

文章编号:1005-1538(2024)05-0034-13
DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.20221102732

夏商青铜器铜料资源产地变迁初探 ——基于微量元素统计分析

杨冬宜¹, 吴晓桐²

(1. 中国科学技术大学科技考古实验室, 安徽合肥 230026; 2. 中国人民大学历史学院, 北京 100872)

摘要: 夏商青铜器金属矿料来源一直都是学界关注的焦点。前人研究基本厘清了夏商周三代青铜器的铅同位素变化规律,但是加铅工艺的普遍应用导致铅同位素数据主要指征了铅料来源,铜料产地及变迁仍然扑朔迷离。本研究搜集了目前已公布的夏商青铜器的微量元素数据,对微量元素数据进行多元统计分析,发现二里头与郑州二里岗期出土铜器的微量元素数据存在相似性,呈现出与铅料相似的变化规律,说明夏与商的铜、铅原料具有传承性。二里岗上、下层青铜器的微量元素未发生明显变化,即该时期铜料来源未发生转变,而铅料从低比值铅转变成高放射性成因铅。郑州二里岗期与盘龙城青铜器微量元素有很多共性,两地之间应该存在铜料的流通。郑州二里岗期铜器与小胡村、殷墟、三星堆等晚商遗址的微量元素差异较大,与高放射性成因铅表现出来的铅料延续性不同,表明商代早晚期铜料产地发生了重大变迁。殷墟时期中原地区不同遗址出土的青铜器的微量元素数据存在相似性,说明殷墟时期各地之间不仅存在着高放铅铅料的共享,还有部分铜料在各地间流通。但山东、陕北和成都平原的遗址可能使用了不同的铜料。二里头至二里岗期铜料的延续、二里岗至殷墟时期铜料产地的转变与中条山铜矿开采和废弃的时间较为吻合,从侧面说明二里头至二里岗时期铜料主要产自中条山铜矿。殷墟时期的铜料转变可能与铜岭、铜绿山等长江中下游地区铜矿的大规模开采有关。

关键词: 青铜器;铜料产地;微量元素法;多元统计分析

中图分类号: K876.41 **文献标识码:** A

0 引言

夏商青铜器出土的范围十分广泛,且许多青铜器的出土地点并非金属矿产资源的富集地,因此,探讨夏商青铜器的矿料来源和流通问题一直都是学界关注的焦点^[1]。铅同位素方法被引入到中国考古领域后,金正耀先生基本厘清了夏商周三代青铜器的铅同位素变化规律^[2],但是已做分析的夏商青铜器多数为铅青铜或铅锡青铜,加铅工艺的普遍应用导致铅同位素数据主要指征了铅料来源,铜料产地及变迁仍然扑朔迷离。另外,目前的研究表明,铜同位素在矿床内部的分馏大于不同矿床之间的差异,更适于区分不同类型的铜矿石^[3-4],而难以在铜料示踪中发挥有效作用。为解决这个问题,通常使用

微量元素法来进行青铜器铜料的示踪,前人也已通过实验验证了其可行性^[5-7],不同成矿带的铜块和铜锭的微量元素差异显著,同一成矿带的冶炼产品微量元素特征较为接近。以此为前提,笔者可以筛选并探讨青铜器的微量元素,将其应用于铜料产地的示踪研究。

微量元素示踪法,就是使用青铜器中含量低于1%或0.1%的元素来探讨矿料来源的方法,主要应用于青铜器的铜料示踪研究。微量元素法研究铜料来源主要存在两个局限:首先,青铜器所携带的微量元素可能受到锡、铅等微量元素的干扰;其次,从铜矿石到青铜成品,微量元素有一个复杂的重组过程,故青铜器的微量元素含量是极其不稳定的,很难将器物的数据直接与铜矿石对应进行溯源。尽管微量

收稿日期:2022-11-09;修回日期:2023-05-19

基金项目:国家重点研发计划(2020YFC1521606),山东省自然科学基金(ZR2020QD043),教育部环境与社会考古国际合作联合实验室开放课题基金(JoInRLESA202203)资助

作者简介:杨冬宜(1999—),女,中国科学技术大学科技史与科技考古系在读硕士研究生,研究方向为冶金考古,E-mail: yangdongyi@mail.ustc.edu.cn

通信作者:吴晓桐(1990—),男,中国人民大学历史学院讲师,E-mail: wuxiaotong2022@ruc.edu.cn

元素示踪法存在合金物料微量元素干扰等问题,但主要还是反映了青铜器中铜料的产地信息。牛津大学 Flame 研究小组开发了牛津体系,对中国青铜器的微量元素进行分组,讨论其矿料的共性与差异,取得了一系列成果^[8-9]。但是,微量元素分组法不可避免地会忽视一些异常值。虽然目前已经积累了一定规模的夏商青铜器的微量元素数据,但仍局限于个别遗址的研究,缺乏对夏商青铜器所用铜料的整体考察和研究。本研究希望通过全面、系统地统计分析夏商青铜器微量元素,揭示夏商铜料的产地变迁规律。

