

# 利用泥芯示踪九连墩楚墓青铜器的产地

魏国锋<sup>1,4</sup>, 秦颖<sup>2</sup>, 姚政权<sup>3</sup>, 王昌燧<sup>4</sup>, 胡雅丽<sup>5</sup>, 黄凤春<sup>5</sup>

- (1. 浙江大学文物与博物馆学系, 浙江 杭州 310027; 2. 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽 合肥 230026; 3. 安徽省文物考古研究所, 安徽 合肥 230026; 4. 中国科学院研究生院科技史与科技考古系, 北京 100049; 5. 湖北省文物考古研究所, 湖北 武汉 435000)

**摘要:**探讨了利用青铜器内残留的陶范或泥芯示踪青铜器产地的可行性。采用偏光显微镜、XRD、XRF、NAA等技术手段,测试分析了湖北九连墩楚墓青铜器内的泥芯,发现九连墩外来风格青铜器的泥芯,在物相、微观结构、化学成分、植硅体组合等方面与本地风格青铜器的泥芯有较大差异。外来风格青铜器的泥芯,其CaO含量很高,达6%以上,而Na<sub>2</sub>O的含量相对较低,这一富钙、贫钠的特点,与中国黄土的典型特征极为吻合。结合泥芯中的植硅体组合特征,推测九连墩外来风格的青铜器很可能来自中国北方黄土堆积地区,系当地铸造后输入到楚国的。本研究表明利用青铜器内的泥芯或陶范残留,可望有效地示踪青铜器的产地。

**关键词:**青铜器;产地;泥芯;九连墩;岩相分析;成分分析;植硅体

中图分类号:K85;P579

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2011)04-0701-15

## Determining the foundry area of the bronze vessel from Jiuliandun tombs using the casting core residue of the bronzes

WEI Guo-feng<sup>1,4</sup>, QIN Ying<sup>2</sup>, YAO Zheng-quan<sup>3</sup>, WANG Chang-sui<sup>4</sup>, HU Ya-li<sup>5</sup> and HUANG Feng-chun<sup>5</sup>  
(1. Department of Cultural Relics and Museology, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Department of Scientific History and Archaeometry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. Institute of Cultural and Historical Relics and Archaeology in Anhui Province, Hefei 230026, China; 4. Department of Scientific History and Archaeometry, Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 5. Institute of Cultural and Historical Relics and Archaeology in Hubei Province, Wuhan 435000, China)

**Abstract:** The style, decoration and inscription of the bronzes have been studied for determining the foundry area of the bronze vessels, which is subject to the subjective experience and knowledge of archaeologists. Some scholars have analyzed lead isotope and trace elements of bronze vessels and attempted to ascertain the foundry area of the bronzes using natural science means. However, the signature of lead isotope and trace elements of the bronzes provide information on ore sources whose metal minerals were used to cast the bronzes, not the information on the foundry area. The composition of casting clay core might provide clue to the foundry area of the bronze vessels. This paper probed into the casting place of the bronze vessels on the basis of an analysis of clay core residues of the bronze vessels. Samples of the fragments of the casting clay cores were removed from the bronze vessels unearthed at Jiuliandun tombs of Chu State, in Zaoyang City, Hubei Province, dated back to the Warring States Period, and were analyzed by such means as polarized light microscope, XRD, XRF, NAA and ICP-AES. The results reveal that the casting clay cores of extraneous bronze vessels from Jiuliandun tombs are

收稿日期:2010-09-16;修订日期:2011-05-28

基金项目:中国科学院知识创新工程项目(KJCX3.SYW.N12);“985工程”二期建设资助项目(985-2-201)

作者简介:魏国锋(1975-),男,博士研究生,研究方向:科技考古,E-mail:weigf@mail.ustc.edu.cn;通讯作者:秦颖(1961-),男,副教授,研究方向:科技考古,E-mail:yingqin@ustc.edu.cn.

different from those of local bronze vessels excavated in No. 1 and No. 2 Jiuliandun tombs in such aspects as phase composition, microstructure, major elements, trace elements, REE and phytolith assemblages. The content of CaO in casting clay cores of extraneous bronze vessels is very high and the content of Na<sub>2</sub>O is low, which are representative characteristics of the loess in northern China. Combined with the analysis of phytolith assemblages, it is inferred that extraneous bronze vessels were cast in the loess area of northern China. This study also indicates that it is feasible to restrict the possible foundry area of the bronze vessels according to the analysis of casting clay cores residues on the bronzes.

**Key words:** bronze vessel; provenance; clay core; Jiuliandun; petrographic analysis; elemental analysis; phytolith

青铜器产地的研究,是青铜时代至关重要的考古问题,也是冶金考古的重点和难点之一。长期以来,很多学者尝试用各种方法解决这一问题,但始终收效甚微。本工作从青铜器内残留的泥芯或陶范出发,通过测试分析,揭示其隐含的产地信息,对青铜器产地的探索做了一次有益的尝试。

## 1 研究方法

关于青铜器的产地研究,人们长期采用考古器型学的研究方法,即系统研究青铜器的器型、纹饰和铭文等,总结出不同地区的典型特征风格,以此为标准,判别青铜器的产地(Catherine *et al.*, 2000)。这种研究方法,与研究者的个人知识积累、经验等有关,受研究者的主观因素影响较大。

近年来,国内外学者从青铜基体的铅同位素、微量元素等多方面进行了尝试,期望利用自然科学手段判断青铜器产地,即铸造地问题。但是,考古发掘和相关研究业已证实,古代青铜器的矿料来源和铸造地是异地的。古代铜矿的开采和冶炼通常在同一地点,冶炼遗址大都在铜矿区,冶炼出来的铜、锡金属以锭的形式被运输到其他地方用来铸造青铜器,而青铜器制造作为早期国家控制的最重要的手工业,其铸造作坊主要分布在王都附近(《中国古代冶金》编写组,1978;刘诗中,1991,1997;刘莉等,2000)。现已发现的湖北铜绿山、皖南的铜陵和南陵、江西瑞昌铜岭、内蒙古林西大井、山西中条山、宁夏照壁山等采矿和冶炼遗址都位于铜矿区(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等,1997;华觉明,1999;黄石市博物馆,1999;李延祥等,2001);而在偃师二里头、新郑、郑州南关外、安阳殷墟、洛阳、侯马等三代都城所在地发现的都是铸铜作坊(《中国古代冶金》编写组,1978;马承源,1988),

没有炼铜作坊。有学者通过甲骨卜辞和相关铭文的考证,也证实了这一事实,即作为青铜器原料的铜块、锡块都是在矿区冶炼好以后再运到铸器地点(燕耘,1973;王宇信,1981)。大部分青铜器铸造作坊遗址,往往仅发现大量的炉渣、红烧土块、草木灰、坩埚片和各种残陶范等铸造遗物,而很少发现铜矿石和锡矿石,其原因即在于此(杨国宜,2005)。这就是说,青铜基体的铅同位素和微量元素数据,主要反映的是青铜器矿料来源的信息,而不是青铜器产地,即加工铸造地的信息。由此可以理解,利用自然科学手段解决青铜器产地问题,何以至今仍为科技考古学中的一个难题。

三代青铜器都采用范铸工艺,和美索不达米亚、埃及等地以失蜡法为主的工艺截然不同,是中国独有的技术方法。在范铸工艺体系当中,又以陶范铸造为主。现已发现,绝大多数礼器是采用陶范工艺铸造而成的,有些器形简单的工具、农具,如斧、削、镑等,是采用石范铸造的,而钱币的铸造则显得较为多样化,既有陶范铸造(如春秋空首布、战国燕国刀币、齐国刀币等)、石范铸造(如安阳方足布、秦半两等),也有铜范铸造(如楚国的蚁鼻钱、秦国半两钱等)(周卫荣等,2006)。采用陶范铸造工艺时,要经过制模、翻范、制芯、合范浇铸等工序。器物铸成后,泥芯一般包在铸件里边不再取出,例如铜器耳、釜、足等空心部位经常会包有这种泥芯。而制模、翻范、制芯时,一般都是就地选土(华觉明等,1986;谭德睿,1986a,1986b,1999),因而青铜器中的泥芯残留,很可能包含其产地信息。一般说来,不同地域的地质背景、土壤发生条件和植被状况或多或少都会有差异,而这些差异将隐藏于粘土、草木灰等制范原料之中,由此可以预见,利用残留泥芯分析,可望推断青铜器的铸造地。基于这一思路,本工作利用地球化学示踪和植硅体分析方法,通过分析泥芯的主量元素、微量元素、稀土元素、岩相特征及其植硅体组

合,探讨从泥芯中提取产地信息的可行性,为青铜器的产地研究提供一个有效的新方法。

早在 1927 年,青铜器的泥芯残留在考古学研究中的应用价值已引起学者的重视(Lombardi, 1998),然而,学者们一直低估了它在青铜器产地研究中的重要作用。几十年后,人们才开始认识到,青铜器的泥芯残留能反映青铜器的产地信息。迄今为止,除了国外个别学者做过相关研究外(Holmes and Harbottle, 1991; Reedy, 1991; Lombardi, 1998, 2002),在国内,学者对陶范和泥芯的研究,主要集中在工艺技术方面(谭德睿, 1986a, 1986b, 1999)通过对制范、制芯工艺的研究,反映和复原当时的铸造技术,而很少透过陶范和泥芯反映出的信息来研究青铜器的产地。

## 2 样品来源及文化背景

分析所用泥芯取自湖北枣阳九连墩 1 号和 2 号楚墓出土的青铜器。器型分析指出,除 2 号墓 M2-333、M2-48、M2-56、M2-120 等青铜器的器型为外来风格外,其余青铜器的器型皆属当地风格。为便于比较,同时选取了几块陕西扶风李家西周铸铜遗址的陶范样品。样品详细情况见表 1。

