchang;2—Huaibei;3—Houma;4—Western Liaoning;
5—Nanling;6—Tongling;7—Lijia

表 3 何郢遗址出土青铜器的 ICP-AES 分析结果(Cu-S: %; Bi-Te: μg/g)

Table 3 Results of ICP-AES analysis of the bronze vessels from Heying site (Cu-S: %; Bi-Te: μg/g)					
样品号	Hy201	Hy202	Hy203	Hy204	Hy205
年代	商周	商周	商周	商周	商周
Cu	47.9	71.3	49.7	71.3	66.4
Pb	50.4	13.7	9.8	20.5	11.0
Sn	7.6	10.2	32.7	5.20	19.7
Fe ₂ O ₃	0.80	0.10	2.40	0.20	0.30
S	0.03	0.008	0.58	0.01	0.003
Bi	1084.3	1172.9	1696.1	1328.1	2522.4
Mo	122.0	182.3	124.7	188.4	130.5
As	295.1	2786.5	2785.8	13377.8	1318.3
Co	37.7	45.2	34.8	96.0	87.4
Ni	118.8	278.1	148.5	369.7	221.3
Au	73.1	38.0	63.7	65.3	60.7
Ag	82.4	97.8	115.7	78.8	110.3
V	4.9	1.5	2.1	0.3	19.1
Cd	0.9	0.8	0.6	0.9	0.8
Nb	2.67	1.70	2.17	2.51	1.62
Sb	53.2	301	269	267	1139
Se	33.6	30.6	49.2	32.9	15.0
Te	36.4	42.7	99.1	31.2	34.5

表 4 辽西地区出土部分青铜器样品的 ICP-AES 分析结果(Cu-Zn: %; As-Cr: μg/g)

Table 4 Results of ICP-AES analysis of bronze vessels from western Liaoning Province (Cu-Zn: %; As-Cr: μg/g)

样品号	LNM-1	LNM-2	LNM-3	LNM-4	LNM-5	LNM-6	LNM-7	LNM-8	LNM-9	LNM-10
样品名称	铜扣	铜扣	铜扣	铜扣	铜扣	铜扣	铜矛	铜剑	铜剑	铜剑把
年代	东周	东周	东周	东周	东周	东周	东周	东周	东周	东周
Cu	79.92	89.74	72.75	77.27	89.28	89.52	82.39	77.08	69.72	73.69
Sn	2.54	0.59	12.60	14.61	4.98	0.41	5.73	13.72	6.23	11.94
Pb	12.21	2.33	7.73	0.52	2.35	5.80	10.04	3.48	4.34	9.47
Fe	0.30	0.017	0.003	0.033	0.009	<0.001	0.003	0.017	3.52	0.003
Zn	0.25	0.28	0.22	0.26	0.26	0.28	0.26	0.25	0.23	0.22
As	8766	7958	9420	904	8584	1301	3050	5878	157709	9256
Ag	1667	1368	1771	180	3568	2202	1546	872	4812	871
Co	931	41.7	273	99.9	415	73.6	24.5	41.2	211	56.0
Ni	1112	854	1217	619	765	784	246	197	107	362
Bi	253	396	377	38.2	1361	2117	223	1126	2561	114
Hg	0.24	0.16	0.56	0.47	0.57	0.07	0.21	0.04	0.28	0.43
Mo	0.053	0.067	0.050	0.13	0.064	0.047	0.054	0.040	0.093	0.037
Sb	15379	1042	1994	103	1052	17410	2668	2566	3817	1456
Au	30	40	201	10	<1	18	11	<1	10	14
V	4.0	3.3	4.8	3.7	3.8	3.7	4.7	4.5	4.8	5.6
Zr	<0.1	<0.1	<0.1	0.53	<0.1	<0.1	<0.1	0.14	<0.1	<0.1
Nb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.45	<0.1	<0.1
Hf	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Be	0.28	0.22	0.40	0.25	0.28	0.26	0.43	0.31	0.32	0.46
Ba	4.2	4.3	6.2	4.3	4.1	3.3	4.2	3.8	4.5	4.2
Cd	7.74	12.6	14.2	271	2.26	2.79	28.3	20.8	42.7	24.1
Tl	0.16	0.048	0.16	0.018	0.051	0.096	0.15	0.092	0.12	0.15
B	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
W	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.14	<0.1	<0.1	<0.1
Th	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ta	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
In	18.1	15.7	12.3	233	25.5	5.47	24.2	19.0	263	22.2
Se	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ga	1.5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0.60	<1
Ge	4.66	0.55	<0.01	0.17	0.037	0.13	<0.01	<0.01	1.01	<0.01
Sr	0.45	0.52	0.47	0.37	0.41	0.35	0.48	0.39	0.43	0.54
Cr	4.9	4.4	4.0	9.6	4.0	4.2	4.3	5.4	6.8	4.3

3 各地青铜器的多元统计分析

采用微量元素探索青铜器的矿料来源,关键在于具有指示意义示踪元素的正确组合。冶炼过程中,铜矿所伴生的微量元素将按其地球化学亲和性在炼渣和金属铜之间重新分配。一般来说,亲铜元素主要富集在金属铜中,而亲石、亲铁元素则主要进入到矿渣中(秦颖等,2004;李清临等,2004;魏国锋等,2009)。因此,只有那些富集在金属铜中的元素,才能最大限度地在金属铜中保留母矿的信息,具有指示青铜器矿料来源的意义。在前期工作中,通过对各矿冶遗址铜矿、炼渣、铜锭的微量元素分析,发现 Au、Ag、As、Sb、Bi、Se、Te 等亲铜元素和 Co、Ni

等既有亲铜性、又有亲铁性的元素主要富集在金属铜中。原则上讲,只能选择这些元素作为铜矿料来源的示踪元素。其它的亲石、亲铁元素(包括稀土元素),由于在冶炼过程中的大量流失,基本都失去了对矿料来源的指示意义。

在一些 Cu-Mo 矿床或 Cu-Zn 等多金属矿床中,Mo 和 Zn 的含量都是很高的,尽管在冶炼过程中 Mo 和 Zn 会有相当程度的流失,但在金属铜中含量还是相当高的。这种情况下,Mo 和 Zn 也应选作示踪元素。

一般情况下,锡含量超过 1%时,可认为是人为加入的(Niederschlag E, et al. 2003);铅含量超过 2%(金正耀,2000),也有学者认为超过 5%时(AL-SAA'D Z, 2000),认为是故意添加的。根据贵池

(张敬国等,1985)、铜陵、南陵、大冶(黄石博物馆,1999)等地先秦时期古冶炼场所发现的铜锭、冰铜锭分析结果,其锡、铅含量几乎都在 0.1% 以下。据此,如果青铜器中的 Sn、Pb 含量超过 1%,都有人为加入的可能。既然青铜器铸造时,常添加 Sn、Pb 成分,故不宜将 Sn、Pb 用于矿料来源分析。