1 各地的铜生产和金属探源

青铜生产是一项大规模的活动,从原料的采冶、

金属锭的运输、产品生产到成品的消费,体现的是国家在资源获取、分配、供给和生产的能力,青铜制造业的发展在一定程度上反映了中国早期国家资源战略的发展和转变(图1)。刘莉等^[10]认为,在中国早期国家发展阶段,政治中心掠夺重要自然资源战略的改变,会影响地域聚落形态、人口兴衰、手工业生产等。近年来,考古学家在夏商王朝腹心地带展开发掘与调查工作,尝试寻找可能存在的铜矿来源,在晋南地区发现了许多夏至早商时期的矿冶证据。邻近夏商王朝腹地的中条山,蕴藏着丰富的铜矿资源,也是最邻近河洛地区的铜矿产地,长期以来被认为是最有可能的夏商青铜器的铜料产地,不少学者围绕此展开研究,试图解释夏商时期晋南地区的冶金技术面貌及其与夏商王朝崛起的关系。

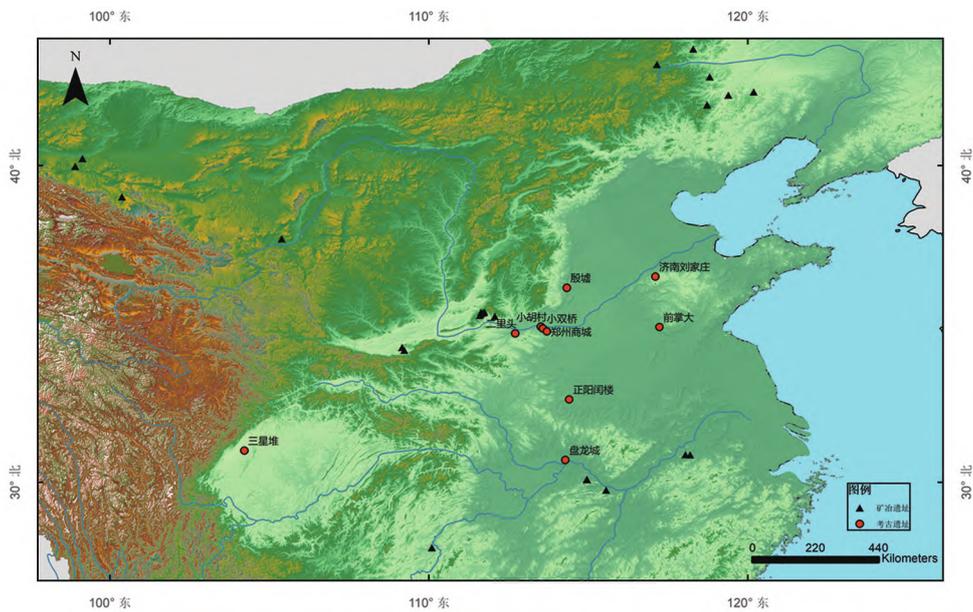


图1 夏商周时期中国主要矿冶遗址分布示意图(地图使用 Arcgis 软件绘制)

Fig. 1 Distribution of the main mining and metallurgical sites in China during the Xia, Shang and Zhou Dynasties

夏至早商时期,晋南地区的采冶活动活跃。中国国家博物馆在中条山腹地开展了多次考古调查,发现闻喜千斤耙遗址在龙山时期可能存在采矿活动,二里头至二里岗时期是采矿的兴盛期,此后停滞^[11]。东下冯遗址发现二里头至二里岗时期的冶铜遗存,且东下冯三期的合金技术与二里头遗址相似^[12]。崔春鹏等^[13]对运城盆地东部的西吴壁遗址的冶铜遗物进行检测,发现二里头文化时期的富锰矿石和砷钴矿石,这些冶铜原料很可能来自中条山。近期,戴向明^[14]提出,中条山铜矿是夏和早商王朝重要的铜料来源地,古城南关和东下冯很有可能是夏商王朝控制、开发和输送晋南铜、盐等重要战略资

源的据点。这些遗址分布在发源于中条山的亳清河、涑水河岸,拥有天然的原料运输通道,铜矿石可沿河运输到中条山北麓和垣曲小盆地的冶金遗址,冶炼的产品可继续沿河运输到伊洛盆地,而垣曲商城是这条路线上的重要据点。

至晚商时期,晋南地区遗址规模、数量不断缩减,冶炼遗址在二里岗期后基本废弃,商王朝的政治、经济活动以安阳一带为主,同时,长江中游、山东地区遗址的数量显著增长。有不少学者对这一现象作出解释,刘莉等^[15]认为,商王朝为了攫取盐、铜资源而占领晋南地区,后该地表面的氧化铜矿开采殆尽,而此时未具备冶炼硫化铜的技术,故在殷墟时期