表 1 样品情况表

Table 1 Introduction to samples

编号	类别	出土地点	时代
M1-156	泥芯	湖北枣阳九连墩 1 号墓铜鼎耳部	战国
M1-108	泥芯	湖北枣阳九连墩 1 号墓铜鼎耳部	战国
M1-130	泥芯	湖北枣阳九连墩 1 号墓铜升鼎爬兽内	战国
M1-131	泥芯	湖北枣阳九连墩 1 号墓铜鼎足部	战国
M1-132	泥芯	湖北枣阳九连墩 1 号墓铜圆鉴底部	战国
M1-134	泥芯	湖北枣阳九连墩 1 号墓铜方壶底部	战国
M1-123	泥芯	湖北枣阳九连墩 1 号墓铜鼎足部	战国
M1-29	泥芯	湖北枣阳九连墩 1 号墓铜簋底部	战国
M1-92	泥芯	湖北枣阳九连墩 1 号墓铜鼎足部	战国
M1-259	泥芯	湖北枣阳九连墩 1 号墓铜小口鼎足部	战国
M1-106	泥芯	湖北枣阳九连墩 1 号墓铜钺鼎足部	战国
M2-14	泥芯	湖北枣阳九连墩 2 号墓铜鼎足部	战国
M2-108	泥芯	湖北枣阳九连墩 2 号墓铜鼎足部	战国
M2-48	泥芯	湖北枣阳九连墩 2 号墓铜壶底部	战国
M2-56	泥芯	湖北枣阳九连墩 2 号墓铜鉴底部	战国
M2-120	泥芯	湖北枣阳九连墩 2 号墓铜鼎足部	战国
M2-333	泥芯	湖北枣阳九连墩 2 号墓铜鼎耳部	战国
H75-11	陶范	陕西扶风李家铸铜遗址	西周
H66-05	陶范	陕西扶风李家铸铜遗址	西周
H138-10	陶范	陕西扶风李家铸铜遗址	西周

九连墩墓地位于湖北襄樊枣阳市吴店镇东赵湖村与兴隆镇乌金村以西一带,地处枣阳南部大洪山余脉的一条南北向低岗上。2002 年 9 月至 2003 年 1 月,湖北省文物考古研究所组织考古队对九连墩墓地 1 号墓、2 号墓及 1 号、2 号车马坑进行了抢救性发掘。根据九连墩 1 号、2 号墓的墓葬形制及其随葬器物的特征,初步推断,两墓应是楚墓之中常见的夫妻异穴合葬墓,1 号墓的墓主为男性,身份约为“大夫”级,2 号墓的主人为女性,下葬年代约在战国中晚期。此次发掘出土了大量精美文物,包括礼器、乐器、车马器、生活用器和丧葬用器等(刘国胜, 2003)。其中九连墩 1 号墓、2 号墓出土的青铜器对研究战国中、晚期的青铜冶铸技术有重要意义。2 号墓出土的青铜器中,一部分器物的形制特征与 1 号墓及 2 号墓的其他器物有较为明显的不同,这一部分青铜器的来源问题,引起了有关专家学者的普遍关注。

## 3 物相和岩相分析

从编号为 M1-131 和 M2-48 的青铜器内选取泥芯,与扶风李家铸铜作坊的陶范 H66-05 一起,制成薄片样品,采用德国 Leica 公司生产的 DMLS/P 偏光显微镜,观察样品的岩相。图 1 为上述样品的岩相照片。显微观察发现,泥芯和陶范主要由粘土矿物、粉砂及少量细砂、炭屑等组成,颗粒矿物主要为石英和长石,大多无色透明、无解理、边界圆润,也可见少量含铁矿物、云母类矿物等。泥芯 M1-131 的矿物粒度相对较大,不均匀,而 M2-48 泥芯和 H66-05 陶范的粒度较小,颇为均匀。

采用 PHILIPS 公司生产的 X'PERT PRO 型 X 射线衍射仪,分析样品的物相,具体工作条件为:电压 40 kV,电流 40 mA,DS、SS、RS 依次为 1°、2°、0.3 mm,衍射角测定范围是 20°~70°。

由 X 射线衍射分析结果(图 2~图 4)可以看出,泥芯和陶范的主要物相除石英、长石之外,还有少量粘土矿物、赤铁矿等。与当地风格青铜器内的泥芯不同,外来风格青铜器内的泥芯和李家铸铜遗址的陶范中,均含有一定量的方解石(3.03 Å)。

## 4 成分分析

前人已通过大量的实验证实,在陶器烧成过程中,粘土的化学成分基本保持不变(Olin *et al.*,

1978; Meneies *et al.*, 1979; Hanson, 1980; Cogswell *et al.*, 1996) 泥芯在制作过程中, 虽经高

温焙烧, 其化学成分同样可以保持不变。这是利用泥芯示踪青铜器产地的一个基本前提。

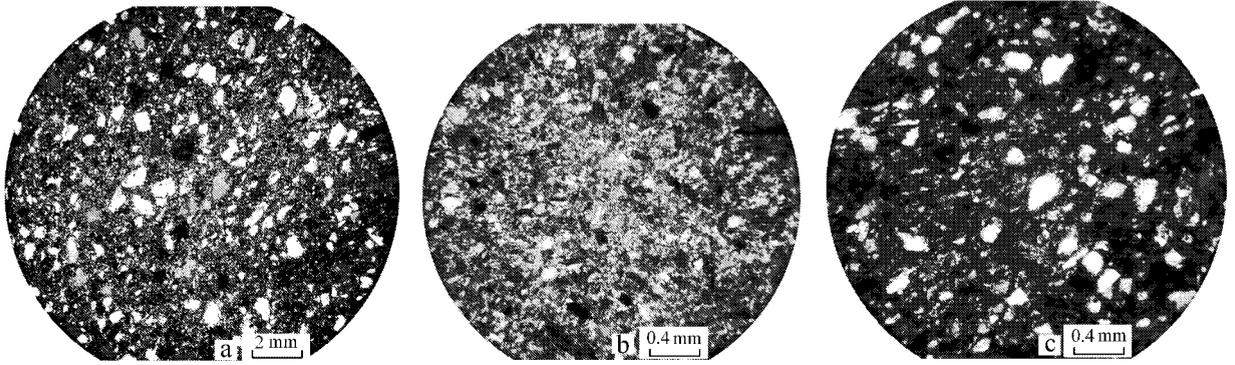


图1 九连墩1号墓泥芯 M1-131(a)、2号墓泥芯 M2-48(b)和李家铸铜遗址陶范 H66-05(c)的岩相显微照片

Fig. 1 Microstructure of casting core M1-131 from Jiuliandun tomb 1 (a), casting core M2-48 from Jiuliandun tomb 2 (b) and clay mould H66-05 from Lijia site (c)

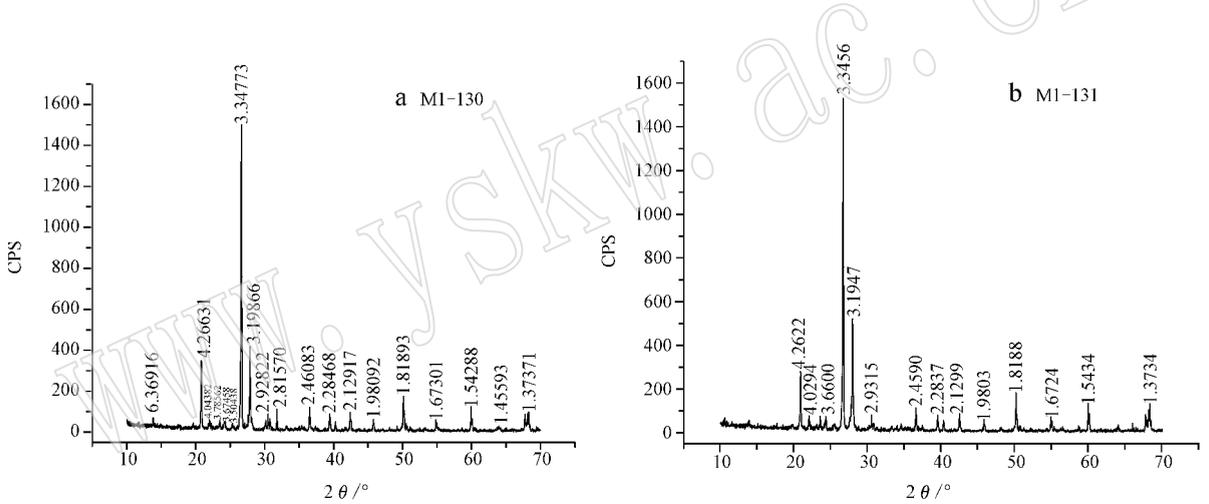


图2 九连墩1号墓泥芯的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of casting core from Jiuliandun No. 1 tomb

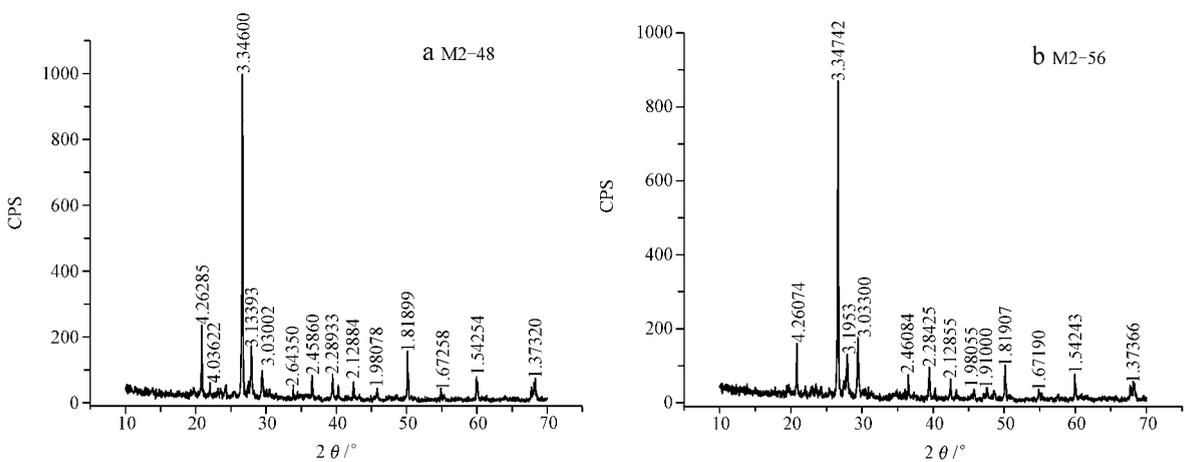


图3 九连墩2号墓泥芯的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of casting core from Jiuliandun No. 2 tomb

