

陕西淳化县枣树沟脑遗址出土金器 成分与工艺分析*

先怡衡¹ 曹 昆¹ 陈洪海¹ 王 振¹ 钱耀鹏¹ 于 春¹ 张 瑜²

(1. 西北大学文化遗产学院; 2. 北京科技大学)

关键词: 西周, 枣树沟脑遗址, 金器, 工艺, 来源

摘要: 陕西省淳化县枣树沟脑遗址出土一批西周黄金制品, 为研究其成份特征和制作工艺, 利用超景深显微镜、金相显微镜对其中4件金器的表面和内部组织进行观察, 结果显示其有热锻及退火处理等工艺特点; 采用扫描电镜显微能谱仪、电子探针检测分析, 发现其为金银合金且存在铂族元素富集的现象, 进而推测其矿料来源可能与南秦岭黑色岩系中的金矿床具有一定联系。渭河流域的西周金器工艺和金矿料来源分析结果暗示, 该地区先民可能已掌握了黄金开采和器物制作技术。

KEYWORDS: Western Zhou, Zaoshugounao, Gold Wares, Manufacturing techniques, Provenance

ABSTRACT: This paper presents the analytical results of gold wares yielded from the Western Zhou site at Zaoshugounao, Chunhua county, Shaanxi. In order to understand the manufacturing techniques, a total of four gold wares were subjected to ultra-depth field microscopic and metallographic analyses. Results show that these objects were made by hot forging and subjected to annealing treatment. Through SEM-EDS and EMPA examination, it is found that these gold wares were made of gold and silver alloys. In addition, the results illustrate that there is an enrichment phenomenon of platinum group elements, suggesting that the ore resource was related to the gold deposit in the black argillaceous rock series from the south Qinling mountains. The manufacturing techniques and potential provenance of ore source together indicate that ancient communities in the Wei River valley might have been knowledgeable in gold mining and object manufacturing.

枣树沟脑遗址位于陕西淳化县润镇梁家村, 发现于2005年。通过发掘, 发现了大量的各时期文化遗存, 其中先周和西周时期文化遗存最为丰富^[1]。值得关注的是, 枣树沟脑遗址出土了一批西周时期的黄金制品, 而该遗址所处周原地区出土的西周金器为数不多, 金器工艺和金矿来源研究尚未开展。本文拟通过对4件枣树沟脑遗址出土的西周金器开展科技分析, 以期对渭河流域西周金器的工艺特点和矿料来源有所了解。

一、样品分析

(一) 金器样品

4件金器样品年代约在西周中晚期^[2], 包括金箔1件、包金蚌饰3件。金箔为残片, 有撕裂痕, 表面有明显的铁红色覆盖物。包金蚌饰中, 两件保存较好, 一件金饰的包金和蚌珠脱落, 且卷曲折叠成团(图一、表一)。

(二) 实验仪器

分别对4件样品进行超景深显微观察、金相

* 本文为国家自然科学基金项目“新疆东部公元前一千纪出土绿松石制品产源研究”(编号: 51704241)和教育部人文社科基金项目“河南卢氏拐峪绿松石采矿遗址调查研究”(编号: 17YJC780007)阶段性成果。



图一 枣树沟脑遗址出土金器样品

表一 样品信息表

序号	编号	名称	尺寸 (mm)			重量 (g)	备注
			长	宽	高/厚		
1	M39:139	金箔	61.94	21.62	0.08	1.14	残片
2	M39:202	包金蚌饰	12.25	10.14	6.96	1.21	
3	M39:203	包金蚌饰	13.85	10.04	7.12	1.35	
4	M39:204	包金蚌饰	15.26	5.58	/	0.09	金片脱落卷曲
		蚌珠	13.3	9.44	6.84	0.89	

显微镜观察、扫描电镜能谱分析及电子探针检测等实验。

(1) 超景深显微观察

使用日本浩视公司生产的KH-7700型超景深三维视频显微系统观察样品表面微观信息，放大倍数0~400倍。超景深显微镜可以观察样品微观形貌，了解样品表面特征。

(2) 扫描电子显微观察及能谱分析

利用ZEISSEVO18高分辨扫描电子显微镜观察样品的微观形貌，并配备BRUKRX FlashDetector5010型X射线能谱仪进行微区成分分析，进一步确定样品成分构成。

