

## 微量元素示踪法在古代青铜器铜矿料来源研究中的应用

李清临<sup>1,2</sup>, 朱君孝<sup>3</sup>, 秦颖<sup>4</sup>, 毛振伟<sup>4</sup>, 王昌燧<sup>4\*</sup>, 陈建立<sup>5</sup>

1. 武汉大学科技考古研究中心, 湖北 武昌 430072
2. 武汉大学历史学院, 湖北 武昌 430072
3. 郑州大学历史学院, 河南 郑州 450052
4. 中国科学技术大学科技考古联合重点实验室, 安徽 合肥 230026
5. 北京大学考古文博学院科技考古与文物保护实验室, 北京 100871

**摘要** 青铜模拟熔铸实验表明, 利用 ICP-AES 法测定的青铜中亲铜元素的成分数据, 通过聚类分析, 可以较好地地区分不同产地的铜矿料及其青铜产物。文章将这一方法具体应用于盘龙城商代遗址和鄂州出土青铜器的微量元素数据的分析, 以考察其可行性和应用价值。多元统计分析结果显示: 青铜模拟熔铸实验所得结论, 亦可应用于盘龙城和鄂州青铜器铜矿料的区分, 进一步验证了微量元素示踪古代青铜器铜矿料来源的可行性。

**关键词** ICP-AES; 青铜器; 铜矿料来源; 亲铜元素; 多元统计分析

**中图分类号**: P5; K876.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)10-1700-03

### 引言

青铜器研究, 一直是冶金考古和文物研究的重要课题和领域。而在整个青铜器研究中, 青铜器矿料来源探索占有重要的位置, 同时也是其主要难题之一。自上世纪 60 年代始, 即有学者试图将地球化学的相关理论和方法, 移植到古代青铜器产地和矿料来源的探索中。几十年来, 各国学者利用各种分析方法和手段, 测试分析了大量的古代青铜器, 根据有关数据, 特别是铅同位素比值数据, 认真、深入地探讨了青铜器矿料来源等问题<sup>[1-10]</sup>。

一般说来, 青铜器矿料来源的探索主要有两种方法, 即铅同位素比值法和微量元素示踪法。最初, 人们认为矿石经冶炼成金属铜后, 原矿石的微量元素信息已丧失殆尽, 对探索金属产物的矿料来源毫无利用价值, 故基本放弃了微量元素示踪法。后来, 考虑到高温环境下, 重元素可能保持其同位素比值不变, 便试图借助于铅同位素比值分析, 以探索古代青铜器的矿料来源。不难发现, 以往的有关工作, 绝大多数基于这一方法。然而, 铅来源的复杂性及其他问题, 制约了这一方法的深入发展。否定之否定, 是事物发展的规律之一。此种情况下, 微量元素示踪法的意义有必要重新考虑。首先, 我们选取铜绿山和铜陵的铜料, 作了青铜模拟熔铸实验, 利用 ICP-AES 法测定青铜原料和合金产物的微量元素含

量, 并利用多元统计分析方法, 对微量元素数据进行处理。分析结果表明: 铜矿石与冶炼所得铜料在亲铜元素上具有很好的相关性; 同时因青铜器中的锡、铅含量一般远低于铜含量, 锡料和铅料所带入的多数微量元素对铜料的微量元素的影响甚小, 一般可予忽略。这就是说, 若舍弃冶炼后富集在炉渣中的亲石亲铁元素, 而仅选取富集于铜料中的亲铜元素, 则通过聚类分析, 能够较好地地区分两个地区的铜矿料<sup>[11]</sup>。

本文利用已发表的盘龙城和鄂州出土历代青铜器的微量元素数据<sup>[12]</sup>, 采用上述方法进行处理, 旨在探讨其结果的合理性、分析其应用前景。

### 1 数据情况

青铜器样品共计 64 件。其中, 来自盘龙城商代遗址的样品 41 件, 时代均为商代前期; 鄂州样品 23 件, 均由鄂州博物馆提供, 为历年来的发掘品, 年代分属商代后期、战国、汉代、六朝直至唐代。所分析的元素包括: Cu, Pb, Sn, Fe, Zn, Ag, Au, As, Sb, Ni, Co 等 11 种。