Fe 是青铜器中常见的一种杂质元素,但一般不能将其作为矿料来源的示踪元素。一方面,铜矿冶炼过程中,铁元素几乎都进入渣中(秦颖等,2004;魏国锋等,2005;魏国锋等,2009);另一方面,冶炼过程

中,铁矿石有时还作为助熔剂加入(华觉明,1999;Moorey P R S, 1999; Weeks Lloyd, 2000)。因此,铁成分的变化更多被用来描述冶铜技术的改变(Craddock P T et al., 1987),而不是作为矿料来源的指示剂。

3.1 因子分析

以上述对青铜器的矿料来源具有指示意义的微量元素为变量,采用社会科学统计软件包 SPSS,对各地区的青铜器进行因子分析,图 5 是各地青铜器因子分析散点图。

表 5 侯马和李家铸铜遗址出土部分青铜器样品的 ICP-AES 分析结果(Cu-S: %; As-Te: μg/g)

Table 5 Results of ICP-AES analysis of bronze vessels from the sites of casting copper at Lijia and Houma (Cu-S: %; As-Te: μg/g)

样品号	Hm2301	Hm2302	Hm2304	Hm2306	Sfz01	Sfz03
样品名称	鼎残片	鼎残片	青铜残片	钟残片	青铜残片	青铜残片
出土地点	上马墓地	上马墓地	柳泉墓地	柳泉墓地	李家	李家
年代	春秋		战国	东周	西周	西周
Cu	67.35	50.6	59.62	63.19	79.22	58.53
Sn	13.2	2.14	18.34	21.64	10.85	11.71
Pb	9.45	37.49	4.43	3.97	0.6	0.57
Fe	0.05	0.84	0.02	0.14	0.95	0.868
Zn	0.2	0.16	0.16	0.21	0.1384	0.0843
S					0.08	0.2
As	3654	5746	4317	4415	4690	4212
Ag	1068	1910	2390	1549	436	694
Co	50	324	81	230	1443	292
Ni	250	292	1223	558	1593	744
Bi	60	64	137	79	11847	14054
Hg	0.53	0.17	0.59	0.5	1.25	2.84
Mo	0.05	2.32	0.31	0.11	3.02	29.9
Sb	818	1153	3113	1175	57.4	129
Au	<1	12	45	11	29.2	35.3
V	2.1	4	3.2	3.7	4	48
Zr	4.66	0.3	3.72	2.95	387	217
Nb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
Hf	0.19	<0.1	0.12	0.13	11.1	5.71
Be	0.16	0.22	0.23	0.26	0.2	0.12
Ba	60	64	137	79		
Cd	84	23	60	309	<1	<1
Tl	0.16	0.28	0.082	0.12		
B						
W	<0.1	0.23	1.04	<0.1	<1	<1
Th	0.23	0.16	0.13	0.098	74.5	55.9
Ta	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
In	69	22	52	267		
Sc	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	9.56	10.6
Ga	<0.05	1.7	<0.05	1.14		
Ge	0.34	3.7	0.26	13.4		
Se					0.04	1.14
Te					2.99	20.1

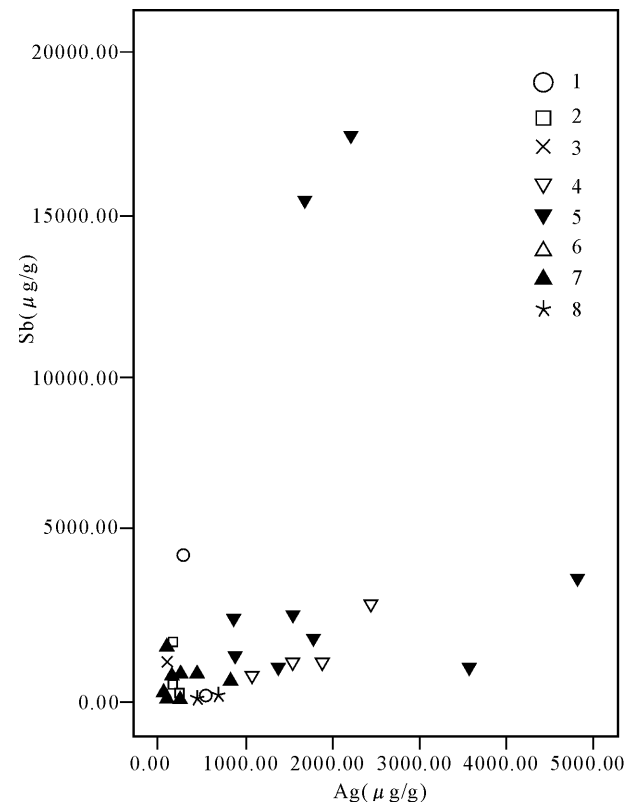


图 2 各地青铜器 Ag-Sb 二元图

Fig. 2 A bivariate graph of Ag and Sb

1—繁昌;2—淮北;3—何郢;4—侯马;5—辽西;6—南陵;
7—铜陵;8—李家
1—Fanchang;2—Huaibei;3—Heying;4—Houma; 5—Western
Liaoning; 6—Nanling; 7—Tongling;8—Lijia

图 5 显示,辽西地区青铜器样品的分布尽管较为分散,但大部分样品仍较集中地分布在一个区域,并与侯马样品相重合,总体上,明显不同于安徽滁县何郢遗址、皖南沿江、淮北地区以及李家铸铜遗址的青铜样品。安徽境内的青铜器中,滁县何郢遗址的青铜器单独为一个区域,皖南沿江地区和淮北地区的青铜器主要集中在它的上方。这似乎表明何郢遗址的青铜器具有不同于皖南沿江、淮北地区青铜器的矿料来源。李家铸铜遗址的两个样品在图 5 中较为分散,但与其它地区相距较远,具有明显不同的元素组合特征。

3.2 聚类分析

在因子分析的过程中,对数据采取了降维处理,且所提取的两个因子的方差贡献率之和仅为 41.86%,因此有必要利用聚类分析对样品作进一步分类,以验证因子分析的可靠性。