(3) 电子探针

利用核工业北京地质研究院的JXA860/e XL 电子探针分析仪，对样品元素含量进行测定，加速电压：20kv；束流：5×10⁻⁹A；出射角：40°。

(4) 金相显微观察

为了进一步探讨金箔的制作工艺，使用ZEISS Axio Scope A1型金相显微镜对金箔样品进行了有损分析。仪器参数：ICCS光学系统；物镜5×、10×、20×、50×、100×；目镜10×；反射光—明场观察。在金箔残端剪下3mm²左右

的样品，用环氧树脂调和固化剂对样品进行镶嵌固定，按顺序使用1500、2000、2500和4000目砂纸进行打磨。打磨完成后，使用转速为650r/s的金相抛光机在抛光布上进行抛光，使用金刚砂研磨膏尺寸为0.5 μm。最后用新配制的王水溶液（浓盐酸：浓硝酸体积比=3：1）对样品表面进行侵蚀，再用金相显微镜观察侵蚀后样品的形貌特征。

(三) 分析结果

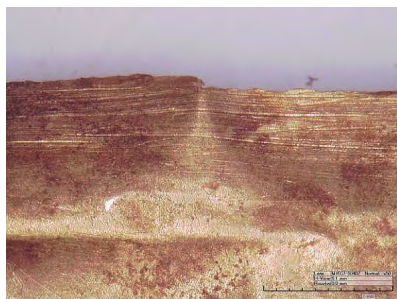
(1) 文物表面信息

4件金器的超景深观察结果如图二~四所示。通过超景深显微观察发现金箔正面上下边均有划痕，划痕均匀且方向一致，背面则没有观察到类似划痕。样品表面可以观察到有红色锈蚀状物质和乳白色钙质状物质。

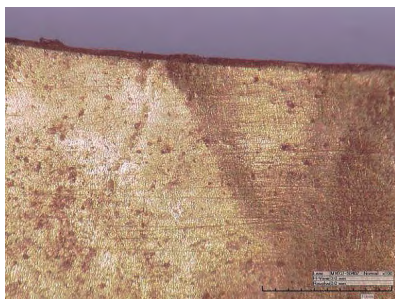
(2) 成分分析微观形貌及能谱分析

扫描电镜及能谱图如图五、六所示，微区成分见表二。扫描电子显微观察显示，样品表面有明显砂眼孔洞，且四周平滑。能谱微区成分分析显示样品主要材质为Au和Ag，还含有Rh和Si。另外，在包金蚌饰（M39:202）检测出有Pt存在。