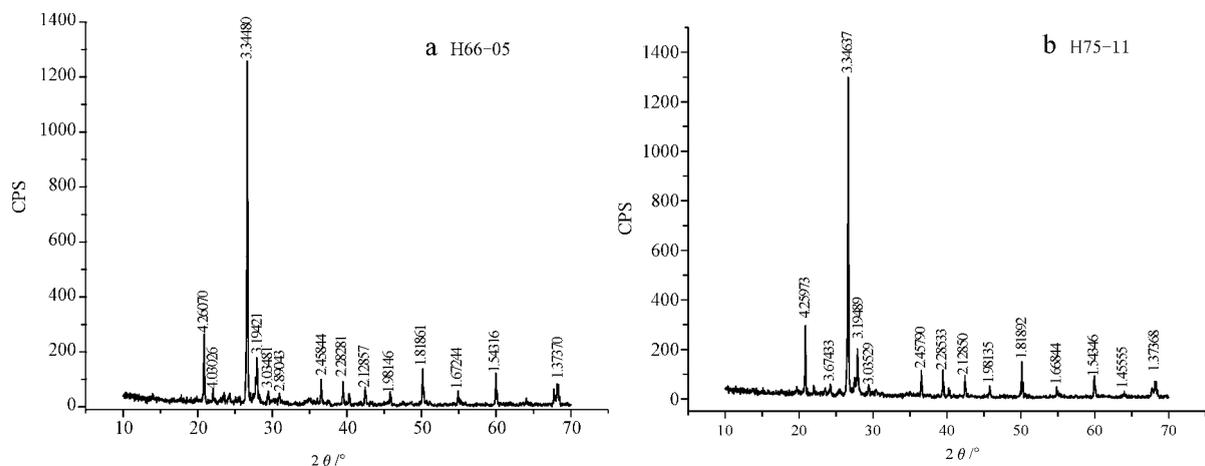


图 4 李家陶范的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of clay mould from Lijia site

样品化学成分分析采用 3 种方法：X 射线荧光分析 (XRF)、中子活化分析 (NAA) 和电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES)。微量元素分析主要采用 NAA 进行，由于该方法未能给出 Cu、Pb 等元素和大部分主量元素的分析结果，因而采用 XRF 方法进行了再测试。至于稀土元素分析，则采用了 ICP-AES 方法。

#### 4.1 X 射线荧光分析

##### 4.1.1 样品制备

对于粘土和陶瓷样品而言，常用的制样方法有两种，即粉末压片法和熔融玻璃片法。粉末压片法成本低，分析精度也还理想，但其耗样多（约 4~5 g）。熔融玻璃片法成本较高，目前使用较少，但该方法样品用量少（一般不足 1 g），且有利于基体效应的消除或降低，测试的精确度和准确度也优于粉末压片法，因而更适合于考古样品。本次实验，选择熔融玻璃片法制备样品。

在玛瑙研钵中将去除了表层污染的泥芯和陶范样品研磨至粒度小于 0.053 mm，烘干 2 h，同时将分析纯的无水  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  在 700℃ 灼烧 2 h。

准确称取 0.75 g 烘干后的泥芯和陶范样品、5.6 g 无水  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  和 0.4 g LiF，倒入坩锅中均匀混合，加入数滴 3% LiBr 溶液，烘干后，置于 Shimadzu 熔样机中，在 1 050~1 100℃ 温度下熔融，制成熔融玻璃片样品待测。

##### 4.1.2 实验仪器

X 射线荧光分析在中国科学技术大学理化科学实验中心进行。测试仪器为日本岛津公司生产的

XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪。该仪器的配置有：4 kW 端窗铑 (Rh) 靶 X 光管（最大管电流为 140 mA），75  $\mu\text{m}$  厚的管口铍窗，高精度的  $\theta \sim 2\theta$  独立驱动系统；由 10 块可双向旋转晶体组成的交换系统；3 种可交换狭缝；灵敏自动控制系统；PC-XRF 软件包等。测试结果列于表 2。

##### 4.1.3 结果分析

表 2 中，九连墩泥芯的 Cu、Pb 含量较高，有 5 个泥芯样品的 Cu 含量在 1% 以上，最高竟达 9.12%；Pb 含量也都在 0.1% 以上，最高达 1.33%。这可能是在浇铸过程中液态金属渗入泥芯的结果。与九连墩泥芯相比，李家铸铜遗址陶范的 Cu、Pb 含量甚低，可能是未经使用过的陶范。因此，在探讨青铜器的产地时，泥芯中 Cu、Sn、Pb 的含量将不予考虑。另外，不难发现，相对于当地风格青铜器的泥芯样品，外来风格青铜器内的泥芯样品和李家陶范样品均含有较高量的 CaO、MgO 和较低量的  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{SiO}_2$ 。

为进一步探索九连墩墓葬 1 号、2 号墓青铜器的产地，采用 SPSS 数据处理软件，对表 2 中除 Cu、Pb 之外的所有元素做因子分析。从因子分析散点图（图 5）可以看出，九连墩泥芯样品中，本地风格和外来风格的青铜器泥芯分布在完全不同的区域，其中本地风格的分布较为集中，外来风格的相对较为分散。李家陶范样品，则主要集中分布在图的最上方，与九连墩外来风格的两个青铜器泥芯较为接近。

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 66.37%，因此有必要利用聚类分析对样品再做分

表 2 九连墩泥芯和李家铸铜遗址陶范样品的 XRF 分析结果

Table 2 XRF analyses of casting cores from Jiuliandun tombs and clay moulds from Lijia casting copper site

	$w_B/\%$									
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO
M1-29	3.71	0.046 1	0.910 4	2.59	1.04	0.556 7	73.00	11.09	3.089	0.76
M1-92	3.55	0.058 1	0.880 9	2.59	0.90	0.331 0	70.80	10.96	3.109	0.81
M1-106	3.17	0.037 9	0.902 6	2.48	1.04	0.185 4	72.49	11.12	2.884	0.80
M1-108	2.91	0.035 1	0.840 1	2.42	1.01	0.339 0	69.30	10.90	2.946	0.78
M1-123	3.44	0.051 8	0.843 4	2.38	0.87	0.234 2	71.48	11.76	3.102	0.83
M1-130	3.56	0.048 3	0.869 4	2.53	0.94	0.359 9	72.40	10.70	3.173	0.68
M1-131	3.26	0.046 8	0.897 9	2.42	1.12	0.844 3	70.45	11.16	2.953	0.72
M1-132	3.52	0.043 4	0.868 0	2.53	0.93	0.257 0	72.25	10.82	3.078	0.81
M1-134	3.4	0.063 1	0.904 4	2.46	1.01	0.557 9	71.28	11.42	2.911	0.75
M1-156	3.14	0.034 4	0.875 9	2.56	0.92	0.039 2	72.24	10.84	3.134	0.83
M1-259	3.15	0.038 7	0.771 9	2.43	0.82	0.170 9	66.63	10.29	2.933	0.7
M2-14	3.06	0.039 4	0.859 3	2.48	0.97	0.168 9	72.61	12.02	3.087	0.79
M2-48	3.27	0.046 6	0.640 9	6.21	2.16	0.675 5	61.12	11.68	1.964	1.62
M2-56	3.47	0.057 1	0.600 6	9.39	2.17	0.341 8	54.80	11.80	1.723	2.07
M2-108	2.75	0.051 2	0.861 8	2.67	1.25	0.544 8	69.84	10.42	2.679	1.17
M2-120	3.18	0.108 9	0.769 8	4.75	1.03	0.140 4	65.17	10.15	2.731	0.94
M2-333	2.69	0.224 5	0.610 6	6.21	1.02	0.655 7	52.45	8.09	2.169	1.21
H66-05	3.88	0.090 5	0.732 9	4.00	2.14	0.139 7	68.28	10.81	1.866	1.62
H75-11	4.21	0.085 1	0.783 2	3.47	2.20	0.192 2	68.55	11.67	1.941	1.45
H138-10	4.82	0.098 1	0.815 0	3.25	2.44	0.474 0	66.78	12.40	1.913	1.84

	$w_B/10^{-6}$										
	Nb	Zr	Sr	Rb	Zn	Cu	Ni	Ba	V	Cr	Pb
M1-29	14	264	187	120	35	2 382	28	444	111	70	1 483
M1-92	14	281	155	647	56	11 424	33	172	105	78	1 440
M1-106	15	244	172	201	42	5 468	36	215	107	70	609
M1-108	13	241	150	907	50	9 251	52	425	106	75	1 326
M1-123	12	225	145	878	39	1 997	41	227	102	39	1 248
M1-130	11	214	174	142	34	1 501	29	288	103	35	1 892
M1-131	13	268	195	168	44	2 083	56	607	98	37	3 253
M1-132	13	209	166	220	37	2 014	33	345	104	68	1 888
M1-134	12	254	174	268	41	1 269	34	309	108	70	1 246
M1-156	12	202	173	153	38	2 218	31	225	111	37	369
M1-259	13	207	135	961	69	40 664	56	257	102	65	1 972
M2-14	12	251	146	902	38	2 737	77	269	103	66	2 298
M2-48	10	262	236	242	61	2 498	48	685	78	40	4 331
M2-56	13	188	288	396	78	2 991	53	481	79	39	2 773
M2-108	13	312	161	626	62	10 030	53	464	101	66	4 660
M2-120	8	219	187	425	61	11 470	90	278	92	30	7 211
M2-333	3	203	203	409	136	91 211	120	283	74	36	13 298
H66-05	18	423	162	182	61	176	50	377	82	38	9
H75-11	17	412	167	387	76	101	45	523	85	30	11
H138-10	18	396	171	351	96	128	37	474	94	82	14