从中选取 Ag, Au, As, Sb, Ni, Co 等 6 种亲铜元素, 利用社会科学专用软件 SPSS, 作聚类分析和因子分析, 结果见图 1 和图 2。

收稿日期: 2004-06-03, 修订日期: 2004-09-18

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(10135050)资助

作者简介: 李清临, 1976 年生, 中国科学技术大学科技史与科技考古系博士研究生 \*通讯联系人

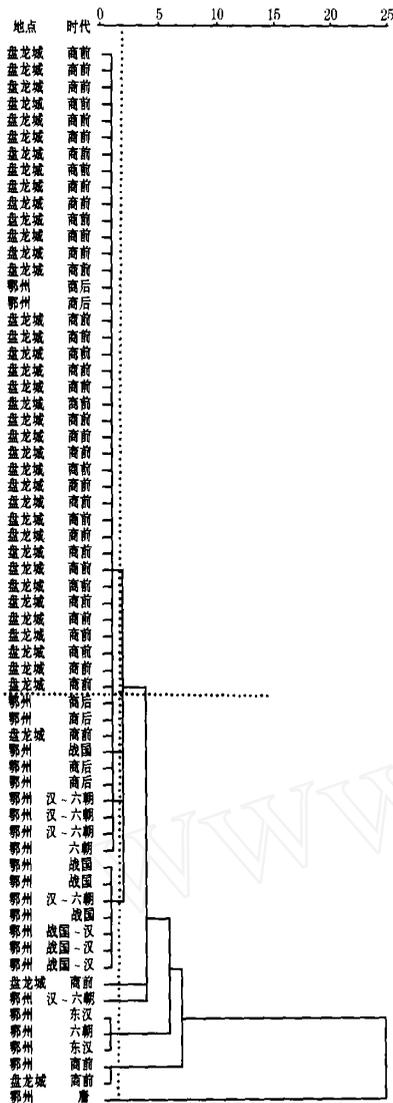


Fig. 1 Dendrogram of cluster analysis of bronzes from panlongcheng and ezhou

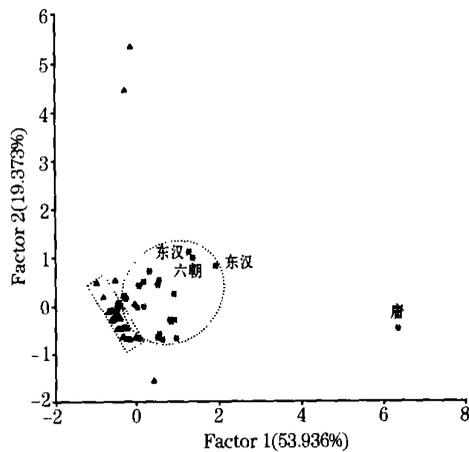


Fig. 2 Dendrogram of factor analysis of bronzes from panlongcheng and ezhou

## 2 结果分析

图 1 是盘龙城和鄂州青铜器的 6 种亲铜元素聚类图。图中显示, 所有样品可在阈值 约为 2.2 之处, 即如图中竖虚线所示分成几个类群。其中, 绝大多数的盘龙城样品独自聚为一类, 而鄂州样品则相对分散, 聚成了几个较小的类群。这表明盘龙城和鄂州的青铜器应具有不同的铜矿料来源。同时不难发现, 聚为一类的盘龙城样品, 彼此之间的距离非常近, 显示了其矿料来源的相对一致性; 而鄂州样品聚成几个小的类群, 并且不同类群之间的距离不一, 说明其矿料来源较之盘龙城要复杂得多。

图 2 是 6 种亲铜元素因子分析散点图。图中显示, 来自盘龙城的样品主要集中于左边的矩形框内, 鄂州样品则分布在右边的椭圆框中, 两个区域仅有很少样品的交叉, 表明两地青铜器大部分铜料来源的非同源性。同时, 盘龙城的数据相对集中, 所处区域范围狭小, 与聚类分析的结果颇为一致。同样, 相比之下, 鄂州的数据分散得多。这与聚类图中各样品的分布模式基本吻合。

如前所述, 上述样品中, 盘龙城样品取自盘龙城商代遗址, 时代都属于商代前期; 鄂州的样品则不同, 其时代分属商代后期、战国、汉代、六朝以至于唐代, 且为历年来的发掘品, 并非同一地点出土。不难理解, 盘龙城的青铜器出土于同一地点、制作和使用年代既相同又早至商前期, 其铜矿料来源基本相同, 这也是合理的。而鄂州青铜器的出土地点不同、所属时代又相差甚远, 其铜矿料应来自不同地点, 这同样容易理解。聚类和因子分析反映的正是这一情况, 从而再次证明以亲铜元素为特征量的微量元素示踪法, 可以有效地应用于古代青铜器矿料来源的探索上。

需要指出的是, 无论是聚类图, 抑或因子分析散点图, 分别都有少量盘龙城和鄂州样品错位分布。其原因可能是: 尽管两地青铜器铜矿料的主要来源不同, 仍难免有少量样品的铜矿料来自相近或相同的地区。与此同时, 不难发现, 鄂州样品有着较为明显的分布规律, 即样品的年代越早, 其分布离盘龙城区域越近。考虑到鄂州与盘龙城在地理位置相近(直线距离不足 100 公里), 商代前期与后期在年代上也接近, 因此, 商代后期的鄂州青铜器, 其铜矿料来源很可能与盘龙城相同或相近。随着时代的推移, 鄂州青铜器铜料来源逐渐多源化, 致使鄂州样品的分布逐渐远离盘龙城的样品。