转而寻找他地的铜矿资源。而另一种观点认为,商王朝和西北族群的战争使得晋南地区的聚落失陷,不再适合稳定性居住,故而移民他地^[16-17]。长江中下游地区是中国储藏铜矿最丰富的地区,且铜矿埋藏较浅,很可能是殷墟时期商王朝铜料的重要来源。江西瑞昌铜岭揭露出早至二里岗时期的采、冶铜矿证据,铜矿的开采延续到东周时期^[18-19]。安徽师姑墩遗址发现的冶铸遗存证明了皖南青铜冶铸时间可早到二里头文化时期^[20]。湖北大冶铜绿山可能在殷墟时期就有开采活动,铜矿周边地区发掘出二里岗时期的冶炼遗址,表明该地铜矿的开采时间可能更早^[21]。二里头至二里岗期中条山的采、冶活动持续,二里岗上层时期中条山周边的矿冶遗址废弃,商文化的中心开始转移,同时商文化向东、向南扩张,这似乎并不是巧合,可能从侧面说明二里头至二里岗时期铜料主要产自中条山铜矿,而殷墟时期的铜料转变可能与铜岭、铜绿山等长江中下游地区铜矿的大规模开采有关。但这一推论仍需要微量元素的支持。

本工作搜集了目前已发表的夏商青铜器的微量元素数据,通过多元统计分析方法,比较不同区域、不同时期的青铜器微量元素数据,从时间上、空间上对夏商青铜器的铜料的产地变迁进行讨论,同时结合各地出土的铜锭、铜块的微量元素数据,探讨商代青铜器可能的铜料来源。

2 方法

目前已发表的夏商青铜器的大多数微量元素数据是使用了电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES/OES)进行测量,个别遗址数据由电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、中子活化法(INAA)测定。尽管测定这些数据使用的方法不同, Lyubomirova 等^[22]通过实验验证,说明这三种分析技术的结果在统计上具有可比性,这使得本研究成为可能。赵春燕^[23]、金锐^[24]、田建花^[25]分别进行了殷墟青铜器的测试,虽然所测样品的年代、器类略有差异,但总体微量元素具有一致性。马江波^[26]、黎海超^[27]分别开展了三星堆一、二号坑出土铜器的微量元素分析,所得的数据具有较为相似的微量元素分布规律,一定程度上说明所测数据的准确性和该时期铜料的稳定使用。笔者对前人所测试的微量元素进行整理,利用以主成分分析为主的统计方法进行分析,所有图形均使用 Origin 2022b 绘制。在利用微量元素进行青铜矿料示踪的研究中,微量元素的选择十分

重要,在理想情况下,应优先选择 Au, Ag, Se, Te, As, Sb, Bi 等亲铜元素,以及 Co, Ni 等既亲铜又亲铁的元素,还有特殊矿床携带的 Mo, Zn 元素,同时排除可能存在的 Fe, Sn, Pb 带来的助溶剂或其他合金元素的干扰。遗憾的是,由于前人所做工作的目的与条件不同,所测试的微量元素种类、数量相异,只能利用有限的元素进行分析,而不是使用完全一致的标准进行选择。前人所分析数据存在个别异常值,为了排除这些异常值,分别对每个遗址数据进行 PCA 图绘制,排除那些落在 95% 置信椭圆之外的数据。尽可能多地选择可用的元素变量,使得每个变量对分析结果的贡献减小,尽管这样的元素选择方式可能会导致主成分分析结果的贡献率不高,但是综合多元素组合的结果,可以较好地反映铜料的特征。下文中,PCA 图的橙黄色轴为载荷图坐标轴,黑色轴为得分图坐标轴。

3 结果和讨论

3.1 各遗址出土青铜器的对比研究

3.1.1 郑州二里岗期铜器与二里头铜器的微量元素比较 金正耀先生使用 ICP-AES 方法测定了二里头第二至第四期 13 件器物的微量元素^[28],器物包括锥、斿、环首刀、熔渣等,材质包括了锡青铜、红铜、砷铜、铅锡青铜等多种合金。笔者将这 13 件器物与郑州二里岗器青铜容器^[29]进行对比,比较的元素包括 Co、Ni、As、Bi、Ag、Sb、Zn,发现两组数据都呈现出 Ag、As、Bi 高,Fe、Ni、Co 低的特征,田建花认为这是使用了自然铜、黝铜等高品位的矿石所导致的。通过主成分分析,发现二里头与郑州二里岗期铜器的微量元素重叠在一起(图 2a),可能是使用了相似的铜料所致。这一点与铅同位素反映的铅料的规律相似,金正耀先生测定了 62 件二里头遗址出土铜器的铅同位素,发现二里头四期所用的普通铅铅料在二里岗下层期持续使用^[28-29]。铅、铜料同时都表现出的夏商矿料的延续性规律,说明二里头和二里岗铜器存在相近或相同的矿料产地。二里岗上、下层的铜料微量元素呈现出较为一致的规律(图 2b),除了个别异常值,数据总体呈现出 Co、Zn、Sb、Fe 低, Ni、As、Ag、Bi 高的规律,说明二里岗上、下层的铜料来源并未发生明显变化。但是铅同位素分析显示普通铅铅料在二里岗上层迅速减少,高放射成因铅铅料成为主导,铅料产地发生了转变^[2]。微量元素和铅同位素分别反映了夏至早商时期的铜料和铅料的产地变化规律,也暗示铜料和铅料并非同源。