类,以验证因子分析的可靠性。聚类分析的结果如图 6 所示,显然,它与因子分析的结果颇为一致。当  $\lambda = 5.5$  时,除样品 M2-333 和 M2-120 外,九连墩本地风格、外来风格青铜器泥芯以及李家陶范样品各自聚为一类。

#### 4.2 中子活化分析

陶瓷和粘土的微量元素组成,决定于它们的母岩特征,常用于示踪其产地或矿料来源,因而在文物的产地和矿料来源研究中,微量元素的分析显得格外重要。在古器物的微量元素分析中,中子活化分析

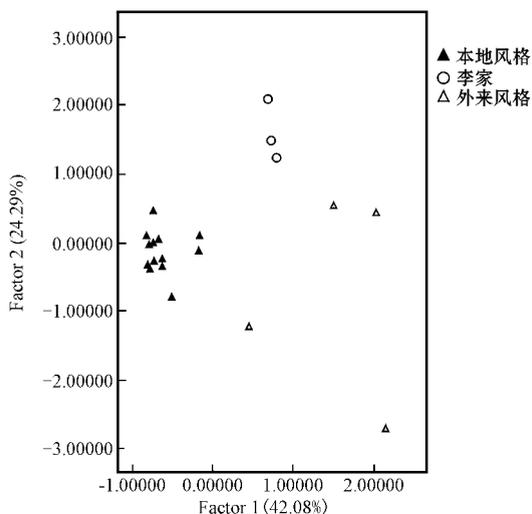


图 5 九连墩泥芯和李家陶范 XRF 分析因子分析散点图  
Fig. 5 Scatter plot of factor analysis of casting cores from Jiuliandun tombs and clay moulds from Lijia site based on XRF

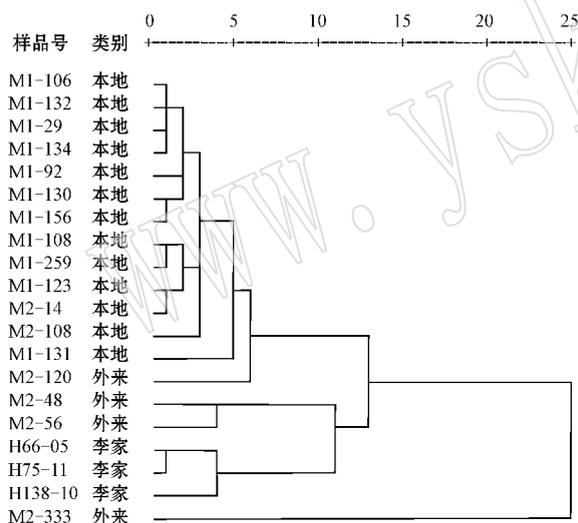


图 6 九连墩泥芯和李家陶范 XRF 分析聚类谱系图  
Fig. 6 Dendrogram of cluster analysis of casting cores from Jiuliandun tombs and clay moulds from Lijia site based on XRF

被认为是最有效的手段(李士等,1991),是国际上文物产地和矿料来源研究的主要方法之一。

#### 4.2.1 样品预处理及测试

在玛瑙研钵中,将去除了表层污染的泥芯和陶范样品磨成粉末,过 200 目筛,于 105℃ 烘烤 8 h 后,保存在干燥器中。称约 30 mg 样品,连同两个已知含量的国家标准物质(GSR-9 和 GSR-11),分别用 99.999% 铝箔包好,一起放入中国原子能科学院的

重水反应堆中,辐照 8 h,中子通量约为  $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。经辐照的样品冷却 5~7 d 后,进行第一轮  $\gamma$  射线强度测量,冷却 18~20 d 后,进行第二轮  $\gamma$  射线强度测量,采用高纯锗多道  $\gamma$  谱仪测量  $\gamma$  射线强度。泥芯和陶范的测试结果列于表 3。遗憾的是,前面的 X 射线荧光分析已将 1 号墓泥芯的个别样品用尽,本次实验不得已补充了 2 个本地风格的 1 号墓青铜器泥芯样品。

#### 4.2.2 结果分析

对表 3 中的数据进行因子分析和聚类分析,同样得到很好的一致性,除样品 M2-120 之外,外来风格和本地风格的青铜器泥芯被明确地区分(图 7、图 8),具有较明确的产地特征。与 X 射线荧光分析相比,结果也较为吻合,不同之处仅为:1 个李家陶范样品与九连墩墓葬中 2 个外来风格青铜器的泥芯较为接近。M1-1 和 M1-119 为新补充样品,从图中可以看出,这 2 个样品与本地风格青铜器的泥芯较为接近,从而进一步表明本地风格青铜器泥芯的化学成分具有较为明显的均一性。

#### 4.3 稀土元素分析

稀土元素化学性质稳定,均一化程度高,不易受变质作用的干扰,一旦“记录”于地质体中,将可靠地被保存下来(赵志根,2002),常作为一种有效的地球化学指示剂。同一产地,成因相同的矿物、岩石,其稀土元素特征相似或相近,这是将其应用于矿料来源和产地研究的主要依据。

##### 4.3.1 样品选择

选择 M1-131、M1-130、M2-120、M2-333 等九连墩青铜器内的泥芯样品进行稀土元素分析。同时分析的还有湖北荆门左冢墓群出土的青铜器泥芯以及来自湖北浠水、陕西西安、扶风李家、辽宁建平牛河梁和内蒙古林西大井等冶铸遗址的陶范,样品详细情况如表 4。其中,牛河梁冶炼遗址和大井矿冶遗址因没有发现泥芯或陶范,故代之以炉壁。一般地,泥芯和炉壁的原料都是粘土并经高温烧成,这样便不难理解,炉壁和泥芯在一定程度上能反映当地粘土的稀土元素特征。

##### 4.3.2 样品预处理及测试

将清除了表层污染的泥芯、陶范和炉壁样品,置于玛瑙研钵磨细,过 200 目筛。称取 1.000 0 g 粉末样品,用过氧化钠熔融,然后用三乙醇胺和 EDTA 溶液提取,过滤至容量瓶中定容。溶液转入曾以 0.6 mol/L HCl 平衡的阳离子交换柱,分别以 1.2 mol/L

表 3 九连墩泥芯和李家铸铜遗址陶范的中子活化分析结果

 $\omega_B/10^{-6}$ 

Table 3 Neutron activation analyses of casting cores from Jiuliandun tombs and clay moulds from Lijia casting copper site

	As	Ba	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	K	La	Lu
M1-1	13.10	386.90	56.46	13.98	71.61	2.22	1.32	22 340.00	6.94	8 238.35	27.92	0.72
M1-29	8.64	457.30	56.25	13.43	68.72	1.96	1.39	21 490.00	7.28	8 448.55	25.03	0.50
M1-108	12.50	465.30	57.84	24.87	70.38	1.92	1.42	19 670.00	7.47	8 883.69	25.53	0.72
M1-119	19.96	460.60	66.23	12.08	71.91	1.63	1.54	24 170.00	9.13	14 432.91	30.80	0.60
M1-123	12.14	314.80	50.08	9.55	65.54	1.72	1.21	22 960.00	6.15	6 409.78	21.80	0.58
M1-130	9.34	356.70	50.78	7.49	89.38	1.49	1.23	22 170.00	6.02	7 316.00	21.90	0.43
M1-131	12.95	641.50	64.09	8.34	70.09	1.54	1.30	20 980.00	7.04	9 504.41	26.65	0.55
M1-132	7.23	307.80	44.91	8.33	64.61	1.71	1.15	21 810.00	5.44	6 181.06	20.27	0.46
M1-134	16.08	293.10	58.86	9.15	68.43	1.04	1.34	22 080.00	7.13	7 498.93	25.29	0.70
M1-156	3.41	262.60	51.00	11.05	64.32	2.34	1.12	20 190.00	5.77	9 097.80	20.84	0.90
M2-48	31.29	768.00	67.75	10.91	68.82	4.21	1.10	21 070.00	6.98	15 083.52	30.39	0.47
M2-56	22.03	491.20	70.54	13.23	68.76	5.59	1.09	21 370.00	5.36	17 646.57	31.06	0.68
M2-108	41.99	471.70	62.04	9.73	64.74	1.56	1.35	18 360.00	8.13	9 637.53	27.13	0.69
M2-120	51.55	304.10	49.25	12.01	64.35	2.41	1.18	20 770.00	6.41	8 050.26	20.84	0.59
M2-333	16.59	790.60	36.53	8.68	35.49	2.31	0.58	11 250.00	4.40	8 991.94	16.81	0.26
H66-05	9.36	417.30	84.04	11.55	73.51	5.16	1.23	25 200.00	11.33	18 383.56	37.57	0.85
H75-11	8.58	552.20	82.71	10.89	72.85	5.00	1.33	26 250.00	10.45	17 141.22	36.37	0.78
H138-10	10.57	348.40	62.66	8.01	57.18	4.11	0.94	20 560.00	6.79	12 513.51	27.12	0.45
	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn
M1-1	20 180.00	32.31	38.69	2.02	13.21	4.98	0.89	0.72	7.32	1.78	2.89	42.79
M1-29	20 480.00	25.62	40.22	1.15	13.40	5.14	0.96	0.73	7.72	1.82	2.94	38.31
M1-108	20 960.00	34.23	42.48	1.63	13.67	5.30	0.84	0.70	7.50	1.93	2.91	54.48
M1-119	19 930.00	33.77	39.38	9.05	13.99	6.06	1.07	0.00	9.16	2.39	3.15	57.89
M1-123	21 210.00	18.23	34.72	1.84	12.77	4.71	0.81	0.64	7.08	1.42	2.74	51.53
M1-130	20 950.00	29.85	35.34	1.99	12.73	4.52	0.88	0.67	6.42	1.29	2.70	48.04
M1-131	19 230.00	28.46	37.38	3.23	13.41	5.09	0.98	0.69	8.13	1.80	2.61	64.67
M1-132	21 400.00	27.26	33.37	1.66	12.59	4.32	0.78	0.61	5.90	1.56	2.43	59.51
M1-134	19 640.00	32.47	34.75	1.55	13.13	5.15	0.84	0.82	7.94	1.67	2.78	49.37
M1-156	20 510.00	22.81	38.98	0.91	12.73	4.46	0.82	0.65	7.54	1.47	2.22	37.60
M2-48	12 710.00	36.88	85.47	10.97	9.14	5.16	1.04	0.77	11.67	2.33	2.82	62.28
M2-56	11 510.00	40.45	84.99	5.49	10.65	5.44	0.95	0.81	11.31	2.58	2.72	75.75
M2-108	17 920.00	33.01	40.74	5.76	12.23	5.28	1.01	0.82	8.87	2.19	2.91	62.64
M2-120	19 030.00	26.45	41.59	8.81	11.83	4.44	0.83	0.71	6.88	1.40	2.14	46.16
M2-333	69 64.00	22.72	43.91	10.04	4.02	2.81	0.42	0.37	5.51	1.35	1.39	24.21
H66-05	13 720.00	44.06	90.03	1.29	9.44	6.69	1.24	0.78	13.60	2.83	3.48	74.70
H75-11	13 020.00	43.21	88.28	1.00	9.69	6.20	1.19	0.86	14.55	2.59	3.21	72.68
H138-10	9 019.00	34.43	65.51	0.71	7.47	4.90	0.83	0.53	10.23	2.08	2.48	74.46

