

# 垣曲商城出土部分铜炼渣及铜器的 铅同位素比值分析研究

崔剑锋(北京大学考古文博学院 讲 师)

佟伟华(国 家 博 物 馆 研究员)

吴小红(北京大学考古文博学院 教 授)

垣曲商城位于山西省垣曲县古城镇,东倚太行山,南踞黄河,北临中条山。1984年当地考古工作者进行考古调查时,发现了该城址。自1985年开始,国家博物馆(原中国历史博物馆)考古部与山西省考古研究所联合,对垣曲商城进行了长年的发掘。其中在商城内接近西城门的道路两旁以及城内西南部和东南部居民区,发现了属于商代早期的炼铜遗迹,出土了炉壁、炼渣、铜器小件、铜器残片等遗物。此外,在城内的东南部还发现2座铜器墓,出土了鼎、爵、斚等铜容器,这批遗物的发现对于研究商朝的青铜冶炼技术具有重要价值<sup>[1]</sup>。

考古研究表明,该遗址是一座商代早期的城址,时代属于二里岗期。关于该城址的文化性质,一些研究者认为,该城址可能是商王朝据守黄河岸边的军事重镇;亦有学者认为,该城址可能是商代方国的都城。由于它紧邻我国北方重要的铜矿产地——中条山,同时在城址内发现了数处炼铜遗址,出土了大量的炼渣、熔渣、铜器等冶铜遗物,所以有不少学者认为,该遗址可能与商人控制的中条山的铜矿有着

密切关系。

应用铅同位素方法研究我国古代青铜器冶炼的矿料来源,是冶金史研究中的重要课题。有学者根据中原地区很多商代青铜器含有“高放射性成因铅”,同时长江流域部分商代遗址也出土了含有相同类型铅的青铜器,据此将中原商代铜器遗址与长江流域及西南地区的铜器遗址串联起来,形成了一条矿料来自西南的“青铜之路”<sup>[2]</sup>。也有一些学者对此结论感到困惑,认为中原地区从遥远的西南输入原料难以理解。

为了研究垣曲商城遗址冶炼铜矿的来源,北京大学考古文博学院同国家博物馆合作,对出土的部分铜器进行了金相显微结构和扫描电镜及能谱的分析,同时,对发掘出土的8件炼渣以及4件铜器(5个样品)进行了铅同位素比值分析。本文拟在这些分析研究的基础上,对垣曲商城遗址冶炼铜矿的来源提出新的看法。

## 一 样品简介和分析方法

表一为样品的具体情况,包括原编号、出

表一 分析样品清单

实验室编号	样品名称	探方号(原编号)	出土单位	所属时代
YQ—01	铜削刀	T4130—4230	4B 层	二里岗下层
YQ—05	残铜器	T3752—3753	H641:3	二里岗下层
YQ—08	铜片	T3915	F11:1	二里岗下层
YQ—16	铜罍残片	M1:11—1	墓葬(M1), 同一件器物	二里岗上层
YQ—17	铜罍铸造毛刺	M1:11—2		二里岗上层
YQ—02	冶炼渣	T3752	H639	二里岗下层
YQ—03	冶炼渣	T3752	H641:1	二里岗下层
YQ—04	冶炼渣	T3752	H637:1	二里岗下层
YQ—06	熔炼渣	T4121	4A 层 H661:16	二里岗下层
YQ—11	熔炼渣	T5925	I2③	二里岗上层
YQ—12	熔炼渣	T6127	I2③	二里岗上层
YQ—13	熔炼渣	T6127	I2③	二里岗上层
YQ—14	熔炼渣	T5927	I2③	二里岗上层