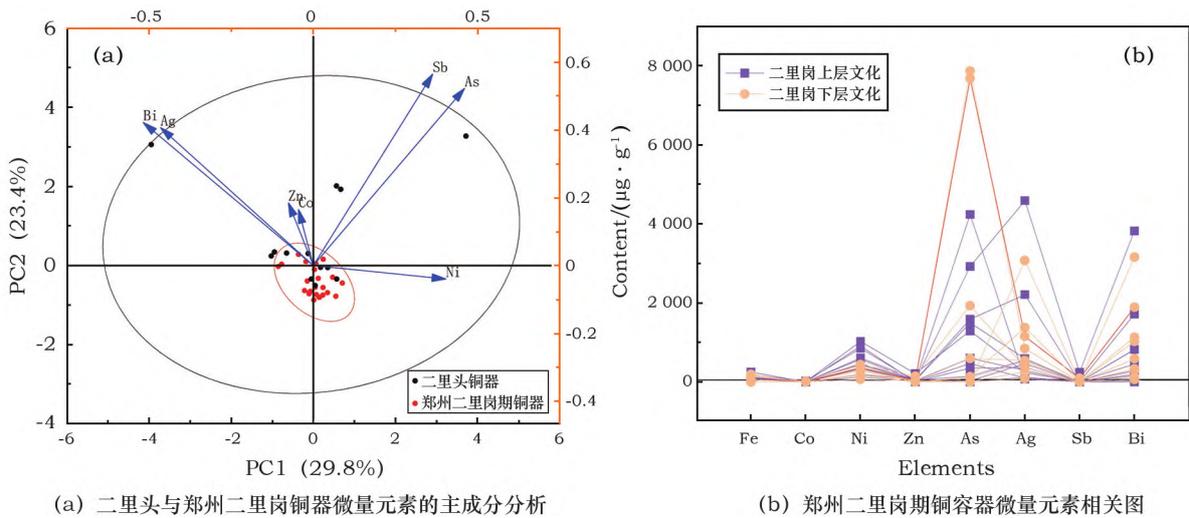


图 2 二里头与郑州二里岗期铜器的微量元素数据图

Fig. 2 Trace element data diagrams of Erlitou bronzes and Zhengzhou Erligang bronzes

3.1.2 郑州二里岗期铜器与盘龙城铜器的微量元素比较 41 件盘龙城遗址的商代前期青铜器的微量元素数据由 INAA 方法测定,研究发现盘龙城大部分样品的微量元素组成较为一致,应是同源^[30]。通过分析,发现盘龙城微量元素也存在 Ni、Ag、As 高,Fe、Ni、Co、Sb 低的特征,对比郑州二里岗期铜器与盘龙城铜器,发现两者的微量元素分布不同,但也存在共性(图 3),虽然比例不高,但至少表明早商时期,两地之间存在铜料的共享或流通,盘龙城和郑州商城二里岗期青铜器的铅同位素组成也基本一致。

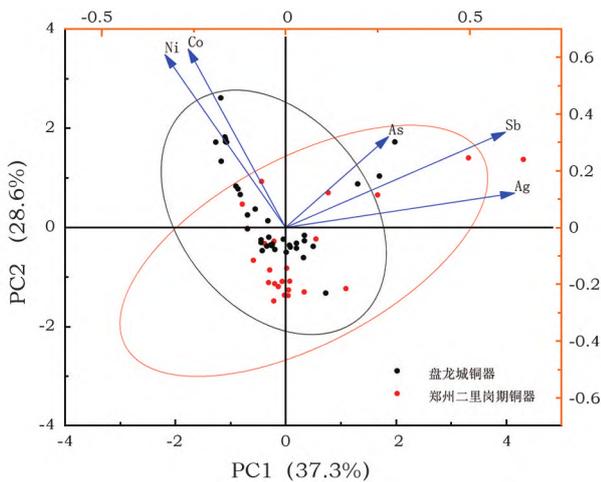


图 3 郑州二里岗与盘龙城铜器微量元素的主成分分析
Fig. 3 Principal component analysis of trace elements of Zhengzhou Erligang bronzes and Panlongcheng bronzes

3.1.3 早商与中晚商青铜器微量元素的比较 为了进一步讨论早晚商青铜器的铜料产地变迁,本研究将早商青铜器的微量元素与小双桥^[31]、小胡村^[32]、

安阳殷墟^[23-25]、三星堆^[26-27]、济南刘家庄^[33]、滕州前掌大墓地^[34]、陕北地区^[35]等中晚商时期遗址青铜器进行了对比(图 4)。研究发现,郑州二里岗期铜器与小胡村、殷墟、三星堆、刘家庄等晚商铜器的微量元素特征明显不同,二里岗铜器的 Ni、As、Ag、Bi 要高于安阳殷墟,即使是与同处郑州地区的小双桥铜器相比,微量元素的差异仍然显著,特别体现在 Co 和 Bi 元素上。总体而言,夏至早商的铜器的 Ni 含量明显要高于晚期铜器(图 5)(夏至早商数据包括二里头铜器、郑州二里岗期铜器、盘龙城铜器;晚商数据包括安阳殷墟铜器、小胡村铜器、正阳闰楼铜器、济南刘家庄晚商铜器、前掌大晚商铜器)。比较商文化区域之外的陕北和三星堆晚商青铜器,差异更加明显,元素的分布模式基本不同。到中晚商时期,尽管铅同位素显示高放铅铅料仍在延续使用,但商王朝所使用的铜料已发生改变。