HNO<sub>3</sub>(含酒石酸 20 g/L)80 mL 和 1.2 mol/L HCl 40 mL 淋洗杂质,然后用 6 mol/L HCl 80 mL 洗脱稀土溶液在电热板上蒸发至 1 mL,取下冷却后,转入 10 mL 比色管,稀释至满刻度,摇匀后在等离子体光谱仪上测定。

样品稀土元素含量委托地质矿产部安徽省岩矿测试中心,采用美国热电公司生产的全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪进行分析,波长范围 175~1 051 nm,分辨率 200 nm 处 0.007 nm,仪器工作条

件:等离子气流量 15 L/min,辅助气流量 0.5 L/min,雾化气压力 0.22 MPa,高频功率 1.15 kW,蠕动泵转速 100 r/min,积分时间:长波(>265 nm)10 s,短波(<265 nm)10 s,检测器(CID)为 512×512 感光单元。测试结果如表 5 所示。同时,将计算的稀土元素地球化学参数值列于表 6。

#### 4.3.3 九连墩泥芯的稀土元素配分模式

图 9 是九连墩楚墓青铜器泥芯的稀土元素配分曲线。从图中可以看出,九连墩楚墓泥芯样品的

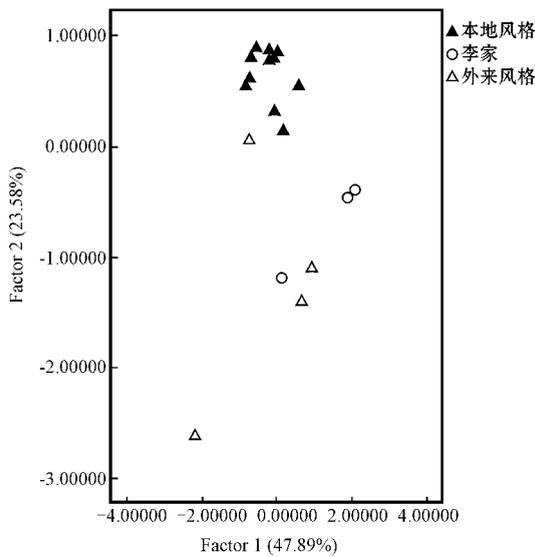


图 7 九连墩泥芯和李家陶范 NAA 分析结果的因子分析散点图

Fig. 7 Scatter plot of factor analysis of casting cores from Jiuliandun tombs and clay moulds from Lijia site based on NAA

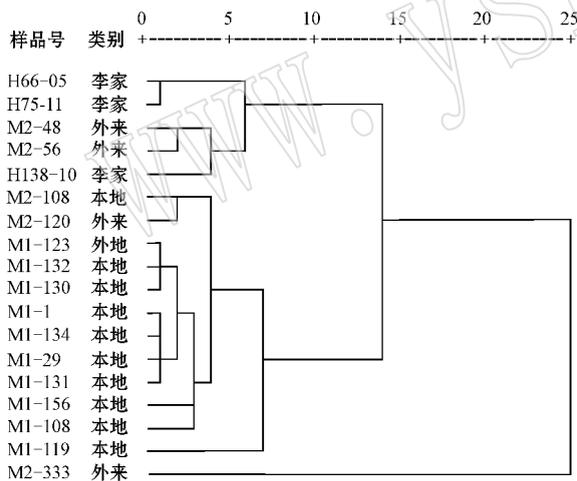


图 8 九连墩泥芯和李家陶范 NAA 分析结果的聚类谱系图

Fig. 8 Dendrogram of cluster analysis of casting cores from Jiuliandun tombs and clay moulds from Lijia site based on NAA

稀土元素配分模式比较接近，向右的倾斜都较大，而轻重稀土元素的分馏较强烈，具有较为明显的  $Eu$  负异常，曲线的规律性十分明显。

从表 6 可以看出，外来风格青铜器泥芯样品 M2-333 的稀土总量  $\Sigma REE$  最低，为  $107.99 \times 10^{-6}$ ；

表 4 稀土元素分析样品情况表

Table 4 Introduction to samples for REE analysis			
编号	类别	出土地点	时代
M1-131	泥芯	湖北枣阳九连墩 1 号墓铜鼎足部	战国
M1-130	泥芯	湖北枣阳九连墩 1 号墓铜鼎爬兽内	战国
M2-120	泥芯	湖北枣阳九连墩 2 号墓铜鼎足部	战国
M2-333	泥芯	湖北枣阳九连墩 2 号墓铜鼎耳部	战国
JM1-27	泥芯	湖北荆门左冢古墓群铜器	春秋
Xsb-1	陶范	湖北浠水巴河铸铁遗址	北宋
XA-1	陶范	西安铸钱遗址	西汉
XA-2	陶范	西安铸钱遗址	西汉
Dj-6	炉壁	内蒙古林西大井矿冶遗址	夏家店上层
Dj-3	炉壁	内蒙古林西大井矿冶遗址	夏家店上层
NHL-5	炉壁	辽宁建平牛河梁冶炼遗址	夏家店下层
NHL-16	炉壁	辽宁建平牛河梁冶炼遗址	夏家店下层
H75-11	陶范	陕西扶风李家铸铜遗址	西周
H138-10	陶范	陕西扶风李家铸铜遗址	西周

同时其  $Eu$  负异常更为严重， $\delta Eu$  值达到 0.538，明显低于其他样品，此外，该样品的  $(La/Yb)_N$ 、 $(La/Sm)_N$  和  $(Gd/Yb)_N$  等参数值也显著不同于本地风格青铜器的泥芯样品。

#### 4.3.4 泥芯和陶范样品的聚类分析

国内外相关文献的统计数据指出，简明、直观的稀土元素配分曲线是目前地质地球化学领域应用最广泛的分布图之一。然而，它根据的是曲线形态的相似程度，难免有主观随意性。而当配分模式颇为相似时，其差异的判断便尤为困难。近年来，人们逐渐倾向于多元统计分析方法处理数据，从而使所得结论更严谨、更准确，并具有可再现性（章邦桐等 2003）。

表 6 的稀土元素地球化学参数值指出，九连墩泥芯样品中，M2-333 的参数值与其他 3 个样品有一定差异，这不仅在稀土元素配分模式分析的结果一致，且相比之下似乎还更为直观。为进一步阐明各地样品在稀土元素地球化学特征上的差异，采用 SPSS 软件对所有样品进行了聚类分析，结果（图 10）显示，在阈值  $\lambda$  约为 1.2 时，所有样品被分为 7 类。湖北九连墩楚墓的 4 个样品中，样品 M2-120 与 2 个本地风格青铜器内的泥芯聚为一类，而 M2-333 单独为一类，这与 XRF 和 NAA 分析的结果较为一致。李家遗址距西安较近，地质、地理背景也相近，其陶范的稀土元素聚为一类，应该是合理的。而其余的泥芯和陶范样品，凡同一地区的都各自聚成了一类。

上述分析结果表明，不同地区的陶范和泥芯样品，在稀土元素地球化学特征上，有着较明显的差异。而采用多元统计方法，可使结论更为准确、科学。

表5 各地泥芯、陶范的稀土元素含量

$\omega_B/10^{-6}$

Table 5 REE content of casting cores and clay moulds

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE
M1-131	31.2	76.2	7.58	29.58	6.26	1.36	6.2	1.01	5.59	1.25	3.48	0.55	3.06	0.53	31.73	205.58
M1-130	24.5	60.6	6.61	24.28	5.3	1.26	5.22	0.79	4.83	0.93	2.9	0.47	2.74	0.45	27.98	168.86
M2-120	23.8	56.6	6.44	23.74	5.15	1.18	5.11	0.76	4.68	0.90	2.87	0.47	2.68	0.45	26.93	161.76
M2-333	17.0	39.8	3.93	14.99	3.03	0.56	3.34	0.53	2.94	0.65	1.93	0.30	1.59	0.26	17.14	107.99
JM1-27	27.0	59.7	6.43	21.16	3.70	0.69	3.25	0.46	2.71	0.57	1.49	0.23	1.29	0.21	11.87	140.76
Xsh-1	64.8	130.7	15.25	53.16	10.41	2.31	7.82	1.08	6.84	1.41	3.49	0.56	3.23	0.52	35.14	336.72
XA-1	37.4	85.5	9.08	33.48	6.58	1.19	6.12	0.89	5.24	1.17	3.14	0.52	2.90	0.45	28.41	222.07
XA-2	37.9	89.0	9.41	33.98	6.63	1.23	6.08	0.87	5.13	1.1	3.02	0.46	2.84	0.44	28.36	226.45
Dj-6	35.5	87.4	8.58	29.77	6.32	1.07	6.67	1.06	6.03	1.44	4.20	0.65	3.60	0.53	28.32	221.14
Dj-3	30.9	78.6	8.29	29.45	6.12	1.13	5.79	1.02	5.22	0.93	3.33	0.50	2.96	0.48	27.94	202.66
NHL-5	30.9	81.0	8.29	29.07	5.76	1.15	4.91	0.78	4.27	0.98	2.73	0.44	2.56	0.42	23.95	197.21
NHL-16	31.2	79.6	8.18	29.09	5.66	1.10	5.59	0.89	4.94	1.16	3.15	0.50	2.85	0.45	25.36	199.72
H75-11	42.7	104.7	11.01	39.07	7.90	1.37	6.57	0.98	6.28	1.38	3.74	0.60	3.69	0.60	34.78	265.37
H138-10	48.1	114.4	12.17	43.54	8.59	1.51	7.43	1.16	7.10	1.57	4.12	0.63	4.01	0.62	38.71	293.66