聚类分析的结果(图 6)表明,其与因子分析的结果颇为一致。图 6 中,当阈值 λ 约为 14 时,所有

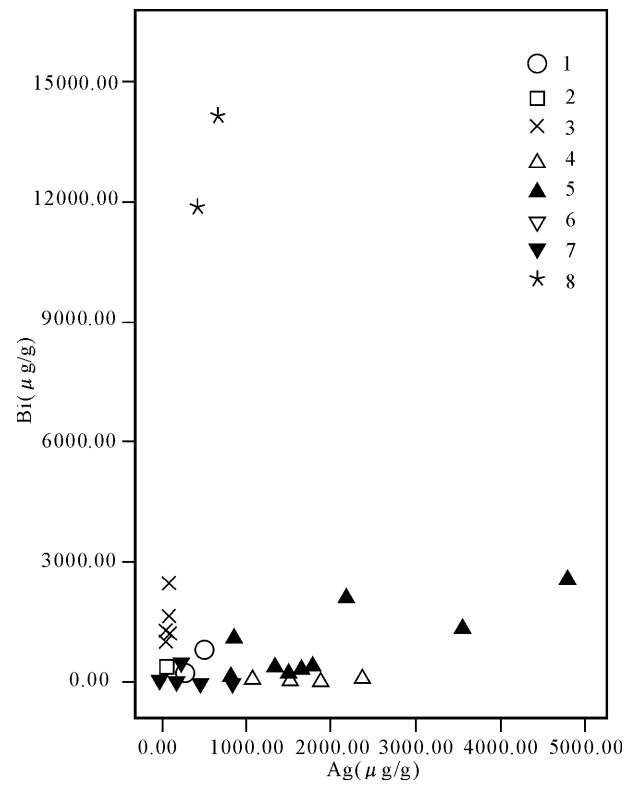


图 3 各地青铜器 Ag-Bi 二元图

Fig. 3 A bivariate graph of Ag and Bi

1—繁昌;2—淮北;3—何郢;4—侯马;5—辽西;6—南陵;
7—铜陵;8—李家
1—Fanchang;2—Huaibei;3—Heying;4—Houma; 5—Western
Liaoning; 6—Nanling; 7—Tongling;8—Lijia

样品可分为五大类。安徽境内的青铜器中,皖南沿江地区铜陵、南陵、繁昌以及淮北地区的聚为一类,表明这两个地区青铜器的矿料可能来自相同或相近的地区;而滁县何郢遗址出土的青铜器样品明显地单独聚为一类,显示出其微量元素组合特征与皖南沿江及淮北地区出土青铜器有所不同,结合 ICP 分析数据,可以看出其微量元素模式的相对一致性和矿料来源的相对独立性。辽西地区的大部分青铜样品与山西侯马上马、柳泉春秋战国墓地的四个样品聚在一起。表 4 和表 5 的测试结果也指出,这两地青铜器在微量元素特征上较为接近,但与其它地区的青铜器却有着较明显的差异。陕西李家铸铜遗址的两个样品被聚成一类,根据表 5 的测试结果,其微量元素特征的相似性也是较为明显的。辽西地区的样品 LNM-9 单独为一类,然而,从聚类图中还是可以看出,它与其它辽西地区的样品较为接近。表 4 的数据也指出,样品 LNM-9 为铜-砷-锡三元合金,其砷含量高达 15.77%,显示出与其它样品的明显不同。然而,除了元素砷之外,其它微量元素特征与

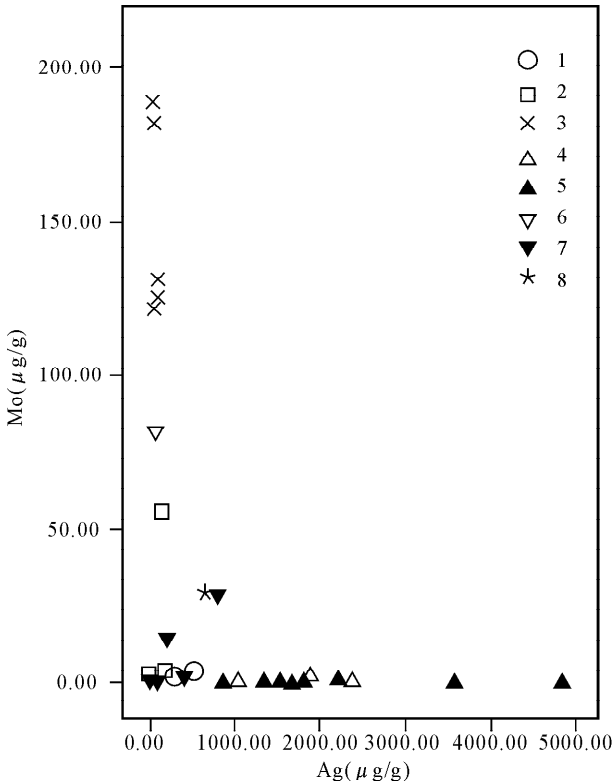


图 4 各地青铜器 Ag-Mo 二元图

Fig. 4 A bivariate graph of Ag and Mo

1—繁昌;2—淮北;3—何郢;4—侯马;5—辽西;6—南陵;
7—铜陵;8—李家
1—Fanchang;2—Huaibei;3—Heying;4—Houma; 5—Western
Liaoning; 6—Nanling; 7—Tongling;8—Lijia

辽西地区青铜器仍然十分相近。

因子分析与聚类分析的结果,反映出各地青铜器在矿料来源上的区别和关系。其中,侯马与辽西地区的青铜器,似乎具有相似的矿料来源,而明显不同于其它地区。皖南沿江地区和淮北地区的青铜器中,何郢遗址的青铜器较为特殊,其矿料来源与皖南沿江其它地区及淮北地区有所不同。李家铸铜遗址的两个青铜样品,其矿料来源应明显不同于其它地区。

4 各地青铜器矿料来源分析

通过上述分析,业已发现,各地青铜器在微量元素特征存在着较为明显的差异。为此,将这些青铜器与湖北铜绿山、皖南的铜陵、南陵、山西中条山、宁夏照壁山等先秦矿冶遗址出土的铜锭、铜块或炼渣中的较大铜颗粒放在一起,对比分析它们的微量元素特征,以期得出较为明确、可靠的矿料来源信息。

由于青铜是铜-锡或铜-锡-铅合金,因此,研究其矿料来源时,必须考虑添加的锡料和铅料对铜中微

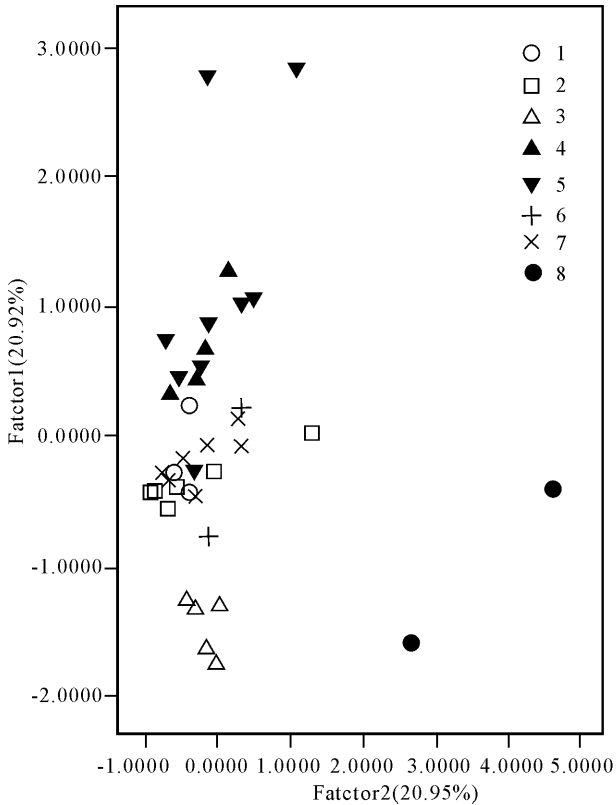


图 5 各地青铜器因子分析散点图

Fig. 5 Scatter plot of factor analysis of bronze

vessels from several areas

1—繁昌;2—淮北;3—何郢;4—侯马;5—辽西;6—南陵;
7—铜陵;8—李家
1—Fanchang;2—Huaibei;3—Heying;4—Houma; 5—Western
Liaoning; 6—Nanling; 7—Tongling;8—Lijia