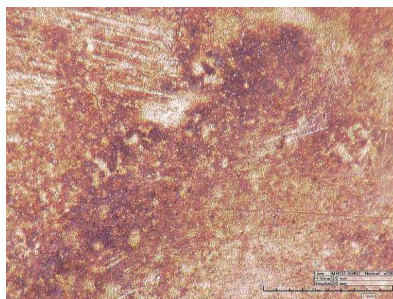
(3) 电子探针



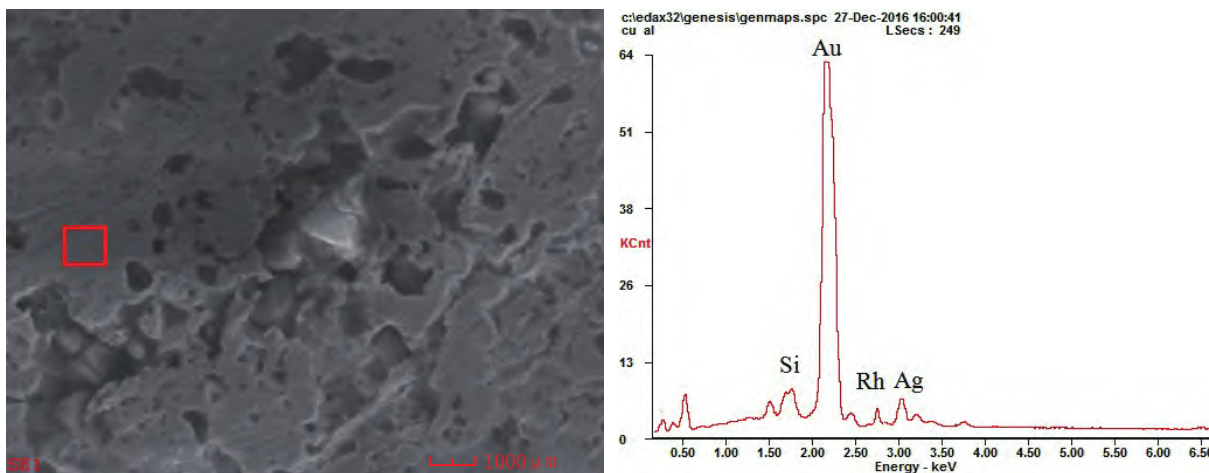
图二 金箔正面长边边缘划痕



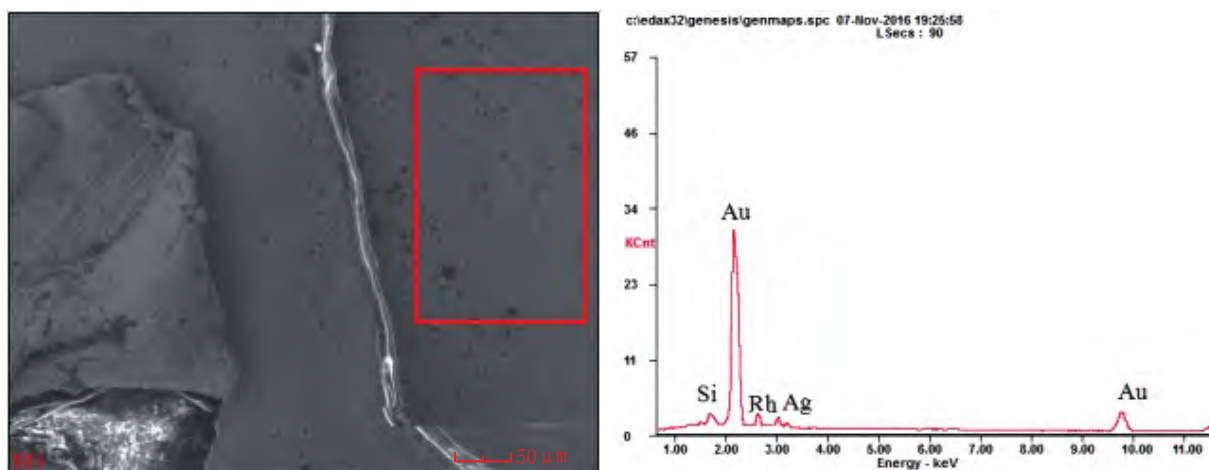
图三 金箔正面短边划痕



图四 金箔表面铁红色物质



图五 金箔表面形貌及能谱图



图六 包金蚌饰 M39:202 表面形貌及能谱图

利用电子探针对金器进行成分测定，以便与扫描电镜能谱分析的结果相互验证，4件金器的元素含量如表三所示。根据电子探针分析结果可以看出，样品Au含量为74~77%，Ag含量为13~18%，Cu含量极少，另外还含有少量的Ca以及微量的Fe。比较特殊的是，4件样品中有3件检测出还含有1%左右的Rh，两件检测出有微量的Ru。

(4) 金相分析

4件金器的金相组织检测结果如图七~九所示。侵蚀前金相照片显示，样品中有黑色夹杂物。由于金极难抛光和腐蚀，经过多次反复的打磨—抛光—侵蚀过程后才观察到试样局部的金相组织。图八中金色部分为显露出金相组织的部位，黑色部分应为侵蚀失败的部位。由图九可看出明显的孪晶、等轴晶组织，晶粒较

表二 样品能谱微区成分分析 (Wt%)

编号	名称	Au	Ag	Rh	Cu	Pt	Si
M39:139	金箔	79.56	15.82	0.36	0.07	—	1.51
M39:202	包金蚌饰	78.82	16.67	1.01	0.11	1.09	0.44
M39:203	包金蚌饰	80.12	15.69	0.91	0.04	—	1.02
M39:204	包金蚌饰	78.06	16.31	0.88	0.04	—	0.99

大，为1~2级，晶界平直，还能观察到一系列精细的线状组织。

二、讨论

(一) 金器的加工工艺

表三 样品元素含量

编号	名称	元素平均质量分数 (Wt%)									金属材质
		Au	Ag	Cu	Ca	Fe	Rh	Pt	Ru	Si	
M39:139	金箔	74.2268	14.9241	2.0363	2.0426	2.2750	—	—	—	3.6036	Au-Ag
M39:202	包金蚌饰	75.0030	14.0018	2.0053	3.5215	1.4651	1.7120	1.3180	—	—	Au-Ag (Rh)
M39:203	包金蚌饰	75.1467	18.6030	0.7420	0.0315	1.8642	0.9225	—	0.0062	1.5925	Au-Ag (Rh)
M39:204	包金蚌饰	77.8391	15.1323	0.0003	0.0041	3.8318	1.1132	—	0.0120	0.8132	Au-Ag (Rh)