3.1.4 中晚商青铜器微量元素比较 将安阳殷墟青铜器与各地所出的中晚商青铜器的微量元素进行对比,发现郑州小双桥的 Co、Ni、Bi 明显高于安阳殷墟青铜器(图 6b),又不同于郑州二里岗期铜器,这可能说明早、中、商的铜料来源皆有变化,但由于中商时期数据量过少,难以进一步验证。

正阳闰楼、荥阳小胡村都处于中原地区,微量元素数据与殷墟较为接近(图 6c~6d),应当使用了相近的铜料。在山东南部,前掌大一期(商代晚期)青铜器与安阳殷墟青铜器的微量元素分布模式不同,前掌大晚商青铜器的 As 和 Sb 含量明显高于安阳殷墟青铜器(图 6f),而鲁北济南刘家庄青铜器的微量

元素特征也明显与安阳殷墟不同(图 6e),前掌大和
济南刘家庄晚商青铜器的微量元素又有着共同之处

(图 6g),说明有一批不同于中原地区的铜料在山东
地区流通。

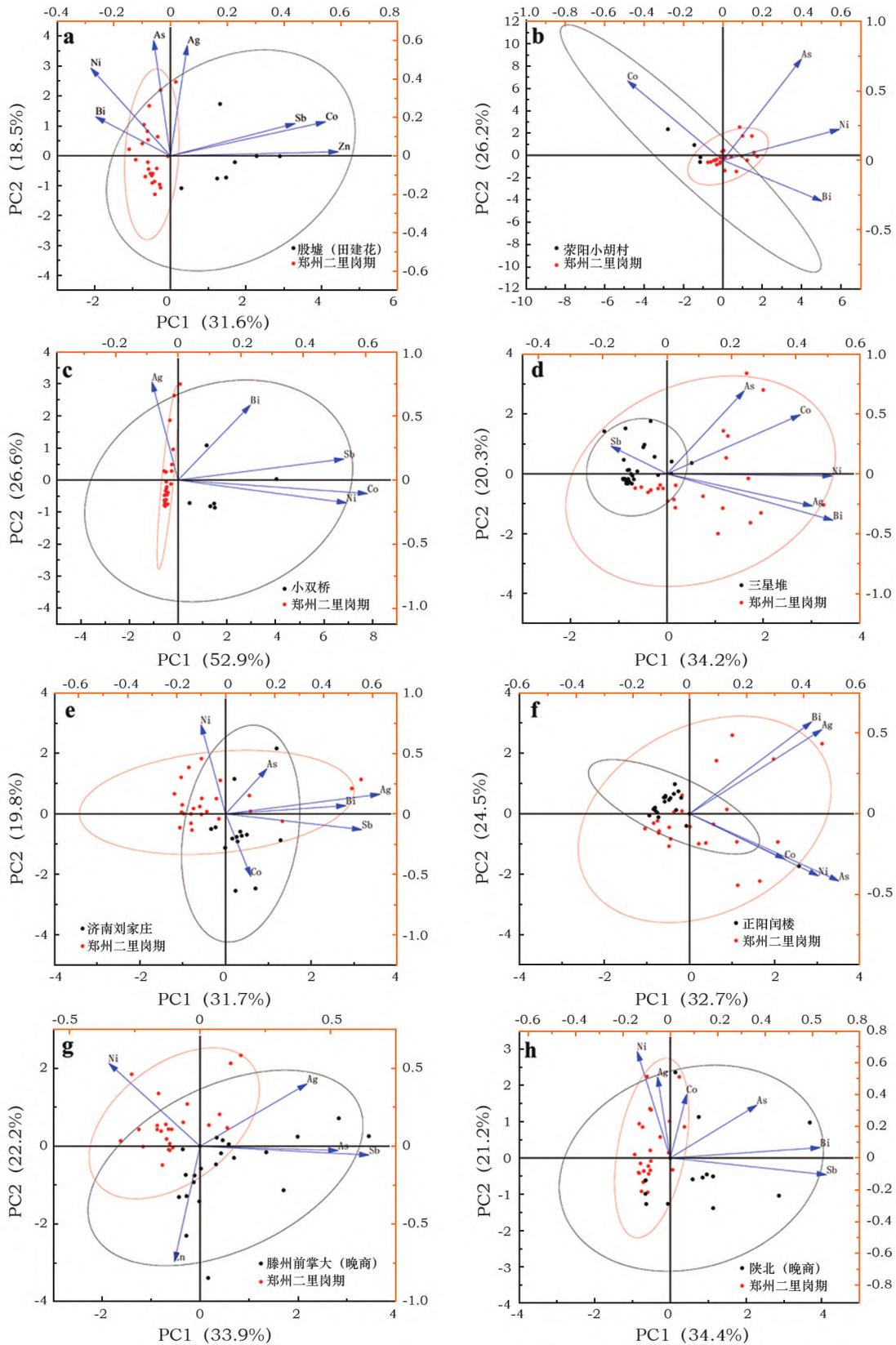


图 4 郑州二里岗期与各地殷墟时期铜器微量元素的主成分分析

Fig. 4 Principal component analysis of trace elements of Zhengzhou Erligang bronzes and Yin Xu period bronzes