土单位以及所属时代。根据我们对炉渣中合金颗粒的形态、结构和化学组成分析,炉渣可以分为两种,一种是冶炼铜矿的冶炼渣,另一种是熔铜或者合金化的熔炼渣。

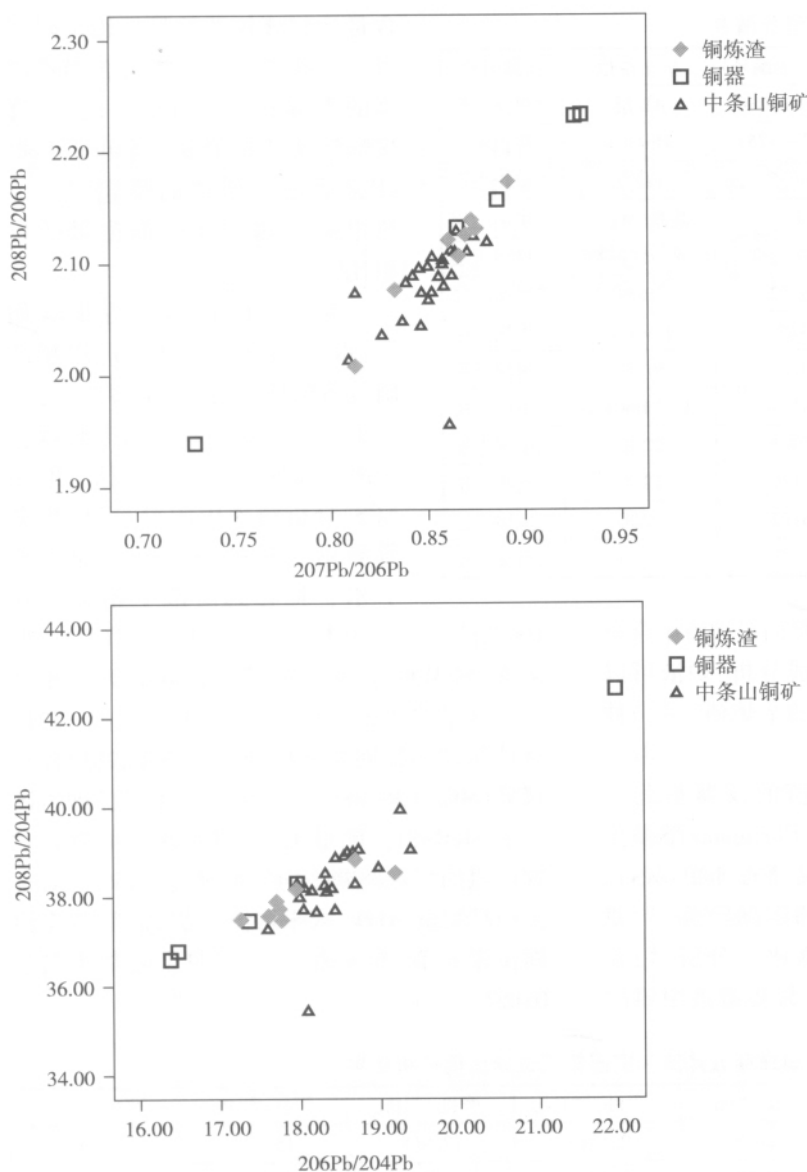
用于分析铅同位素比值的仪器是北京大学地球与空间学院的 VG Elemental 型多接受电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)。根据一些学者和我们自己的实际经验<sup>[3]</sup>,使用类似的仪器进行铅同位素比值分析时,并不需要使用提纯的铅溶液,只要溶液中铅的

含量达到该仪器的最佳检出限即可。一些学者对于古代含铅量较高的青铜器的分析结果表明,直接酸溶法的精确度完全可以和提纯铅后使用传统的质谱仪——热电离质谱(TIMS)的测量效果相比<sup>[4]</sup>。

本实验的具体分析步骤如下:取 10 毫克左右样品,用超纯硝酸溶解样品,滤除不溶物,将清液定容至 100 毫升。用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)分析清液中的铅含量,根据所测铅含量的值,分别加去离子水,稀释到溶液中铅含量在 1000ppb 左右。在样品中加入国际铊(Tl)标准溶液(SRM997),使得溶液中铊含量大约相当于铅含量的 2/3 左右。样品即制备完成。测试时使用国际铅同位素标准溶液(SRM981)校正仪器(MC-ICP-MS),每测试 3~5 个样品即测试一次 SRM981。测量 12 次 SRM981 标准后,12 次比值的相对偏差平均值不超过 0.06%。对每个样品测量 20 次,求平均值。结果表明,5 个铅同位素比值(参见表二)的测量误差都不超过 0.02%。