量元素的影响。前期的仿古冶铸实验曾发现,铜矿的冶炼和青铜合金的铸造过程中,那些主要富集在金属铜中的微量元素,大多与其所用铜矿保持较好的相关性;而由于锡料、铅料在青铜合金中所占的比重甚小,对富集在金属铜中的大多数微量元素影响甚小,一般可以忽略(李清临,2004)。

根据微量元素判别青铜器的矿料来源时,应尽可能采用较多的指示元素和判别标志,以便进行多元素综合分析。尽管铜料中的某种元素可能会受到锡料或铅料的影响,但在多元素组合分析的情况下,这种元素的影响权重将大大降低,一般可忽略不计。当然,也不要一味增加元素的数量,更不能将已经失去示踪意义的元素作为判别标志。

基于上述考虑和前期的经验积累,拟将 Au、Ag、As、Sb、Bi、Se、Te、Co、Ni 及 Mo、Zn 等元素组合作为判别标志,以对比分析青铜器和各矿冶遗址铜锭和铜块。由于辽西地区和侯马的样品没有检测

表 6 各古矿冶遗址出土铜锭或炼渣中铜块的 ICP-AES 分析结果(Cu-S: %; Sn-Cd: μg/g)

Table 6 Results of ICP-AES analysis of copper ingots and copper prill in slag from several sites of mining and smelting (Cu-S: %; Sn-Cd: μg/g)

样品号	Nlj2004	Nlj2001	Tlm2002	Tlf2001	Htt2006	Htt20051	Hjy-12	nxZ-015Cu
样品名称	古铜锭	炼渣中残存铜块	古铜锭	古铜锭	仿古实验铜锭	炼渣中残存铜颗粒	炼渣中残存铜块	炼渣中残存铜颗粒
出土地点	安徽南陵	安徽南陵	安徽铜陵	安徽铜陵	湖北铜绿山	湖北铜绿山	中条山胡家峪	宁夏照壁山
年代	西周	西周	西周	西周				
Cu	90.6	92.41	94.60	76.5	n. a	n. a	98.82	73.93
Fe	5.37	2.14	2.14	19.73	3.1966	4.5393	n. a	n. a
S	0.27	0.35	0.46	0.47	n. a	n. a	n. a	n. a
Sn	1000	350	300	1400	65.1	68.3	2.39	30.4
Pb	700	300	200	300	194	188	257	861
As	1400	1700	1400	10800	233	229	24.1	13933
Au	n. a	104	n. a	n. a	14.6	n. a	<1	9.8
Ag	92.8	80.9	56.5	51.3	99.4	99.8	77	260
Co	286	200	357	840	63	101	9.8	111
Ni	612	208	206	461	51	60	12.5	437
Se	83.04	117	26.7	10.0	7.2	10.3	n. a	n. a
Te	<1.0	190	<1.0	37.5	16	17	n. a	n. a
Bi	71.9	31.8	77.3	150	6.4	<0.5	1.26	707
Mo	19.0	2.3	3.9	567	4.3	15.9	0.87	0.23
Sb	77	467	34.3	898	20.3	19.1	12.2	18041
Zn	480	680	1370	1150	341	330	2736	1923
V	1.17	1.40	1.11	0.55	0.3	0.4	n. a	n. a
Zr	2.66	2.63	2.55	1.87	<0.5	0.5	1.03	0.96
Ge	n. a	n. a	n. a	n. a	10.6	11.4	<0.1	0.3
Cd	3.35	2.86	3.73	7.09	2.23	3.42	0.023	0.33

表 7 中条山铜矿的 ICP-AES 分析结果(S-Fe: %; Ni-Sc:μg/g)

Table 7 Results of ICP-AES analysis of Zhongtiaoshan copper ores (S-Fe: %; Ni-Sc: μg/g)

样品号	TKY930-1	TKY930-2	TKY690-3	TKY690-4	h jy-10	h jy-11	h jy-13	bzg-17	bzg-18	tgk-09	tgk-010
样品种类	铜矿	铜矿	铜矿	铜矿	铜矿	铜矿	铜矿	铜矿	铜矿	铜矿	铜矿
采样地点	铜矿峪	铜矿峪	铜矿峪	铜矿峪	胡家峪	胡家峪	胡家峪	篦子沟	篦子沟	铜锅	铜锅
S	0.38	5.7	15	2.3	8.6	7.3	5	5.5	12	0.31	0.15
Cu	1.8	9.7	6.9	2.1	2.5	6.1	3.6	3.7	4.4	43	3.3
Fe	4.7	5.5	14	5	10	12	9.7	6.1	12	6.5	4.1
Ni	25	9.5	398	12	64	87	45	41	257	40	71
Pb	5.4	1.8	23	0.9	18	13	24	6.7	56	42	1
Zn	58	213	269	57	92	149	99	159	164	870	128
Sn	1.2	1	3.4	1.2	1.1	1.2	2.8	4.7	3.3	430	11
As	1.2	0.87	1.4	0.53	2.5	17	1.7	4.3	22	1.2	0.58
Sb	0.3	0.22	0.23	0.19	0.23	0.31	0.18	0.25	0.26	0.56	0.3
Bi	1	12	2	0.25	3.7	1.7	1.2	1.9	0.45	5.7	0.22
W	1915	1998	762	1245	1280	397	405	1739	327	128	234
Mo	14	215	70	2.6	19	39	337	7.4	734	193	13
Se	0.17	0.73	1.6	0.26	0.48	0.27	1.1	0.21	83	0.23	0.11
Te	0.072	0.058	0.04	0.073	0.085	0.088	0.1	0.055	0.089	0.065	0.054
Co	233	199	859	166	1171	475	321	404	666	36	58
Ag	1.2	24	25	0.15	3.6	30	17	2.6	2.4	123	0.32
Ge	1.2	0.8	0.61	1	1.2	0.56	0.62	1	0.65	0.49	1
Be	2.3	0.44	0.47	1.3	1	0.15	0.31	1.1	0.71	0.35	2.4
Hg	0.027	0.011	0.105	0.007	0.079	0.018	0.022	0.014	0.016	0.016	0.006
Hf	3.4	0.56	1.4	4	3.7	<0.5	<0.5	3	2.3	0.63	2.2
Zr	123	13	64	156	122	1.4	27	106	106	23	98
Th	2.7	<1	4.1	2.7	8.2	<1	1.6	6	4.6	1.3	11
Sc	5.9	1.1	7.8	5.4	3.2	2.1	4.5	15	7.6	14	31