表6 各地泥芯、陶范的稀土元素地球化学参数值

Table 6 Geochemical parameter values of casting cores and clay moulds

样号	$\omega(\Sigma\text{REE})/10^{-6}$	LREE/HREE	$\delta\text{Eu}$	$(\text{La}/\text{Yb})_N$	$\delta\text{Ce}$	$(\text{La}/\text{Sm})_N$	$(\text{Gd}/\text{Yb})_N$
M1-131	205.58	2.850	0.667	6.890	1.161	3.137	1.642
M1-130	168.86	2.646	0.732	6.042	1.116	2.910	1.544
M2-120	161.76	2.607	0.703	6.001	1.071	2.909	1.545
M2-333	107.99	2.765	0.538	7.225	1.141	3.531	1.702
JM1-27	140.76	5.375	0.608	14.144	1.062	4.593	2.042
Xsh-1	336.72	4.604	0.782	13.557	0.974	3.918	1.962
XA-1	222.07	3.547	0.573	8.715	1.087	3.578	1.710
XA-2	226.45	3.688	0.592	9.018	1.104	3.598	1.735
Dj-6	221.14	3.212	0.504	6.664	1.173	3.536	1.502
Dj-3	202.66	3.207	0.580	7.054	1.151	3.178	1.585
NHL-5	197.21	3.805	0.661	8.157	1.186	3.377	1.554
NHL-16	199.72	3.449	0.598	7.398	1.167	3.470	1.590
H75-11	265.37	3.527	0.581	7.820	1.131	3.402	1.443
H138-10	293.66	3.494	0.578	8.106	1.108	3.525	1.502

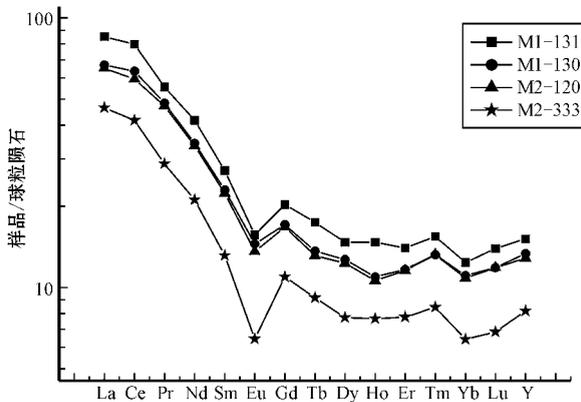


图9 九连墩楚墓青铜器中泥芯的稀土元素配分曲线  
Fig. 9 Chondrite-normalized REE patterns of casting core residues of bronze vessels from Jiuliandun tombs

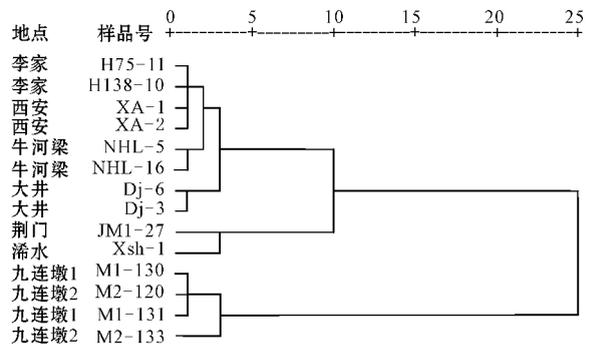


图10 各地陶范、泥芯的稀土元素聚类谱系图  
Fig. 10 Dendrogram of cluster analysis of REE in clay moulds and casting core residues

## 5 植硅体分析

### 5.1 样品选择及处理

因样品量的限制,从九连墩 1 号和 2 号楚墓的青铜器中,选取 M1-29、M1-106、M2-48、M2-56、M2-116、M2-289 等 6 个泥芯样品,进行了植硅体分析。其中,M2-116、M2-289 为本次实验补充的本地风格青铜器的泥芯样品。

采用改进的重液浮选法(Zhao Zhijun and Pearsal, 1998)从泥芯样品中提取植硅体。首先,分别用稀盐酸、浓硝酸和双氧水处理样品,以去除样品中碳酸盐、有机物和铁、铝氧化物成分,然后用饱和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液充分分散土壤样品。再通过静置沉降,除去样品中的粘土成分,并将样品过 60 目筛,以去除较大的颗粒。之后,用 CdI<sub>2</sub>/KI 重液浮选,提取植硅体。将所得植硅体提取物清洗干净,自然晾干,即可转到载玻片上,用加拿大树胶固定,在高倍显微镜下观察、鉴别,并做数量统计。九连墩楚墓出土部分青铜器内泥芯样品的主要植硅体类型及其数量统计结果分别见图 11 和表 7。

### 5.2 植硅体观察和鉴定

在九连墩的泥芯样品中,可鉴别的植硅体形态以扇型、长方型和方型为主,棒型也有相当数量,其

他形态的含量都不高。但棒型、正方形、长方形植硅体形态的植物分类学意义不明显,在各类高等植物中几乎都能见到,不具备最起码的植物种属鉴别价值,也不具备特别的环境指示作用。扇形植硅体主要发育于禾本科植物叶片内的机动细胞内,形体较大,硅化程度高,在禾本科各亚科中基本都有发

表 7 九连墩楚墓出土部分青铜器泥芯样品主要植硅体类型数量统计

Table 7 Statistics of phytolith shape in casting clay core of bronze vessels from Jiuliandun tombs

植硅体形态	M1-29	M1-106	M2-116	M2-289	M2-48	M2-56
扇型	141	78	88	75	76	81
芦苇扇型	7	-	-	-	-	-
水稻扇型	2	-	-	1	-	-
水稻双峰	-	-	1	-	-	-
哑铃型	2	4	13	13	-	-
鞍型	6	10	10	4	-	-
阔叶类木本	8	-	6	-	-	-
表皮毛	-	3	-	-	-	-
长方型	38	74	44	28	52	49
方型	47	38	16	35	27	-
棒型	24	25	51	48	18	23
尖型	11	7	16	15	7	12
导管	-	2	-	-	-	-
齿型	-	-	-	-	11	13
帽型	-	-	-	-	21	26

做数量统计时,M2-48 和 M2-56 两个样品是完全统计整个载玻片上的可鉴别形态,其余 4 个样品按正常方法统计。

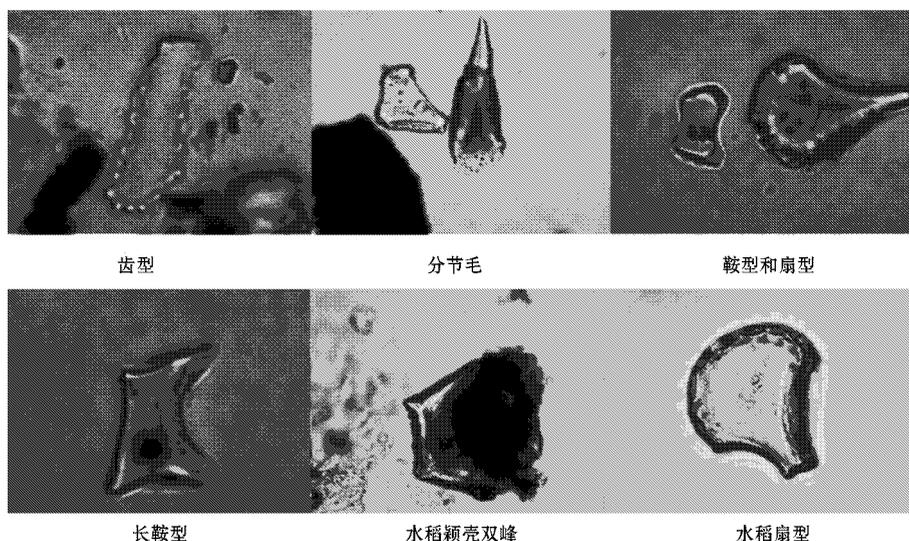


图 11 九连墩楚墓出土部分青铜器泥芯样品主要植硅体类型

Fig. 11 Shape of phytolith in casting clay core of bronze vessels from Jiuliandun tombs

育,因此,在各类样品中或多或少也都能够见到。而禾本科表皮短细胞植硅体的发育有一定的规律性。如适合在温暖湿润环境下生长的黍亚科(Panicoidae,  $C_4$ 植物的典型代表)主要发育哑铃型和十字型植硅体,画眉草亚科(chloridoideae,  $C_4$ 植物的典型代表)的代表性植硅体为短鞍型,而主要分布在我国北方干旱或寒冷地区的早熟禾亚科(Festucoideae,  $C_3$ 植物的典型代表)则主要发育齿型和帽型植硅体;至于主要分布在热带-亚热带地区、要求有较高温度和降水的竹亚科(bambusoideae),其代表性植硅体为长鞍型(王才林等,1997;王永吉等,2000)。