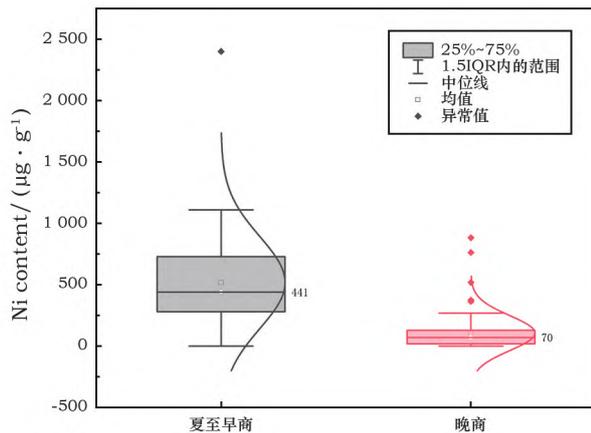


图5 夏至早商与晚商青铜器的Ni元素箱式图对比

Fig. 5 Boxplot comparison of the Ni element between Xia to early Shang bronzes and late Shang bronzes

三星堆和陕北的器物分布于商文化区域之外,器物既有中原风格,也有本地类型。陕北地区商代晚期青铜器的微量元素数据较为离散,其Bi、As、Sb明显高于安阳殷墟(图6h)。两批三星堆青铜器的微量元素数据整体具有相似性,但在Sb、Bi上有细微差别(图7a)。黎海超等^[27]通过微量元素分组法研究认为三星堆使用了和中原相同的铜料。然而微量元素分组法忽略了微量元素的具体含量以及As、Sb、Ag、Ni之外的微量元素。本研究的分析显示,两批三星堆青铜器微量元素数据与安阳殷墟差别较大,也不同于中原其他遗址,主要在Co、Ni、Ag、Bi上与中原地区的殷墟时期器物明显区分(图7),说明三星堆所用的铜料主体与中原地区不同,可能存在其他铜料来源,部分相同的矿料,暗示三星堆也与中原地区有着铜料的流通,其铜料来源具有复杂性。三星堆一、二号祭祀坑青铜器均为高放射性成因铅,与同时期殷墟一、二期青铜器的情况基本相同。但是,微量元素的差异表明铜料和铅料的使用和流通模式并不相同。

总体来看,晚商时期,中原地区青铜器的微量元素特征总体较为一致,应当有一个较为稳定的铜料主体来源,微量元素的细微差别可能反映了各地还使用了其他的铜料,而山东地区以及三星堆、陕北地区有着不同于中原地区的铜料利用体系,可能存在地方开采铜料的情况。

3.2 商代铜料的来源

要利用微量元素进行铜矿溯源研究,首先要确定那些经冶炼后保留在金属中的来自铜矿的指示元素,其次,要建立起各地铜矿的微量元素数据库。然而,从铜矿冶炼到金属锭熔炼,再到铸造成器,微量元素有一个复杂的重组过程,故青铜器的微量元素

含量极其不稳定,难以将青铜器直接与铜矿石对应进行溯源研究,因此,本研究搜集已发表的结合各地出土的铜锭、铜块的微量元素数据,探讨商代青铜器可能的铜料来源。需要说明的是,目前已发现和 analyses的古铜锭较少,且铜锭的变异度大于铜器,故现有的铜锭数据还无法支持本研究进行铜料来源的充分讨论,仅作初步的比较。

本研究利用已发表南陵、铜陵、中条山、铜绿山、大冶灵乡的铜锭、铜块数据^[36-37](表1)进行统计分析(图8),发现以郑州二里岗期铜器为代表的早商铜器与皖南沿江地区(南陵、铜陵)铜锭、铜块的微量元素差异明显。与早商铜器相比,皖南沿江地区的铜锭(块)中的Co、Ag、Bi要高出许多;而大冶铜锭中As含量较低。比起大冶和皖南沿江地区,中条山铜锭中杂质元素含量稍低,主成分分析显示,中条山铜锭与早期铜器的微量元素特征更为接近,但是中条山仅有一件炉渣中铜块的微量元素数据,且铜块的Ni、Bi含量低于二里岗时期铜器。尽管目前的考古发掘和调查发现都表明中条山是最有可能的夏至早商铜矿来源地,但已有的铜块微量元素数据还无法支撑该结论,有待开展更多中条山冶炼遗物的微量元素分析。