表 8 大井矿冶遗址铜矿和古炼渣的 ICP-AES 分析结果
(Na₂O-Fe₂O₃: %; Ni-Sc: μg/g)

Table 8 Results of ICP-AES analysis of copper ores and slag from Dajing site of mining and smelting (Na₂O-Fe₂O₃: %; Ni-Sc: μg/g)

样品号	djk-005	djk-006	djk-007	djk-008	djk-009	djZ-001	djZ-002
样品种类	铜矿	铜矿	铜矿	铜矿	铜矿	古炼渣	古炼渣
Na ₂ O						1.04	1.63
MgO						1.34	1.18
Al ₂ O ₃						8.37	11.56
SiO ₂						49.09	62.18
P ₂ O ₅						0.33	0.22
K ₂ O						1.44	2.45
CaO						13.35	5.14
TiO ₂						0.36	0.52
MnO						0.08	0.072
Fe ₂ O ₃						20.58	12.11
S	0.96	0.15	0.27	17	33	0.15	0.08
Cu	7	3.2	21	23	19	1.8	0.64
Fe	6.5	9.4	26	12	34		
Ni	16	24	24	16	30	24	26
Pb	2150	61	4320	582	585	3500	2180
Zn	3310	435	4941	1946	5402	987	520
Sn	120	35	40	475	311	11000	5387
As	37512	1206	8553	3393	1082	6627	4498
Sb	2959	179	506	521	1350	813	477
Bi	55	7.8	0.92	211	8.4	8.5	5
W	1621	550	209	668	327	1339	2033
Mo	0.22	2.4	3.1	0.22	0.78	4.6	2.1
Se	0.39	0.26	0.23	0.54	0.39	0.38	0.45
Te	0.056	0.025	0.025	0.021	0.02	0.09	0.061
Cd						0.82	1.1
Co	234	96	70	120	95	176	288
Ag	192	3.9	111	18	872	387	190
Ge	2.3	1.6	1	1	0.75	1.6	1.7
Be	1.6	2.3	1.9	0.4	<0.2	2.7	3.1
Hg	1.6	0.288	0.099	0.125	0.276	0.019	0.019
Hf	1.2	1.1	0.64	<0.5	<0.5	4.7	7.7
Zr	46	57	30	3	2.6	189	312
Th	1.5	1.4	2.8	<1	<1	6.2	9.2
Sc	6.2	6.1	6.7	2.2	0.92	7.8	9.8

遗址皆位于长江中下游铜矿带,它们的铜锭和铜颗粒,主要与安徽境内的青铜器集中在同一个区域(图 7),显示这一地区青铜器所用铜矿料主要来自长江中下游地区的古铜矿。其中,皖南沿江铜陵、南陵、繁昌以及淮北地区的青铜器,所用铜料主要来自皖南的铜陵、南陵铜矿,部分来自湖北铜绿山铜矿。然而,样品 Qinm1 的 Co、Ni 等元素的含量较高,不同于铜绿山和皖南的古铜锭,在因子分析散点图中,它与皖南和铜绿山的铜锭也相距较远,据以推测其铜料可能来自其它地区。

图 7 中,滁县何郢遗址青铜器虽十分接近于皖

南沿江其它地区的青铜器,但与铜绿山、皖南的铜锭依然有一定距离。根据何郢遗址青铜器与铜绿山、皖南古铜锭的微量元素相关图(图 8、图 9)也可看出,何郢遗址青铜器的 As、Sb、Bi、Mo、Ni 等微量元素含量明显高于铜绿山的铜锭,Bi、Mo 的含量也较高于皖南地区的铜陵和南陵的铜锭。这些表明,它们的矿料虽然也来自于长江中下游铜矿带,但不是皖南的铜陵、南陵和铜绿山地区。

尽管没有考古发掘,但有资料(安徽省冶金地质勘探公司八一一队,1975)显示,何郢遗址所在的滁县就有丰富的铜矿资源,那里的古代开采遗迹到处可见,最大遗迹为赵家山之万人坑和龙池,其长约 200m,宽五六十米。炉渣堆积成山,俯首可得,初步估算约 50 万吨左右,其含铜品位甚高,在 0.3%~1%间。古人在该地区开采规模之盛大,由此可见一斑。

滁县铜矿床地处长江中下游铜矿带,是矽卡岩型富铜矿床,铜的平均品位为 1.57%,有的高达 8.1%。该矿床伴生的主要微量元素有 Au、Ag、As、Se、Te、Co、W、Bi、Fe、Mo 等(江苏省冶金地质勘探公司研究室等,1971)。它们的平均品位如下表所示:

表 9 滁县铜矿主要伴生微量元素平均品位表(μg/g)
(江苏省冶金地质勘探公司研究室等,1971)

Table 9 Average contents of the accompanying trace elements of copper ores in Chu county (μg/g)

Au	Ag	As	Bi	Se	Te	Mo
0.43	12.96	30	38	10	1-9	130

据表 9,滁县铜矿中 Te 的含量很低,与何郢的青铜器相吻合;Mo 的含量很高,平均品位 130μg/g,尽管在冶炼过程中可能会随炉渣流失一部分,但其金属产物中残留量还是相当高的。结合其它元素,何郢遗址青铜器的铜料很可能来自于滁县本地。当然,这一结论还有待于滁县古矿冶遗址的进一步发掘和研究来验证。

4.3 辽西地区、侯马青铜器的矿料来源

辽西地区与侯马的青铜器微量元素特征较为接近,在图 7 中基本集中在同一个区域,较接近中条山矿冶遗址的铜块,但与长江中下游的古铜锭相距较远,其所用铜矿料不太可能来自长江中下游矿区。这两地的青铜器虽与中条山铜块相距较近,但在微量元素模式上还是有较大差别的。根据辽西地区、

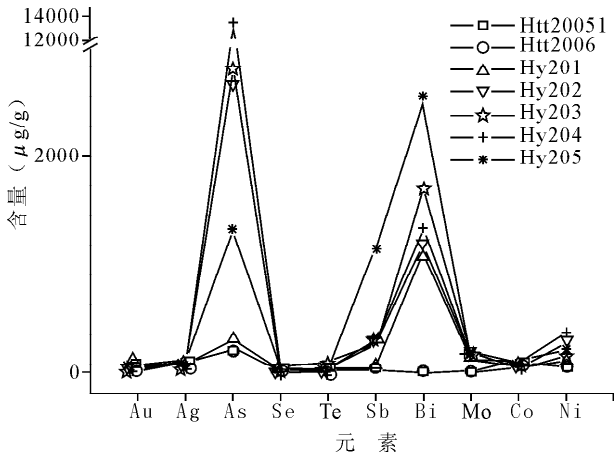


图 8 何郢遗址青铜器与铜绿山铜锭的微量元素相关图
Fig. 8 Correlation curve of tracing elements in the bronze vessels from Heying site and the copper ingots from Tonglushan site of mining and smelting in Hubei province