从植硅体类型数量统计及组合图式(图12)来看,在所取的6个泥芯样品中,M2-48和M2-56两个样品的植硅体组合与其他样品之间存在明显的差异。这两个样品的植硅体数量特别稀少,而且主要以没有鉴别特征的、发育不甚完全的扇型、方型、长方形植硅体为主,另含有少量的齿型和帽型植硅体,其植硅体组合特征非常类似于北方生土层。而另外4个样品,虽然相互之间植硅体组合上有些许差异,但都包含着若干指示暖湿气候的植硅体类型,而指示干冷气候的齿型、帽型植硅体则皆未见到。下面拟对这几个样品中的植硅体组合做一简要说明:

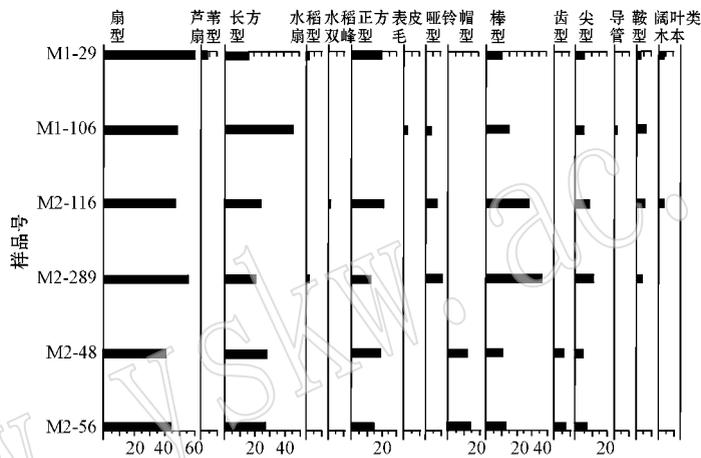


图 12 九连墩楚墓出土部分青铜器泥芯植硅体组合图式

Fig. 12 Integrated graph of phytolith assemblages in casting clay core of bronze vessels from Jiuliandun tombs

(1) 样品 M1-29 中,主要为扇型,含量达 60%,此外,尚含有少量芦苇扇型、水稻扇型、竹亚科长鞍型以及阔叶类木本植硅体形态。

(2) 样品 M1-106 中,扇型和长方型为主,含少量竹亚科长鞍型及表皮毛。

(3) 样品 M2-116,其植硅体组合与样品 M1-106 相近,并见有发育于水稻颖壳的双峰型植硅体。

(4) 样品 M2-289 植硅体组合与样品 M2-116 相近,并见有水稻扇形和发育于稻亚科的哑铃型排列。

(5) 样品 M2-48 和样品 M2-56,它们的植硅体组合以发育不甚完全的扇型、方型和长方型为主,并见有少量指示干冷气候的齿型、帽型植硅体,这与其他 4 个样品明显不同。

## 6 产地讨论

上述分析的结果指出,九连墩墓葬中,推测为外

来风格青铜器内的泥芯在岩相、物相、化学成分和植硅体组合上与本地风格青铜器内的泥芯有较大差异,这部分青铜器的产地应不同于当地青铜器,可能是来自其他地区。

资料显示,中国黄土的典型特征是富含碳酸盐,主要是方解石,它的化学组成主要是碳酸钙(文启忠等,1989)。黄河中游黄土的  $CaCO_3$  含量在 1% 以上,高者可达 20% 左右,平均值为 12.33%(文启忠等,1989)。据谭德睿先生对侯马、洛阳等地陶范和马兰黄土的分析,其  $CaO$  的含量都很高,基本都在 6% 以上,X 射线衍射分析也发现有较多的方解石(谭德睿,1986a,1986b,1999),并据此推断,侯马和洛阳的陶范皆为当地马兰黄土制作。中国的马兰黄土除富钙外,贫钠也是一个显著特征,这主要是因为马兰黄土在成土过程中,部分  $Na_2O$  因淋溶而流失(吴明清等,1996)。九连墩外来风格青铜器内的泥芯,富钙贫钠特征明显,与中国黄土颇为吻合。同

时,外来风格青铜器泥芯中含有指示干冷气候的齿型、帽型植硅体,其组合特征非常类似于北方生土层,在山西侯马、河南洛阳青铜时代铸铜遗址出土的陶范和当地黄土中十分常见(谭德睿等,1993)。根据以上所述,可以推测九连墩外来风格青铜器内的泥芯样品产自中国北方的黄土堆积区域,即这部分青铜器,很可能在中国北方铸造后,再输入到楚国的。考虑到2号墓墓主人的女性身份,这部分外来青铜器很可能是其嫁到楚国夫家的嫁妆。李家铸铜遗址位于黄土堆积区,其陶范应为当地的黄土制作。

在图5~图8和图10中可以看出,外来风格青铜器泥芯M2-120与本地风格青铜器的泥芯较为接近,但其CaO、MgO的含量较高,来自北方黄土区的可能性不能排除;泥芯M2-333的铜含量高达9.12%,对泥芯微量元素有一定影响,导致该样品距离其他外来风格青铜器泥芯较远,但根据其富钙、镁而贫钠的特点,同样可推测其来自北方黄土区。

由于本次工作未能采集当地或附近的古土壤样品,也未能以楚国铸造遗址进行对比分析,目前只能将这些器物的铸造地区分开来,尚难确切判定本地及外来青铜器的具体铸造地。即使如此,能判断外来风格的青铜器来自中国北方,已初步显现出了青铜器内泥芯残留在指示青铜器产地方面的价值和应用前景。

尽管植硅体分析的空间分辨尺度不够灵敏,但在三代,我国从西北、东北、华北、中原到长江流域及以南广大地区已先后进入青铜文明时期,其中,尤以黄河流域和长江流域青铜文明最为高度发达,它们之间的传承和交流关系格外引人注目,也是考古学上的热点和难点。而将当时当地土壤及植被状况信息都保存下来的青铜器中的残留泥芯无疑为诸如此类问题的解决提供了可能。

泥芯都经过高温焙烧处理,相比原料而言致密坚硬,且又被封闭在青铜器内,受后期埋藏条件的影响较小。前人的工作已为我们开展利用泥芯示踪青铜器产地奠定了初步基础,随着各地冶铸遗址的不断发现,研究的不断深入和资料的逐步积累,包括植硅体研究在内的科技手段,在青铜器产地研究中的意义和作用,无疑会逐渐显现出来。

## 7 结论

九连墩外来风格青铜器内的泥芯在岩相、物相、

化学成分和植硅体组合上,与本地风格青铜器内的泥芯都有较大不同,根据其富钙而贫钠的特点以及植硅体组合特征,初步判断这部分泥芯可能是用中国北方的黄土制作的。据此,可推测外来风格的青铜器是在中国北方黄土区铸造后再输入到楚国地区的。

本工作首次将植硅体分析应用于青铜器的产地研究,从而在传统器型学研究和地球化学示踪之外,为青铜器产地研究提供了一种新的判别依据。尽管植硅体分析在空间上的分辨率较差,但研究表明,其不失为一种较为有效的新方法,至少可以作为一种辅助手段,在较大空间上确定青铜器的铸造区域。

青铜器上残留的泥芯可能是唯一能直接反映其产地的信息载体。本项工作,从青铜器上的泥芯残留出发,利用自然科学手段,为研究青铜器的产地提供了新的思路,也建立了一套切实可行的研究方法。

## References

- Anhui Institute of Cultural Relics and Archaeology. 1993. Investigation of ancient copper ores sites in Anhui Province[J]. *Archaeology*, (6): 507~517 (in Chinese).
- Catherine S L Y, Raymund W M K, Peter Y K, et al. 2000. SIMS Analysis of Lead Isotope Composition in Ancient Chinese Metallic Artifact[J]. *Surface and Interface Analysis*, 29(8): 487~491.
- Cogswell J, Neff H and Glascock M. 1996. The effect of firing temperature on the elemental characterization of pottery[J]. *Journal of Archaeological Science*, 23(2): 283~287.
- Lombardi G. 1998. From the shell to its content: the casting cores of the two bronze statues from Riace (Calabria, Italy) [J]. *Journal of Archaeological Science*, 25(11): 1055~1066.
- Lombardi G. 2002. A petrographic study of the casting core of the LU-PA CAPITOLINA bronze sculpture (Rome, Italy) and Identification of its provenance[J]. *Archaeometry*, 44(4): 601~602.
- Hanson G H. 1980. Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems[J]. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 8(4): 371~406.
- Holmes L L and Harbottle G. 1991. Provenance study of core from Chinese bronze vessel[J]. *Archeomaterials*, (5): 165~184.
- Hua Jueming. 1999. The Metallurgy of Ancient China -the Civilization Created by Copper and Iron [M]. Zhengzhou: Daxiang Press, 46~48 (in Chinese).
- Hua Jueming, et al. 1986. The Collection of Smelting and Casting History [M]. Beijing: Cultural Relics Publishing House, 71~75 (in Chinese).
- Huangshi Municipal Museum. 1999. Ancient Mining and Smelting Site at Tonglvshan [M]. Beijing: Cultural Relics Publishing House (in