表二 垣曲商城炼渣和铜器铅同位素比值分析结果

实验号	样品类别	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
YQ—01	铜器	0.8655	2.1313	17.965	15.549	38.289
YQ—02	冶炼渣	0.8663	2.1066	17.783	15.406	37.461
YQ—03	冶炼渣	0.8122	2.0072	19.183	15.580	38.503
YQ—04	冶炼渣	0.8917	2.1718	17.259	15.390	37.484
YQ—05	铜器	0.8860	2.1570	17.360	15.381	37.446
YQ—06	熔炼渣	0.8698	2.1258	17.737	15.428	37.706
YQ—08	铜器	0.7299	1.9390	21.991	16.050	42.641
YQ—11	熔炼渣	0.8724	2.1376	17.710	15.451	37.858
YQ—12	熔炼渣	0.8328	2.0764	18.698	15.572	38.825
YQ—13	熔炼渣	0.8610	2.1208	17.966	15.468	38.102
YQ—14	熔炼渣	0.8746	2.1308	17.618	15.409	37.540
YQ—16	铜罍 1	0.9264	2.2319	16.474	15.262	36.768
YQ—17	铜罍 2	0.9296	2.2335	16.383	15.231	36.592



图一 垣曲商城出土炼渣、铜器以及中条山铜矿已发表的铅同位素比值散点图

## 二 铅同位素比值的分析结果

表二是铅同位素比值分析结果。为了研究这些铜器以及炼渣与中条山铜矿的关系,我们还从已发表的文章中辑录了20多个中条山铜矿矿石的铅同位素比值(表三)。由于中条山铜矿为较大的矿区,由胡家峪—篦子沟、铜矿峪、横岭关、落家河等小铜矿组成,而这些铜矿的

成因不尽相同,且每个铜矿发表的数据又比较少,因此不能完全代表中条山铜矿区的铅同位素比值分布范围。图一是铅同位素比值的二元散点图。

分析结果显示,炉渣的铅同位素比值变化范围比较大,但大致集中于两个区域。其中 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 介于0.86~0.87之间, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 介于2.12~2.14之间,该区域共有5件样品,包括YQ—02、06、11、13、14。根据我们之前对这些炉渣的显微结构和成分的分析,无论是冶炼渣还是熔炼渣,铅含量都非常低,因此,铜渣的铅同位素比值反映了铜矿的产地信息。

垣曲商城紧依中条山,而中条山是我国北方最重要的铜产地。因此,我们选择已经发表的中条山铜矿的铅同位素比值<sup>[5]</sup>(数据参见图一和表三)以作对比,同时将本次样品炉渣和铜器的分析数据也绘于图中。

从图一可以看出,中条山铜矿的铅同位素比值分散程度很大,基本可以覆盖铜炼渣的铅同位素比值分布范围。其中来自落家河铜矿的3个数据与前文提到的5件炉渣样品(YQ—02、06、11、13、14)的铅同位素比值范围几近重叠,说明它们可能具有相同的来源。此外,落家河、横岭关均有矿石样品与炼渣YQ—03的铅同位素比值接近,铜矿峪的一件矿石样品和YQ—12的铅同位素比值接近。只有YQ—04的铅同位素比值

超过了中条山铜矿的范围。但是落家河有一个矿石的样品  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  为 0.8808,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  为 2.1177,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  为 17.591, 因此, 不排除落家河铜矿还有与 YQ—04 近似的铅同位素比值。此外, 前曾述及由于炉渣的含铅量很低, 因此, 样品中的铅可能来自铸造环境中的污染, 例如当地土壤中铅的污染。