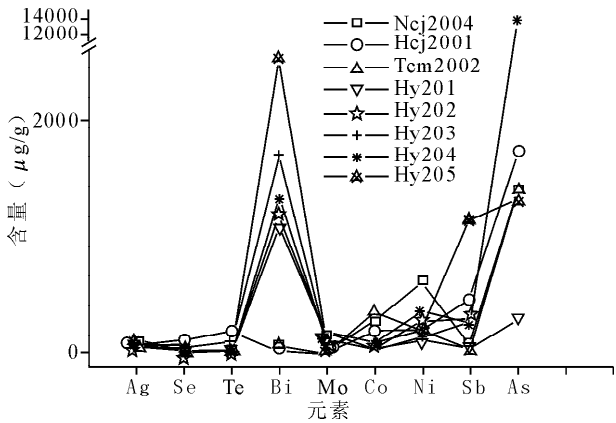


图 9 何郢遗址青铜器与皖南古铜锭的微量元素相关图
Fig. 9 Correlation curve of tracing elements in bronze vessels from Heying site and copper ingots from Nanling and Tongling sites of mining and smelting in southern Anhui province

侯马青铜器与中条山铜块的微量元素相关图(图 10)以及表 4、5、6 中的数据,中条山铜块 Ag、As、Sb、Bi、Co、Ni 等元素含量明显低于这两地青铜器的。中条山铜矿的 ICP 分析结果(表 7)及地质资料都显示,其 Ag、As、Sb、Bi、Se、Te、Ni 的含量较低,与这一铜块的微量元素特征相一致,而不同于侯马和辽西地区青铜器的。因此,辽西地区和侯马青铜器所用铜料也不太可能来自中条山的铜矿区。

座落在大兴安岭海西褶皱带南端的大井铜矿床,为我国北方唯一的铜锡多金属矿床(张春华, 2004),早在商周之际已被开采利用。现已发现的内

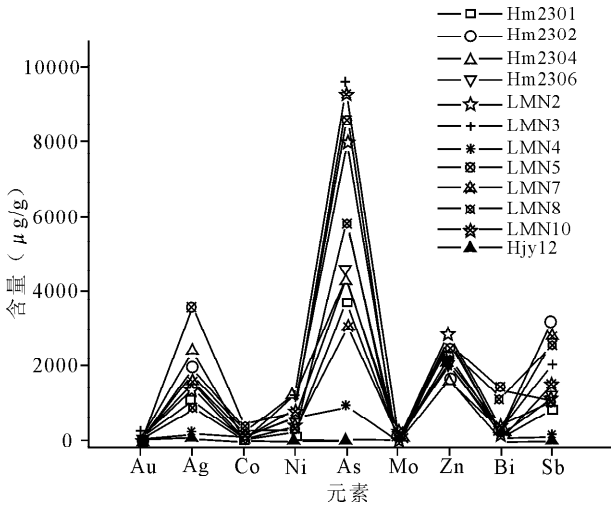


图 10 辽西地区、侯马青铜器与中条山铜块的微量元素相关图

Fig. 10 Correlation curve of tracing elements in bronze vessels from Houma and Western Liaoning and copper ingot from Zhongtiaoshan site of mining and smelting

蒙古林西大井古矿冶遗址,是我国北方发现最早、规模甚大的一处古铜矿遗址,且拥有采矿、冶炼和铸造等全套生产工序遗存。¹⁴C 测年指出,大井古铜矿冶遗址的开采年代为距今 2970~2700 年,属夏家店上层文化(王刚,1994;李延祥等,2001)。因此,在探讨辽西地区青铜器的矿料来源时,应该考虑与大井古铜矿相联系。

大井铜矿的元素组合主要为 Sn-Ag-Cu-Pb-Zn-As,并伴生 Co, Sb, Bi, Cd, In, W 等(冯建忠等, 1990;王玉往等,2003)。原生矿石中,铜品位平均为 1.84%,最高达 13.4%;锡品位平均为 0.51%;砷品位平均为 0.83%,最高达 14.68%;而银品位则平均为 109.1g/t(辽宁省地质局昭盟地质大队,1977)。

在前期的研究工作中,根据大井铜矿地质资料、古代炼渣中残存铜颗粒及大井铜矿的 ICP 分析结果(表 8),初步判断大井铜矿冶炼金属产品具有 Ag、As、Sb、Bi、Zn、Co 等元素含量偏高,Mo 含量偏低的特征。辽西地区青铜器的分析数据指出,除样品 LNM-4 外,其它样品的 Ag、As、Sb、Bi、Zn 等元素含量都很高,与大井铜矿床的特点颇为相符。地质资料(辽宁省地质局昭盟地质大队,1977;张春华, 2004)显示,大井铜矿的 Au 含量甚低,甚至低于仪器的检测限,而这次的数据表明,辽西地区青铜器的 Au 含量同样很低,应该说,从 Au 的含量考虑,这些青铜器与大井铜矿床同样十分相似。

大井矿床最为突出的特征是矿石的 Zn 含量极

高(冯建忠等,1990;赵利青等,2002;王玉往等,2003),而 Mo 含量则甚低。铜矿的 ICP 测试数据(表 8)再次显示了这一特征。一般说来,古代的冶炼过程中,Zn 或进入炼渣内,或挥发至大气中,极少量与金属融为一体,因此,探索青铜器的矿料来源时,通常不考虑锌的影响。然而,大井铜矿颇为特殊,其超常的高锌含量,必然导致其冶炼产物的锌含量偏高。辽西地区青铜器的锌含量普遍大于 0.2%,高出铜绿山和皖南铜铤的相应含量两个数量级,反映其原铜矿具有超常高的锌含量。同样的道理,大井铜矿超常的低钼含量,决定了冶炼产物异常低的钼含量,因为元素钼为亲石性元素,在冶炼过程中,钼成分主要被排入炼渣中。测试表明,辽西地区青铜器样品的钼含量普遍低于 0.1 $\mu\text{g/g}$,远低于铜绿山和皖南铜铤的相应含量,这一点,也表明其原铜矿应具有异常低的钼含量。

然而,大井铜矿床的 Ni 元素含量甚低,而辽西地区青铜器样品的 Ni 元素含量相对较高,其中,样品 LNM-1 和 LNM-3 的 Ni 含量更是异常之高。不难发现,相对于地质文献报道的数据(辽宁省地质局昭盟地质大队,1977;王玉往等,2002),这次铜矿石的测试数据,其 Ni 含量明显偏低,这可能是由于大井矿床的 Ni 元素分布极不均所导致的,具体原因有待进一步研究。显然,若以上述地质文献报道的数据为依据,这次测试的青铜器残片,其 Ni 含量数据还是合理的。

综上所述,除 Ni 元素尚需进一步分析外,辽西地区青铜器,绝大多数“指纹元素”特征,都与大井铜矿床相符。推测它们的铜料来自大井铜矿或其周边铜矿,似不无道理。

与辽西地区其它青铜器样品相比,样品 LNM-4 的 As、Sb、Ag、Bi、Tl 等元素的含量普遍偏低,而 Mo、Cd 等元素的含量又明显偏高(表 4),似乎暗示该样品有着不同的矿料来源。在图 7 的因子分析散点图中,该样品也同皖南沿江地区和淮北的样品在一个区域。不过,该样品添加 Pb 的量极少,而添加 Sn 的量又相对偏高,特别是含有异常高的 Zn,故此,样品 LNM-4 仍可能与其余样品的铜料一样,也来自大井铜矿。