从主成分分析结果判断,以殷墟青铜器为代表的中原晚商青铜器的铜料不太可能来源于南陵、铜陵,皖南沿江地区铜锭的Ag和Bi远低于殷墟青铜器,中条山铜锭的Co、Ni、As、Ag较其他地区铜锭低得多,少量殷墟青铜器数据在微量元素上湖北大冶更为接近,可能有部分殷墟青铜器的铜料来自此地。目前经微量元素分析的长江中下游地区古铜锭较少,且晚商时期的矿冶遗存有限,暂无法明确殷墟青铜器的铜料来源,但长江中下游的瑞昌铜岭已有商代中期的开采证据,武汉黄陂郭元咀发现涇北花园庄晚期至殷墟一期前后的铸造遗存^[38],未来的科技分析可能会揭晓长江中下游矿区与商代青铜器之间的联系。

辽西地区拥有我国北方唯一的铜锡多金属成矿带,该地的大井古铜矿已发现夏家店上层文化时期的采冶证据^[39],为了进一步确认该地作为晚商青铜器铜料来源的可能性,将殷墟青铜器与辽西青铜器进行对比。魏国锋^[36]对辽西青铜器进行微量元素分析,认为辽西青铜器与大井古铜矿的微量元素特征相似(图9),推测它们的铜料来自大井古铜矿或周边铜矿。经分析发现,安阳殷墟与辽西青铜器的分布模式明显不同,殷墟青铜器不太可能来自高含Zn和As的大井古铜矿。

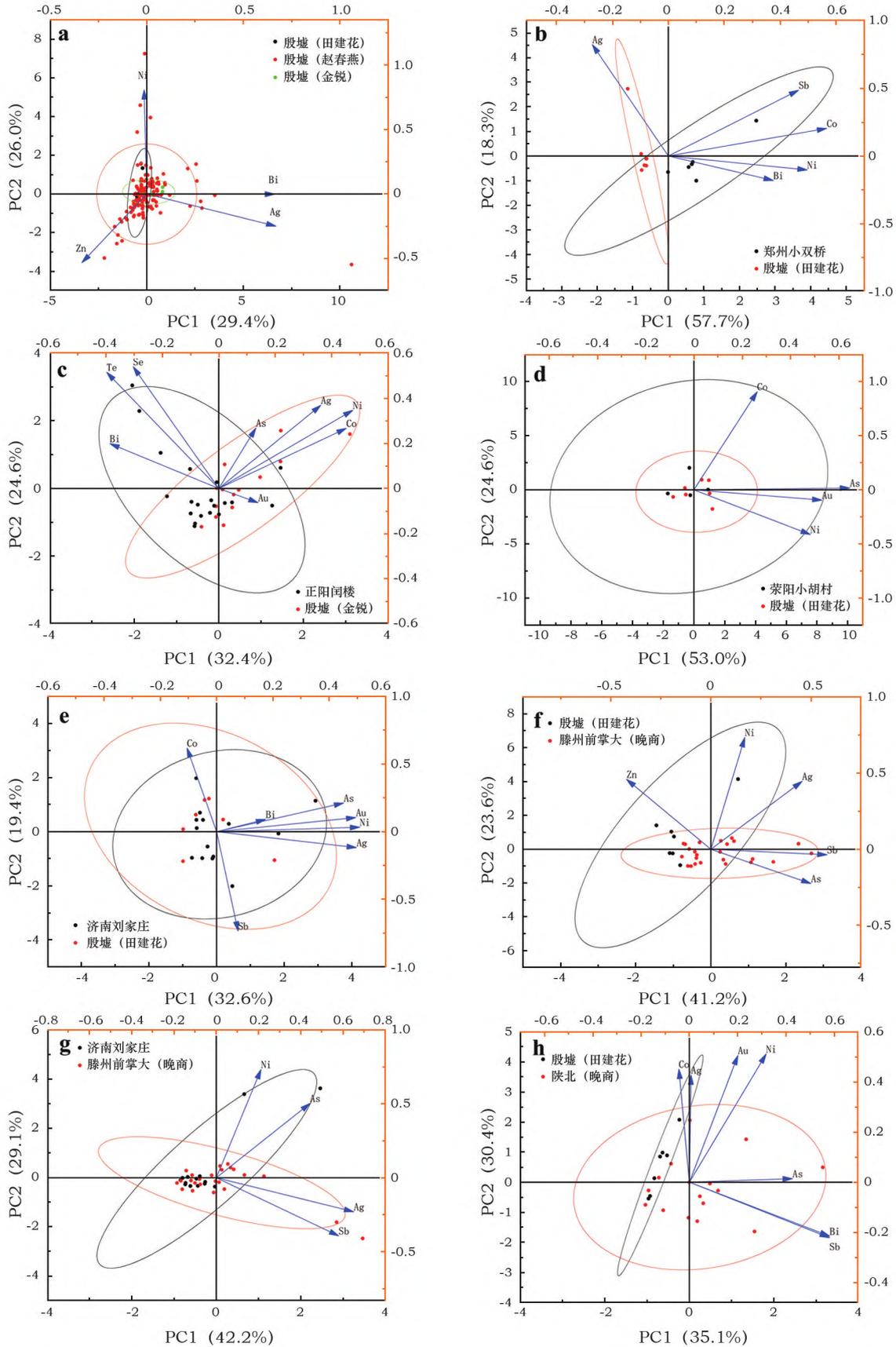


图 6 安阳殷墟青铜器与各地殷墟时期铜器微量元素的成分分析

Fig. 6 Principal component analysis of trace elements of bronzes from Anyang and elsewhere during the Yin Xu period