## 3 结 论

综上所述, 可以得到以下结论。

利用青铜器中的亲铜元素成分数据, 通过聚类分析和因子分析, 能够较好地地区分盘龙城和鄂州出土的青铜器, 表明改进了的微量元素示踪法, 在探索古代青铜器铜矿料来源的领域, 应有广阔的前景。从这里可以看出, 本文的研究成果对于了解古代文物的性能和文物保护方面都有很大的实际意义, 类似的工作亦可参阅文献[13]。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Rapp George Jr, Eiler Henrickson, Michael Miller, et al. *Journal of Metals*, 1980, 32: 35.
- [ 2 ] Gale N H, Stos-Gale Z A. *Science*, 1982, 216(15-17): 11.
- [ 3 ] Barnes I L, Chase W T, Joel E C. *Shang Ritual Bronzes in the A. M. Sackler Collection*. Boston: Harvard University Press. 1987. 558.
- [ 4 ] Stos-Gale Z A, Malitots G, Gale N H, et al. *Archaeometry*, 1997, 39(1): 83.
- [ 5 ] Niederschlag E, Pernicka E, Th Seifert, et al. *Archaeometry*, 2003, 45(1): 61.
- [ 6 ] PENG Zi-cheng, WAN Fu-bin, YAO Shun-an (彭子成, 万辅彬, 姚舜安). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 1988, 33(5): 360.
- [ 7 ] LU Ji-yi, PENG Zi-cheng, WAN Fu-bin(鲁冀邕, 彭子成, 万辅彬). *Cultural Relics(文物)*, 1990, (1): 79.
- [ 8 ] LI Xiao-cen, LI Zhi-chao, ZHANG Bing-lun, et al(李晓岑, 李志超, 张秉伦, 等). *Archaeology(考古)*, 1992, 34(5): 464.
- [ 9 ] JIN Zheng-yao, Chase W T, Mabuchi Hisao, et al(金正耀, 马渊久夫, 等). *Cultural Relics(文物)*, 1993, (8): 80.
- [ 10 ] QIN Ying, WANG Chang-sui, ZHANG Guo-mao, et al(秦颖, 王昌燧, 张国茂, 等). *Cultural Relics(文物)*, 2002, (5): 78.
- [ 11 ] LI Qing-lin, ZHU Jun-xiao, QIN Ying, et al(李清临, 朱君孝, 秦颖, 等). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 待发表.
- [ 12 ] Hubei Provincial Institute of Archaeology(湖北省文物考古研究所编). *Excavation Report of Panlongcheng Site, 1963—1994(盘龙城—1963~1994年发掘报告)*. Beijing: Cultural Relics Press(北京: 文物出版社), 2000. 559.
- [ 13 ] LING Xue, MAO Zhen-wei, FENG Min, et al(凌雪, 毛振伟, 冯敏, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(7): 1145.

## The Application of Trace Element Analysis to the Study of Provenance of Copper Minerals in Ancient Bronzes

LI Qing-lin<sup>1,2</sup>, ZHU Jun-xiao<sup>3</sup>, QIN Ying<sup>4</sup>, MAO Zhen-wei<sup>4</sup>, WANG Chang-sui<sup>4\*</sup>, CHEN Jian-li<sup>5</sup>

1. Center of Scientific and Technological Archaeology, Wuhan University, Wuchang 430072, China

2. History School of Wuhan University, Wuchang 430072, China

3. History College of Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

4. United Key Laboratory on Archaeometry, USTC, Hefei 230036, China

5. Department of Archaeometry and Conservation, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract** The simulated smelting and founding experiment of bronze showed that the copper minerals from different regions could be distinguished clearly by using the multi-statistical analysis based on choosing the chalcophile elements determined by ICP-AES. In the present paper, the data of trace elements in bronzes from Panlongcheng Site and Ezhou, which were determined by NAA, were tried to be processed. The analytical result showed that the bronzes from Panlongcheng and Ezhou could be divided clearly, just like the results of the former simulated smelting and founding experiment of bronze. So, the feasibility of trace element analysis for the study of provenance of copper minerals in ancient bronzes was proved again.

**Keywords** ICP-AES; Bronze; Provenance of copper minerals; Chalcophile elements; Multi-statistical analysis

(Received Jun. 3, 2004; accepted Sep. 18, 2004)

\*Corresponding author