在图 7 中,辽西地区的样品 LNM-1 和 LNM-6 也远离大部分辽西青铜器的分布区域。据表 4,这两个样品的 Sb 含量分别高达 1.54%和 1.74%,远高于其它样品,这可能是导致这一结果的原因。但是,它们的高 Sb 含量,以及其它元素特征,都与大

井古铜矿的非常吻合,因此,同样不能排除其矿料来自大井铜矿的可能性。

据图 10,侯马与辽西地区青铜器的微量元素相关性非常好。因子分析散点图也指出,侯马青铜器似乎具有与辽西地区青铜器相近的矿料来源。考虑到大井铜矿是我国北方唯一的铜、锡多金属矿床,其铜、锡料输入中原不无可能。侯马青铜器中 Bi 的含量较低于辽西地区的,Zn 的含量大于 0.15%,Ba、Zr 等元素含量较高于辽西地区,这可能是大井铜矿或其周边铜矿的矿料输入中原后,与其它地区矿料混用所造成的。当然,这一推测尚需从各个方面作进一步地研究,方能判断其正确与否,不过,这里所提供的线索,还是十分重要的,理应给予足够的重视。

4.4 李家铸铜遗址的铜矿料来源

陕西扶风李家铸铜遗址的两个样品是铸造渣中的残铜,其微量元素特征与湖北铜绿山、皖南的铜陵、南陵、山西中条山、宁夏照壁山等先秦矿冶遗址的铜铤、铜块以及其它地区的青铜器明显不同,其显著特征是 Bi 含量极高,两个样品分别高达 1.2%和 1.4%,较高的 Cr、Zr、Th、Hf 等元素含量,表明其所用铜料与长江中下游铜矿、中条山铜矿、大井铜矿以及照壁山铜矿等皆不同,然而,其具体的矿料来源,尚需作进一步探讨。

5 讨论

长江中下游是中国一条蕴藏最为丰富的铜矿带,已探明储量约占全国的 2/3 以上(刘诗中,1991,1997;黄崇轲等,2001)。早在商周时期,这一地区的铜矿即被开采利用,矿区内矿冶遗址密布,著名的湖北铜绿山、江西瑞昌铜岭、皖南的铜陵、南陵、湖北阳新港下、湖南麻阳等先秦古冶遗址皆位于这一成矿带上,是中国采冶规模宏大、历史悠久、延续时间长、保存状况较好的古代铜矿冶遗址带。这一地区除湖北盘龙城遗址外,尚未发现其它较大规模的铸造遗址。可以认为,长江中下游地区是商周时期的一个铜矿采冶基地,其冶炼出的粗铜以铜铤的形式被输往其它地区进行铸造。考古发掘和研究证实,商周时期的青铜铸造中心设立在中原的王都附近。中原地区的青铜铸造中心与长江中下游地区的铜矿采冶基地之间的关系,以及长江中下游铜矿在中国青铜文明发展中的作用,始终是专家学者思考和关注的焦点。

淮北地区地处黄河文化和长江文化之间的夹缝

之中,是商王朝疆域内的一个重要地区,先秦时期的遗址和青铜器在该地区也屡有发现。此次分析的淮北地区青铜器样品,所用铜料主要来自长江中下游铜矿。其中有两件是商代的器物,说明长江中下游铜矿在商代就已输出到淮河以北,到达商王朝的疆域之内,表明商王朝对长江中下游铜矿已有一定控制,完全有可能将其进一步输入到中原王都。由此可见,长江中下游铜矿在先秦时期已输出到淮河、黄河流域,是中原青铜器铸造中心所需铜料的主要来源之一。

除了长江中下游铜矿,中条山铜矿和大井铜矿也应是中原地区青铜器的主要矿料来源。本次测试的山西侯马上马、柳泉等春秋战国墓地的青铜样品,其微量元素特征与中条山铜块差异较大,而与大井铜矿及辽西青铜器的较为相似,尽管如此,它并不能否认中条山铜矿在商周时已被开采利用的事实。现已在中条山矿区发现有先秦时期的古矿冶遗址,主要分布于山西省南部的垣曲、运城等县市。垣曲胡家峪铜矿店头遗址的门字型木支护构件,经¹⁴C测年为 2315 ± 75 年,树轮校正年代为 2325 ± 85 年(李延祥,1993)。中条山铜矿邻近夏县东下冯遗址、安阳殷墟、洛阳北窑西周铸造遗址和侯马晋国铸铜遗址,其铜矿资源被中原王朝利用应该是合理和便利的。可以认为,中条山铜矿是先秦时期中原青铜器的另一主要矿源。侯马青铜器微量元素特征与大井铜矿及辽西青铜器的相似,暗示大井铜矿在先秦时期有输入中原的可能。有学者通过分析商代青铜器、铜矿石以及炼渣的铅同位素比值,也发现商代青铜器中,具有高比值的部分青铜器的矿料可能来自商王朝的北方,即史料所称“土方”地区,在今河北、辽宁一带(彭子成等,1999)。作为我国北方唯一的铜、锡多金属矿床,大井矿床的铜、锡料输入中原的可能性同样存在,即大井铜矿也可能是中原青铜器的一个矿料来源地。

6 结论

测试结果表明,各地青铜器的微量元素特征差异较为明显。因子分析和微量元素相关性分析结果指出,皖南沿江地区和淮北地区制造青铜器所用的铜料主要来自长江中下游铜矿,辽西地区的青铜器矿料主要来自大井铜矿或其周边铜矿,同时,侯马青铜器与大井铜矿微量元素特征的相似性,暗示大井铜矿有进一步输入中原地区的可能性。

据现有考古资料,中原王都附近,作为先秦时期

的青铜器铸造中心,其所用矿料可能主要来自南方的长江中下游铜矿、山西中条山铜矿以及内蒙古林西境内的大井铜锡矿床。

研究发现,Au、Ag、As、Sb、Bi、Se、Te、Co、Ni及Mo、Zn等特征微量元素组合,对识别青铜器矿料来源具有指示意义。而基于这一特征的微量元素示踪法,可望有效地探索青铜器的矿料来源。