超景深显微镜观察到,在金箔上下边缘存在均匀划痕,而中间区域和反面均没有类似划痕,推测这应该不是打磨抛光留下的痕迹,而是后来用金箔装饰其他器物时产生的压划痕迹。3个包金蚌饰中,金片上皆无有机质残留物,也无任何划痕,说明制作时应当是采用了包金而不是贴金工艺,即将金片制好后直接包扣在被装饰物表面,边缘部分再经过挤压捶打或是使用铆钉固定,使金片不至于脱落。

扫描电子显微镜下观察到金箔和包金蚌饰表面有许多砂眼孔洞,且四周平滑,应该是在锤揲过程中形成的,说明在制作过程中可能使用了锤锻工艺。扫描电镜还观察到金属基体内部存在很多SiO₂颗粒物,这可能与矿料重选程度有关,但还不能确定制作原料是否为砂金。

根据金相显微镜观察到的金相组织,可以看出金器中存在明显的孪晶和等轴晶组织,且晶粒较大,为1~2级,晶界平直,还能看到一系列精细的线状组织,推断金箔的制作工艺应该是热锻或冷锻后进行了退火处理。

(二) 金器的成分特征和矿源推测

通过分析4件金器的主量与微量元素特征,

再与周边区域金矿的产源特征相比较,尝试判定金器矿料产源。

(1) 金器的主量与痕量元素特征

电子探针分析结果表明,4件样品均为Au-Ag合金,且Au、Ag元素分布较均匀,金箔和包金蚌饰的Au、Ag含量基本接近,Au含量为74~77%,Ag含量为14~18%,银含量颇高,反映出黄金制品的纯度不高。此外这4件金器的Au、Ag含量比较稳定,变化幅度较小,而铜的含量基本处于0~2%之间,初步推断金箔残片和包金蚌饰所用原料可能来自于银金矿,也存在未经提纯的自然金的可能,所以矿料很可能保留着原矿的基本信息。样品还含有少量Fe和Ca,应为矿料中杂质。

值得注意的是,电子探针结果显示4件样品中有3件含有0.9~1.7%左右的Rh,能谱微区分析也显示出样品中有Rh元素的存在。Rh属于铂族元素(PGE),在地壳中含量极少,一般以痕量或超痕量存在于地质体中,在我国主要以伴生方式存在^[3]。

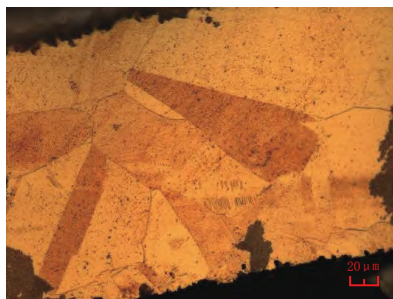
目前,市场上流行的K金饰品和铂金饰品绝大部分都有Rh覆盖层,其目的是为了增加饰



图七 金箔剖面侵蚀前



图八 金箔剖面侵蚀后(50倍)



图九 金箔剖面侵蚀后(500倍)

表四 秦岭地区几个金矿床的矿物情况

矿床	地区	主要载金矿物	主要含金矿物	矿化地层Rh含量 (Wt%)
黄龙金矿	汉阴县	黄铁矿 磁黄铁矿	自然金 银金矿	0.35
太白金矿	太白县	黄铁矿 铁白云石	自然金	0.11
八卦庙金矿	凤县	黄铁矿 磁黄铁矿	自然金	0.28~0.62

品的光泽度、耐磨性、耐腐蚀性和抗氧化性。而我国在解放前没有任何关于PGE资源生产、加工、应用等方面的相关记载^[4]，因此样品中存在的Rh可能是在金矿的伴生矿物中富集。另外，电子探针与能谱微区成分分析在包金蚌饰 (M39:202) 中均检测出了Pt，电子探针还在包金蚌饰 (M39:203与M39:204) 中检测出了Ru。