中条山铜矿的铅同位素比值的分布范围基本覆盖了垣曲商城炉渣铅同位素比值的分布范围, 因此, 垣曲商城所冶炼的铜料可能来自中条山铜矿。根据目前对矿山铅同位素比值的调查结果, 垣曲商城冶炼炉渣的铜料很可能来自落家河矿区。而且, 相对于其他小的铜矿, 落家河铜矿到垣曲商城的直线距离最近, 仅有 20 公里左右。

从分析结果可以看出, 铜器的铅同位素比值分析结果十分分散, 显示出其不同的来源。仅有两件铜器(YQ—01、05)的铅同位素比值与铜渣的相似, 其余 3 件(YQ—08、16、17) 则与铜渣的铅同位素比值完全不同, 而且落在中条山铜矿的分布范围之外。

其中 YQ—01(铜削刀)的铅同位素比值和上述的铅同位素比值集中的 5 件炉渣样品(YQ—02、06、11、13、14)的比值接近, 因此, YQ—01 可能是在垣曲商城本地制作完成的。YQ—05(残铜器) 则与炉渣样品 YQ—04 的铅同位素比值接近, 表明 YQ—05 可能使用垣曲商城冶炼的铜矿铸造。根据我们的分析, YQ—01 是目前发现的世界最早的淬火高锡青铜器, 含锡量较高, 达到 21%以上<sup>[6]</sup>, 而铅含量很低, 低于 1%。YQ—05

为铸造成型, 其平均铅含量也仅为 1%左右。同时, 我们分析炉渣中的熔炼渣, 发现炉渣中铅的含量普遍很低, 这说明, 由于垣曲商城产铜不产铅, 所以, 垣曲商城当时可能只制作含铅量低的铜器, 垣曲商城熔炼或者铸造的合金以锡青铜为主。

而没有落在垣曲炉渣铅同位素比值范围内的 3 件铜器(YQ—08、16、17), 铅含量都非常高。其中 YQ—08(铜片)属于高放射性成因铅, 含铅量平均达到 20%以上, 在其显微组织中可以观察到铜、铅的分层。关于高放射性成因铅的来源, 学界一直在讨论。这种特殊的铅主要出现在殷墟时期<sup>[7]</sup>, 但商代早期亦有发现。例如在郑州商城的铜器中, 即发现类似铅同位素比值的器物<sup>[8]</sup>。此外, 孙淑云<sup>[9]</sup>、彭子成<sup>[10]</sup>等发现, 属于商代中期的盘龙城遗址中, 也有接近一半的铜器含有这种高放射性成因铅。这种特殊铅在

表三 中条山铜矿已经发表的部分铅同位素比值数据

矿区	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
落家河	0.8469	2.0723	18.410	15.592	38.151
落家河	0.8260	2.0341	18.988	15.684	38.623
落家河	0.8121	2.0722	19.270	15.650	39.931
落家河	0.8508	2.0662	18.218	15.499	37.642
落家河	0.8808	2.1177	17.591	15.494	37.253
落家河	0.8645	2.1089	18.004	15.565	37.969
落家河	0.8735	2.1241	17.746	15.502	37.694
落家河	0.8650	2.1268	17.978	15.551	38.236
铜矿峪	0.8369	2.0473	18.703	15.653	38.290
铜矿峪	0.8468	2.0424	18.450	15.624	37.682
铜矿峪	0.8420	2.0868	18.655	15.707	38.930
铜矿峪	0.8575	2.0987	18.151	15.565	38.093
铜矿峪	0.8579	2.0783	18.324	15.720	38.082
铜矿峪	0.8576	2.1012	18.326	15.716	38.507
铜矿峪	0.8385	2.0811	18.739	15.712	38.998
铜矿峪	0.8497	2.0959	18.549	15.762	38.876
铜矿峪	0.8523	2.1038	18.455	15.730	38.825
横岭关	0.8088	2.0117	19.399	15.689	39.025
横岭关	0.8622	2.1104	18.072	15.581	38.140
横岭关	0.8456	2.0940	18.594	15.724	38.936
胡家峪—篦子沟	0.8608	1.9550	18.097	15.578	35.379