参 考 文 献

- 安徽省文物考古研究所. 1993. 安徽铜陵市古代铜矿遗址调查. 考古,(6):507~517.
- 安徽省冶金地质勘探公司八一一队. 1975. 安徽省滁县铜矿床南部地质勘探中间报告. 4~5.
- 冯建忠,艾霞,吴俞斌. 1990. 内蒙大井多金属矿床微量元素特征及地质意义. 矿产与勘查,(4):47~52.
- 华觉明. 1999. 中国古代金属技术——铜和铁造就的文明. 郑州:大象出版社,46~48.
- 黄崇轲,白治,朱裕生,王惠章,尚修治. 2001. 中国铜矿床. 北京:地质出版社,1~8.
- 黄石市博物馆. 1999. 铜绿山古矿冶遗址. 北京:文物出版社,1~10.
- 江苏省冶金地质勘探公司研究室,滁县铜矿,八一一地质队专题小组. 1971. 滁县矽卡岩铜矿床伴生有益组分分布规律及赋存状态的初步认识. 1~12.
- 江西省文物考古研究所. 1997. 铜岭古铜矿遗址发现与研究. 南昌:江西科学技术出版社,1~10.
- 金正耀. 2000. 二里头青铜器的自然科学研究与夏文明探索. 文物,(1):56~64.
- 李清临,朱君孝,秦颖,王昌燧,董亚巍,龚长根. 2004. 微量元素示踪古代青铜器铜矿料来源的可行性. 文物保护与考古科学,(3):13~17.
- 李延祥. 1993. 中条山古铜遗址初步考察研究. 文物季刊,(2):64~78.
- 李延祥,王兆文,王连伟,韩汝汾. 2001. 大井古铜矿冶炼技术及产品特征初探. 有色金属,53(3):92~96.
- 辽宁省地质局昭盟地质大队. 1977. 辽宁省林西县大井铜矿地质勘探报告. 中国地质档案馆藏第56746号地质档案.
- 刘莉,陈星灿. 2000. 城:夏商时期对自然资源的控制问题. 东南文化,(3):45~60.
- 刘诗中. 1991. 中国早期铜矿初步研究. 见:中国考古学会主编. 中国考古学会第八次年会论文集. 北京:文物出版社,197~207.
- 刘诗中. 1997. 铜岭古铜矿性质探讨. 华夏考古,(3):61~67.
- 穆荣平. 1990. 皖南古铜矿遗址及其冶炼技术的初步研究. 合肥:中国科学技术大学,1~10.
- 彭子成,刘永刚,刘诗中,华觉明. 1999. 赣鄂豫地区商代青铜器和部分铜铅矿料来源的初探. 自然科学史研究,18(3):241~249.
- 秦颖,朱继平,王昌燧,董亚巍. 2004. 利用微量元素示踪青铜器矿料来源的实验研究. 东南文化,(5):89~92.
- 王刚. 1994. 林西县大井古铜矿遗址. 内蒙古文物考古,(1):45~50.

王玉往,曲丽莉,王京彬,王莉娟,姜能,毛骞. 2002. 大井锡多金属矿床矿石矿物成分及时空演化. 矿床地质,21(1):23~35.

王玉往,王京彬,王莉娟. 2003. 大井矿床成矿阶段划分. 见:中国地质学会主办. 九五全国地质科技重要成果学术交流会. 408~411.

魏国锋,秦颖,王昌燧,张爱兵,宫希成. 2005. 何郢遗址出土青铜器铜矿料来源初步研究. 中原文物,(5):86~93.

魏国锋,秦颖,杨立新,张国茂,龚长根,谢尧亭,范文谦,王昌燧. 2009. 若干古铜矿及其冶炼产物输出方向判别标志的初步研究. 考古,(1):85~95.

夏湘蓉,李仲均,王根元. 1980. 中国古代矿冶开发史. 北京:地质出版社,208~210.

杨立新. 1991. 皖南古代铜矿的发现及其历史价值. 东南文化,(2):131~137.

张春华. 2004. 内蒙大井锡多金属矿床矿石的物质成分及特征. 矿产与勘查,18(1):13~17.

张光直. 1983. 中国青铜时代. 北京:三联书店,1~26.

张敬国,李仲达,华觉明. 1985. 贵池东周铜锭的分析研究——中国始用硫化矿炼铜的一个线索. 自然科学史研究,4(2):168~171.

赵利青,上本武,覃功炯,孙世华,王玉往,王永争,张安立,王耀明. 2002. 大井锡多金属矿床矿化元素分布特征研究. 地质与勘探,38(4):22~27.

《中国古代冶金》编写组. 1978. 中国古代冶金. 北京:文物出版社:35~36.

AL-SAA'D Z. 2000. Technology and provenance of a collection of islamic copper-based objects as found by chemical and lead isotope analysis. Archaeometry, 42(2): 385~397.

Craddock P T, Meeks N D. 1987. Iron in Ancient Copper. Archaeometry, 29(2): 187~204.

Moorey P R S. 1999. Ancient Mesopotamian Materials and Industries: The Archaeological Evidence. Oxford: Clarendon Press, 248~249.

Niederschlag E, Pernicka E, Seifert Th, Bartelheim M. 2003. The determination of lead isotope ratios by multiple collector ICP-MS: A case study of early Bronze Age artifacts and their possible relation with ore deposits of the erzgebirge. Archaeometry, 45(1): 61~100.

Weeks Lloyd. 2000. Metal Artifacts from the Sharm Tomb (1). Arabian Archaeology and Epigraphy, (11): 180~198.

Provenance of the Material for Bronze Vessels of the Shang and Zhou Dynasties unearthed from Some Areas of China

WEI Guofeng¹⁾, QIN Ying²⁾, WANG Changsui³⁾, LIU Bo⁴⁾, YANG Lixin⁵⁾,
XU Tianjin⁶⁾, ZHANG Guomao⁷⁾, GONG Changgen⁸⁾, XIE Yaoting⁹⁾

1) Department of Cultural Relics and Museology, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, 310027; 2) Department of Scientific History and Archaeometry, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026; 3) Department of Scientific History and Archaeometry, Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049; 4) Liaoning Museum, Shenyang, 110003; 5) Institute of Cultural and Historical Rilics and Archaeology in Anhui Province, Hefei, 230000; 6) School of Archaeology and Museology of Peking University, Beijing, 100871; 7) Tongling Municipal Museum, Tongling, 244000; 8) Huangshi Municipal Museum, Huangshi, 435002; 9) Institute of Archaeology in Shanxi Province, Taiyuan, 030000

Abstract

This paper probes into the provenance of material for the bronze vessels in Shang and Zhou Dynasties from some areas in China using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES) to analyze trace elements. The trace elements from bronze vessels were compared with those from ingot and copper pieces from Pre-Qin Dynasti’s mining and smelting sites such as Tonglùshan, Tongling, Nanling, Zhongtiaoshan and Zhaobishan. Our results reveal that the copper of the bronze vessels in Anhui Province came from ancient copper ores of the Middle and Lower reaches of Yangtze River and the copper of bronze vessels found in Western Liaoning Province and Houma came from the Dajing copper ores. Meanwhile, this research indicates trace elements Au, Ag, As, Sb, Bi, Se, Te, Co, Ni, Mo and Zn, etc. in copper ores are indicative of the provenance of material of the bronze vessels. It is feasible to determine the possible provenance of the bronze vessels on the basis of analysis of trace element in bronze vessels.

Key words: bronze vessel; provenance; trace element; ICP-AES