Ru与Pt、Rh一样，同属于PGE，这进一步说明样品中可能有PGE的富集。PGE和金均属于贵金属元素，它们在元素周期表上的位置比较靠近，具有类似的外层电子结构，因此在各种地质环境中具有相似的地球化学行为、分布和分配特征^[5]，这也能够说明金制品中Ru、Pt、Rh存在的合理性。

PGE在地壳中的含量很低，它们的富集与地壳活动有十分密切的关系。目前发现的PGE矿床主要有斑岩型铂族元素矿床、铜镍硫化物—铂族元素矿床、铬铁矿型铂族元素矿床、钒钛磁铁矿型铂族元素矿床、斑岩型铜矿床、热液型铜矿床和热液型金矿床。在国内主要是黑色岩系金矿床中会发生PGE的富集，而一些典型的绿岩型金矿中的PGE含量很少，小秦岭祁雨沟金矿、内蒙大青山地区金矿等也未见高PGE含量的报告。在查阅我国金矿的相关地球化学信息后发现南秦岭黑色岩系中存在有PGE富集的若干处金矿，分别为：汉阴县黄龙金矿^[6]、太白县太白金矿^[7]以及凤县八卦庙金矿^[8]，这些金矿的相关数据，整理如表四所示。

从表中可以看出，秦岭地区确实有多处金矿富集PGE，且各矿床矿化地层中Rh含量均不到1%，但是在黄龙金矿首次发现了国内矿床中有自然Pt的存在。自然Pt是常含有Fe、Ir、Pd、Rh等

杂质的铂族矿物，在Au的选矿和冶炼过程中Pt会与这些元素同时富集，这似乎就可以解释样品中Rh含量较高的原因。当然，自然Pt也有以砂矿形式存在的，对砂矿的简单重选也可以得到铂族金属的精矿，但产量极少，且当时的人还没有认识铂族金属，也就不存在人为选取铂族金属精矿的可能，铂族元素PGE当是无意识使用附近共生矿、伴生矿共熔还原出现在金器中。

(2) 金器的矿源推测

铂族矿物主要以自然Pt和Pt-Fe-Cu的金属固溶体为主，并且最常见的是Fe和Cu含量很低的自然Pt^[9]。在样品的元素分析中只有一个样品发现有Pt存在，同时4件样品中Cu和Fe的含量极低，表明样品中的Pt原本在矿物中应该是以自然Pt的形式存在的。在黄龙金矿中，发现了自然Pt的存在，这是国内首次发现自然Pt，它们有的与黄铁矿连生，有的存在于黄铁矿大的裂隙中，而黄铁矿又是黄龙金矿的主要载金矿物，这说明样品的矿料来源和陕西汉阴的黄龙金矿可能具有一定的联系。

4件样品中有两件存在Ru异常的现象，而黄龙金矿也存在富Ru的特征。另外，样品中Ag含量在14~18%，表明样品所用原料应该是银金矿（金矿石含银量为15~50%），当然也不排除使用未经提纯的自然金的可能。在上述的几个金矿中，只有黄龙金矿的主要含金矿物既有自然金也有银金矿，其他几个金矿要么银金矿极少，要么没有银金矿，由此来看，样品的矿料极可能与秦岭地区的陕西汉阴黄龙金矿存在某种相关性。

秦岭在中华文明起源过程中扮演着非常重要的角色。从地理位置角度看，我国中原文明的重要中心——关中平原和伊洛盆地均与秦岭相毗邻，便于当地先民就近到达，是探查珍稀矿产的便捷之地。从资源角度而言，秦岭有着丰富的矿产资源。秦巴山区矿产资源丰富且含量高，主要矿产有金、银、铜矿等。商周时期以青铜器为国

之重器,铸造青铜器需要大量的铜矿,秦岭地区则成为先民找寻矿藏的理想之地。

事实上,先民对秦岭地区的矿产资源利用是有诸多考古学证据的。商洛东龙山遗址出土有二里头时期的铜矿石^[10];洛南新石器晚期到春秋时期的辣子崖河口遗址则是先民开采绿松石的矿业遗址^[11];柞水穆家庄铜厂冶炼遗址发现的高放射性成因铅的铜矿石和冶炼渣^[12],与我国商末周初铅同位素异常的青铜器可能存在某种联系;还有旬阳宋家沟朱砂古矿、灵宝小秦岭、鑫马金矿都有早期开采的迹象^[13]。这些考古学证据均能显示秦岭地区是我国早期重要的珍稀矿产资源来源地之一。