殷墟早期时曾被大量使用,但是殷墟四期后大幅度减少。而进入西周后,含高放射性成因铅的铜器只有零星的了。从上述对垣曲商城炉渣的分析情况看,YQ—08这件铜器的铜料可能是垣曲商城自己冶炼的,但是其所加入的铅矿来自别的矿山。

另外两件样品YQ—16和YQ—17都来自本次分析的唯一墓葬出土的铜器——铜罍(M1:11)。两件样品的铅含量都在8%左右<sup>[11]</sup>。这件铜罍的<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb比值达到0.92,属于高比值铅。根据地球化学研究,这种铅同位素比值主要分布于辽宁、河北和山东等省<sup>[12]</sup>。金正耀等曾经分析过战国时期燕国和齐国的刀币,部分样品铅同位素比值与这两件样品(YQ—16、17)相似<sup>[13]</sup>。因此我们认为,这件铜罍(M1:11)的矿料可能来自河北、山东等地。这说明,墓主人可能来自燕齐等地,或者铜罍本身通过某种途径(贸易、交换、赏赐等)从外地输入到垣曲商城。

### 三 结 论

综上所述,垣曲商城出土的8件炉渣的铅同位素比值具有较大的变化范围,但是将其与中条山铜矿已发表的铅同位素比值相比,大部分炉渣样品的铅同位素比值落入了铜矿的铅同位素比值范围内。这表明,垣曲商城所冶炼或者熔炼的铜料,就来自附近的中条山铜矿。进一步的对比结果显示,中条山铜矿的落家河矿区是最有可能提供矿料的铜矿区,因此,有必要对该矿区进行考古学调查。

而对铜器的分析表明,2件含铅量很低的锡青铜(YQ—01、05)可能是使用垣曲商城冶炼的铜料制作的;3件含铅量很高的样品(YQ—08、16、17)则与炉渣及中条山铜矿的完全不同。这说明,垣曲商城可能并不生产铅料,垣曲商城制作的铜器以锡青铜为主。本次发现的一件高放射性成因铅铜器(YQ—08)是目前发现

的时代较早的具有类似铅同位素比值的铜器,高放射性成因铅矿料并非产自中条山矿区。而具有和铜罍类似特征的铅矿主要分布在辽宁、河北、山东等省。这件铜器是否是从河北、山东等地输入垣曲商城,还需要进一步研究。

- [1] 中国历史博物馆考古部等《垣曲商城》,科学出版社,1996年。
- [2] 金正耀《铅同位素示踪方法应用于考古研究的进展》,《地球学报》2003年第6期。
- [3] 崔剑锋、吴小红《铅同位素考古研究——以中国云南和越南出土青铜器为例》,文物出版社,2008年。
- [4] E.Niederschlag, E.Pernicka, Th.Seifert, M.Bartelheim, 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*, 2003, 1.
- [5] 徐文忻等《中条山铜矿床同位素地球化学研究》,《地球学报》2005年第25卷增刊。
- [6] 崔剑锋等《山西垣曲商城出土部分铜器的科学研究》,《考古与文物》2009年第6期。
- [7] 金正耀《论商代青铜器中的高放射性成因铅》,《考古学集刊》(15),文物出版社,2004年。
- [8] 彭子成等《赣、鄂、皖诸地古代矿料去向地研究》,《考古》1997年第7期。
- [9] 孙淑云等《盘龙城出土青铜器的铅同位素比测定报告》,湖北省文物考古研究所《盘龙城》,文物出版社,2001年。
- [10] 彭子成等《盘龙城商代青铜器铅同位素示踪研究》,湖北省文物考古研究所《盘龙城》,文物出版社,2001年。
- [11] 同[6]。
- [12] 地质部宜昌地质矿产研究所同位素地质研究室《铅同位素地质研究的基本问题》,地质出版社,1979年。
- [13] 金正耀等《战国古币的铅同位素比值研究——兼说同时期广东岭南之铅》,《文物》1993年第8期。

(责任编辑:郑 彤)