- Chinese).
- Jiangxi Institute of Cultural Relics and Archaeology. 1997. Discovery and Research of Ancient Copper Ores in Tongling [ M ]. Nanchang : Jiangxi Science and Technology Press ( in Chinese ).
- Li Shi and Qin Guangyong. 1991. Application of Modern Experiment Technology in Archaeology [ M ]. Beijing : Science Press , 192 ~ 193 ( in Chinese ).
- Li Yanxiang. 1993. Preliminary study on Zhongtiaoshan ancient site of mining and smelting [ J ]. Cultural Relics Quarterly , ( 2 ) : 64 ~ 78 ( in Chinese ).
- Li Yanxiang , Wang Zhaowen , Wang Lianwei , et al. 2001. Smelting technology of Dajing ancient copper mining and smelting site in Chifeng ( Inner Mongolia region ) [ J ]. Nonferrous Metals , 53 ( 3 ) : 92 ~ 96 ( in Chinese with English abstract ).
- Liu Guosheng. 2003. Significant discovery in Jiuliandun tombs of Chu state , in Zaoyang City , Hubei Province [ J ]. Jiangnan Archaeology , ( 2 ) : 29 ~ 30 ( in Chinese ).
- Liu Li and Chen Xingcan. 2000. The City : the controlled problem of the natural resources in the Xia-Shang Period [ J ]. Southeast Culture , ( 3 ) : 45 ~ 60 ( in Chinese with English abstract ).
- Liu Shizhong. 1991. Preliminary study of early copper ores in China [ A ]. Archaeological Society of China. Symposium on 8th Annual Conference of Chinese Society of Archaeology [ C ]. Beijing : Cultural Relics Press , 197 ~ 207 ( in Chinese ).
- Liu Shizhong. 1997. Probing into the property of ancient copper ores in Tongling [ J ]. Huaxia Archaeology , ( 3 ) : 61 ~ 67 ( in Chinese ).
- Meneies M S , Seyfried W J and Blanchard D. 1979. Experimental evidence of rare earth element immobility in greenstones [ J ]. Nature , 282 ( 5737 ) : 398 ~ 399 .
- Ma Chengyuan. 1988. The Chinese Bronzes [ M ]. Shanghai : Shanghai Classics Publishing House , 510 ~ 515 ( in Chinese ).
- Mu Rongping. 1990. Preliminary Study of the Ancient Copper Ore Site and Smelting Technology in southern Anhui [ D ]. Hefei : University of Science and Technology of China ( in Chinese ).
- Olin J S , Harbottle G and Sayre E V. 1978. Elemental compositions of Spanish and Spanish-colonial majolica ceramics in the identification of provenance [ A ]. Archaeological Chemistry II , Advances in Chemistry Series 17 [ C ]. Washington D. C. , American Chemical Society , 200 ~ 229 .
- Reedy C L. 1991. Petrographic analysis of casting core materials for provenance studies of copper alloy sculpture [ J ]. Archeomaterials , ( 5 ) : 121 ~ 163 .
- Tan Derui. 1986a. Study of materials and processing technology of the clay mould from Houma , Eastern Zhou Dynasty [ J ]. Archaeology , ( 4 ) : 355 ~ 363 ( in Chinese ).
- Tan Derui. 1986b. Study of processing technology of the clay mould on bronze vessels , Shang and Zhou Dynasties [ J ]. Studies in the History of Natural Sciences , 5 ( 4 ) : 346 ~ 360 ( in Chinese ).
- Tan Derui. 1999. Study of the casting technology of the clay mould in Chinese Bronze Age [ J ]. Acta Archaeologica Sinica , ( 2 ) : 211 ~ 249 ( in Chinese with English abstract ).
- Tan Derui , Huang Long , Wang Yongji , et al. 1993. Application of phytolith in clay moulds of ancient bronze vessels [ J ]. Archaeology , ( 5 ) : 469 ~ 474 ( in Chinese ).
- Wang Cailin , et al. 1997. Phytolith analysis and its application in archaeology [ J ]. Southeast Culture , ( 3 ) : 14 ~ 22 ( in Chinese ).
- Wang Gang. 1994. Dajing ancient copper ores site of Linxi County [ J ]. Culture Relics and Archaeology of Inner Mongolia , ( 1 ) : 45 ~ 50 ( in Chinese ).
- Wang Yongji , Lv Houyuan , Wang Guoan , et al. 2000. C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> vegetation and isotope analysis of phytolith from modern soil [ J ]. Science Bulletin , 45 ( 9 ) : 978 ~ 981 ( in Chinese with English abstract ).
- Wang Yuxin. 1981. Study of Bone Inscription since 1949 [ M ]. Beijing : China Social Sciences Press , 156 ~ 157 ( in Chinese ).
- Wen Qizhong , et al. 1989. Geochemistry of Loess in China [ M ]. Beijing : Science Press , 14 ~ 15 , 115 ~ 145 ( in Chinese ).
- Writing Group of Ancient China Metallurgy. 1978. Ancient China Metallurgy [ M ]. Beijing : Cultural Relics Publishing House , 35 ~ 36 ( in Chinese ).
- Wu Mingqing , Wen Qizhong , Pan Jingyu , et al. 1996. Study of major chemical composition in Malan Loess from the middle reaches of the Yellow River [ J ]. Progress in Natural Science-State Key Laboratory Communication , ( 1 ) : 80 ~ 85 ( in Chinese ).
- Yan Yun. 1973. Historical materials values of the offered inscriptions in Shang Dynasty [ J ]. Archaeology , ( 5 ) : 299 ( in Chinese ).
- Yang Guoyi. 2005. Solving copper source of ancient Chinese bronze vessels-review on 《Study on the copper from the south of the Yangtze River》 [ J ]. Journal of Anhui Normal University ( Hum. & Soc. Sci. ) , 33 ( 2 ) : 182 ~ 185 ( in Chinese ).
- Yang Lixin. 1991. The discovery and historical value of ancient copper ores in the southern Anhui [ J ]. Southeast Culture , ( 2 ) : 131 ~ 137 ( in Chinese ).
- Zhang Bangtong , Ling Hongfei , Chen Peirong , et al. 2003. Trace element geochemical comparison among multiple geological objects-problems and solution [ J ]. Geology- Geochemistry , 31 ( 4 ) : 102 ~ 106 ( in Chinese with English abstract ).
- Zhao Z J and Pearsall D M. 1998. Experiments for improving phytolith extraction from soils [ J ]. Journal of Archaeological Science , 25 ( 6 ) : 587 ~ 598 .
- Zhao Zhigen. 2002. Study on REE Geochemistry of Coal-bearing Formation [ M ]. Beijing : China Coal Industry Publishing House ( in Chinese ).
- Zhou Weirong , Dong Yawei , Wan Quanwen , et al. 2006. No lost wax casting technology in Chinese Bronze Age [ J ]. Jiangnan Archaeology , ( 2 ) : 80 ~ 85 ( in Chinese with English abstract ).

## 附中文参考文献

- 安徽省文物考古研究所. 1993. 安徽铜陵市古代铜矿遗址调查 [ J ]. 考古 , ( 6 ) : 507 ~ 517 .
- 华觉明 , 等. 1986. 中国冶铸史论集 [ M ]. 北京 : 文物出版社 , 71 ~

- 75.
- 华觉明. 1999. 中国古代金属技术铜和铁造就的文明[M]. 郑州:大象出版社, 46~48.
- 黄石市博物馆. 1999. 铜绿山古矿冶遗址[M]. 北京:文物出版社.
- 江西省文物考古研究所等主编. 1997. 铜岭古铜矿遗址发现与研究[M]. 南昌:江西科学技术出版社.
- 李士, 秦广雍. 1991. 现代实验技术在考古学中的应用[M]. 北京:科学出版社, 192~193.
- 李延祥. 1993. 中条山古铜遗址初步考察研究[J]. 文物季刊, (2): 64~78.
- 李延祥, 王兆文, 王连伟, 等. 2001. 大井古铜矿冶炼技术及产品特征初探[J]. 有色金属, 53(3): 92~96.
- 刘国胜. 2003. 湖北枣阳九连墩楚墓获重大发现[J]. 江汉考古, (2): 29~30.
- 刘莉, 陈星灿. 2000. 城夏商时期对自然资源的控制问题[J]. 东南文化, (3): 45~60.
- 刘诗中. 1991. 中国早期铜矿初步研究[A]. 中国考古学会主编. 中国考古学会第八次年会论文集[C]. 北京:文物出版社, 197~207.
- 刘诗中. 1997. 铜岭古铜矿性质探讨[J]. 华夏考古, (3): 61~67.
- 马承源. 1988. 中国青铜器[M]. 上海:上海古籍出版社, 510~515.
- 穆荣平. 1990. 皖南古铜矿遗址及其冶炼技术的初步研究[D]. 合肥:中国科学技术大学.
- 谭德睿. 1986a. 侯马东周陶范的材料及其处理技术的研究[J]. 考古, (4): 355~362.
- 谭德睿. 1986b. 商周青铜器陶范处理技术的研究[J]. 自然科学史研究, 5(4): 346~360.
- 谭德睿, 黄龙, 王永吉, 等. 1993. 植物硅酸体及其在古代青铜器陶范制造中的应用[J]. 考古, (5): 469~474.
- 谭德睿. 1999. 中国青铜时代陶范铸造技术研究[J]. 考古学报, (2): 211~249.
- 王宇信. 1981. 建国以来甲骨文研究[M]. 北京:中国社会科学出版社, 156~157.
- 王刚. 1994. 林西县大井古铜矿遗址[J]. 内蒙古文物考古, (1): 45~50.
- 王才林, 宇田津彻郎. 1997. 植物蛋白石分析法及其在考古学上的应用[J]. 东南文化, (3): 14~22.
- 王永吉, 吕厚远, 王国安, 等. 2000. C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>植物和现代土壤中硅酸体同位素分析[J]. 科学通报, 45(9): 978~981.
- 文启忠, 等. 1989. 中国黄土地球化学[M]. 北京:科学出版社, 14~15, 115~145.
- 吴明清, 文启忠, 潘景瑜, 等. 1996. 黄河中游地区马兰黄土主要化学成分的研究[J]. 自然科学进展——国家重点实验室通讯, (1): 80~85.
- 燕耘. 1973. 商代卜辞中的冶铸史料[J]. 考古, (5): 299.
- 杨国宜. 2005. 中国古代青铜铜源之谜的破解——《江南铜研究》介评[J]. 安徽师范大学学报(人文社会科学版), 33(2): 182~185.
- 杨立新. 1991. 皖南古代铜矿的发现及其历史价值[J]. 东南文化, (2): 131~137.
- 章邦桐, 凌洪飞, 陈培荣, 等. 2003. 多体系微量元素地球化学对比中存在的问题及解决途径[J]. 地质地球化学, 31(4): 102~106.
- 赵志根. 2002. 含煤岩系稀土元素地球化学研究[M]. 北京:煤炭工业出版社.
- 《中国古代冶金》编写组. 1978. 中国古代冶金[M]. 北京:文物出版社, 35~36.
- 周卫荣, 董亚巍, 万全文, 等. 2006. 中国青铜时代不存在失蜡法铸造工艺[J]. 江汉考古, (2): 80~85.