那么枣树沟脑遗址出土的这些金器的矿料是当时人为寻找还是无意发现得来?根据史料得知,战国时期人们才对金银矿物有了具体的认识。《管子·地数篇》记载:“上有丹砂者,下有黄金;上有慈石者,下有铜金;上有陵石者,下有铅、锡、赤铜;上有赭者,下有铁。此山之见荣也。”^[14]说明当时人们已经掌握了一定的找矿方法和技术,那么在没有史料明确记载的几百年前的西周,我国的先民是否已经能够人为自主寻找金矿,这还需要更多深入研究。

三、结论

对陕西淳化县枣树沟脑遗址出土的西周时期的1件金箔残片和3个包金蚌饰的金相观察和成分分析表明,这4件金器均为Au-Ag合金,Au含量为74~77%,Ag含量为14~18%,原料可能是未经提纯的自然金或银金矿。金箔用来装饰其他器物,制作过程中采用了热锻后退火处理的加工工艺。包金蚌饰上金片系采用包金工艺包裹在蚌珠表面。4件金器样品中的Pt在矿物中以自然Pt的形式存在,PGE在金器中的富集以及所含铂族元素的特征与秦岭地区黄金矿特点有较高的相似性,尤其是与汉阴黄龙金矿的关联性是今后研究的一个重点问题。

- [1] a. 王振,钱耀鹏,刘瑞俊. 陕西淳化枣树沟脑遗址2007年发掘简报[J]. 文物,2013(2):55-66. b. 西北大学文化遗产与考古学研究中心,等. 淳化县新石器至西周时期考古调查[C]//西部考古(第2辑). 西安:三秦出版社,2007. c. 王振,陈洪海. 陕西淳化枣树沟脑遗址2008年度发掘的主要收获[J]. 西北大学学报(哲学社会科学版),2010(6):32-36.
- [2] 杨曾欣,周鹏程. 陕西淳化枣树沟脑遗址出土金属器科学分析[J]. 西安文理学院学报(社会科学版),2017(1):65-70.
- [3] 龙建,王丽敏,黄佩英. X射线荧光光谱法测试金铂饰品中铼覆盖层厚度及主体元素[J]. 黄金,2015(9):83-85.
- [4] a. 张生,李纯锦. PGE和金的热液共生富集机制初探[J]. 贵金属地质,1995(2):86-90. b. Wilhelm, H.J., Zhang, H., Chen, F.L., et al. Geochemical exploration for platinum-group elements in the Bushveld Complex[J]. South Africa, Mineralium Deposita, 1997(4): 349-361. c. Lorand, J.P., Alard, O.. Platinum-group element abundances in the upper mantle: New constraints from in situ and whole-rock analyses of Massif Central xenoliths (France) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001(16):2789-2806. d. Lorand, J.-P., Schmidt, G., Palme, H., et al.. Highly siderophile element geochemistry of the Earth's mantle: new data for the Lanzo Italy and Ronda Spain orogenic peridotite bodies[J]. Lithos, 2000(53):149-154. e. 储雪蕾,孙敏,周美夫. 化学地球动力学中的铂族元素地球化学[J]. 岩石学报,2001(1):112-122.
- [5] 白龙安. 陕西省汉阴县黄龙金矿床地质特征及找矿标志[J]. 地质找矿论丛,2005(S1):24-27.
- [6] 同[5].
- [7] 谢玉玲,徐九华,钱大益. 太白金矿载金矿物标形特征[J]. 北京科技大学学报,1997(3):223-227.
- [8] 邱士东. 黄龙金矿铂族元素赋存状态及与南秦岭金矿综合对比研究[D]. 北京:北京科技大学,2008.
- [9] 同[3].
- [10] 北京科技大学冶金与材料史研究所. 陕西洛南河口绿松石矿遗址调查报告[J]. 考古与文物,2016(3).
- [11] 先怡衡. 陕西洛南辣子崖采矿遗址及周边绿松石产源特征研究[D]. 北京:北京科技大学,2016:33.
- [12] 朱华平,李虹,张汉成,张德全. 陕西柞山地区穆家庄铜矿铅同位素地球化学与成矿物质来源[J]. 中国地质,2005(4).
- [13] 2015年北京科技大学在灵宝小秦岭鑫马金矿发现早期先秦时期采矿石器,反映出该地可能存在早期采矿活动。
- [14] 颜昌峣. 管子校释[M]. 长沙:长沙岳麓书社,1996:577.

(责任编辑 田有前)