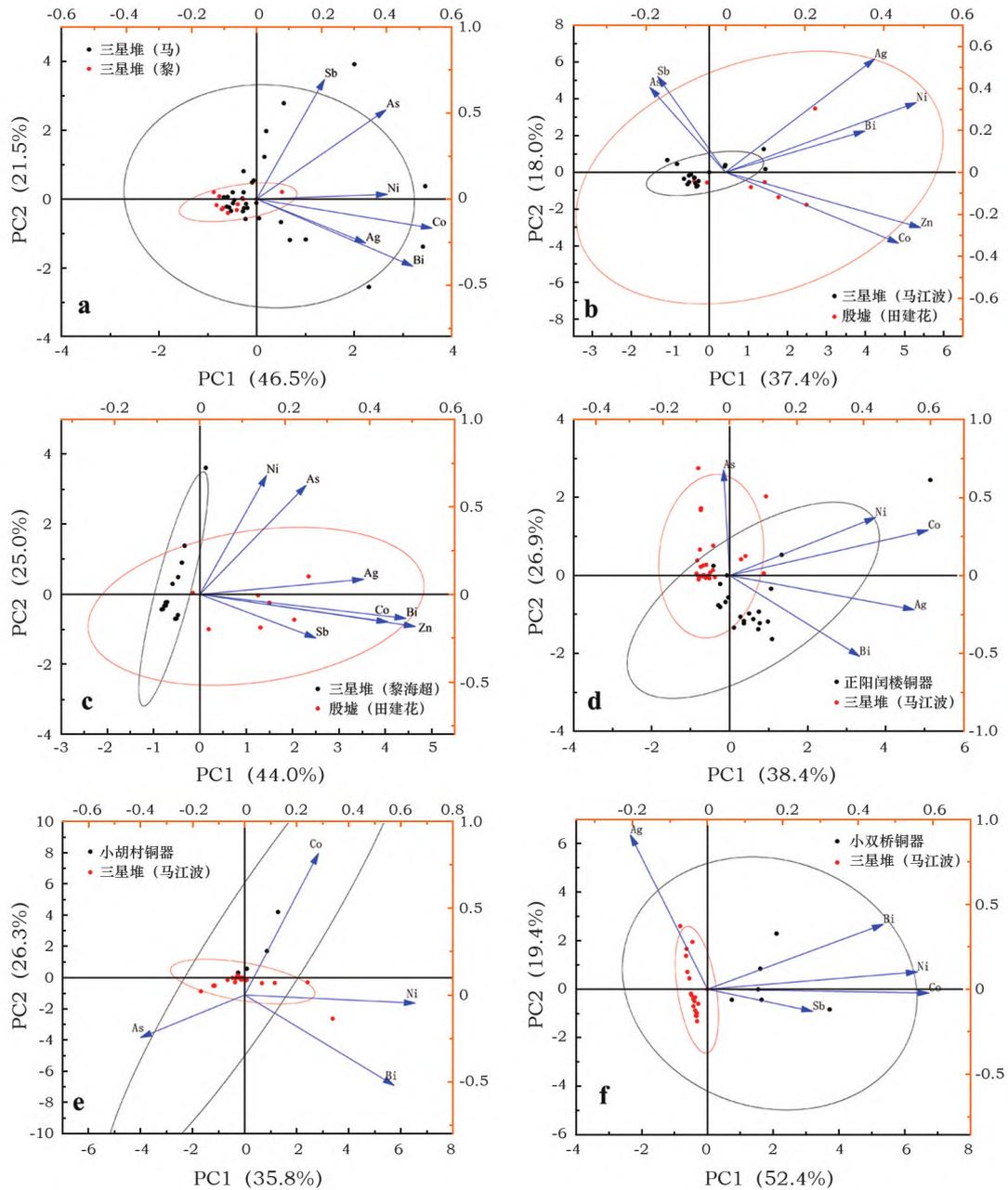


图 7 三星堆与安阳殷墟、正阳闰楼、小双桥、小胡村铜器微量元素的主成分分析

Fig. 7 Principal component analysis of trace elements of bronzes from Sanxingdui and Anyang Yinxu, Runlou, Xiaoshuangqiao and Xiaohucun

表 1 用于比较分析的铜锭、铜块样品

Table 1 Samples of copper ingots and blocks for comparative analysis

原样品号	样品名称	出土地点	年代
Nlj2004	古铜锭	安徽南陵江木冲	西周
Tlm2002	古铜锭	铜陵	西周
Tlf2001	古铜锭	安徽铜陵凤凰山	西周
Nlj2001	炼渣中残存铜块	安徽南陵江木冲	西周
hjj - 12	炼渣中残存铜块	中条山胡家峪	—
DY - TD	古铜锭	大冶灵乡	东周
Htt2006	铜绿山仿古实验铜锭	—	现代

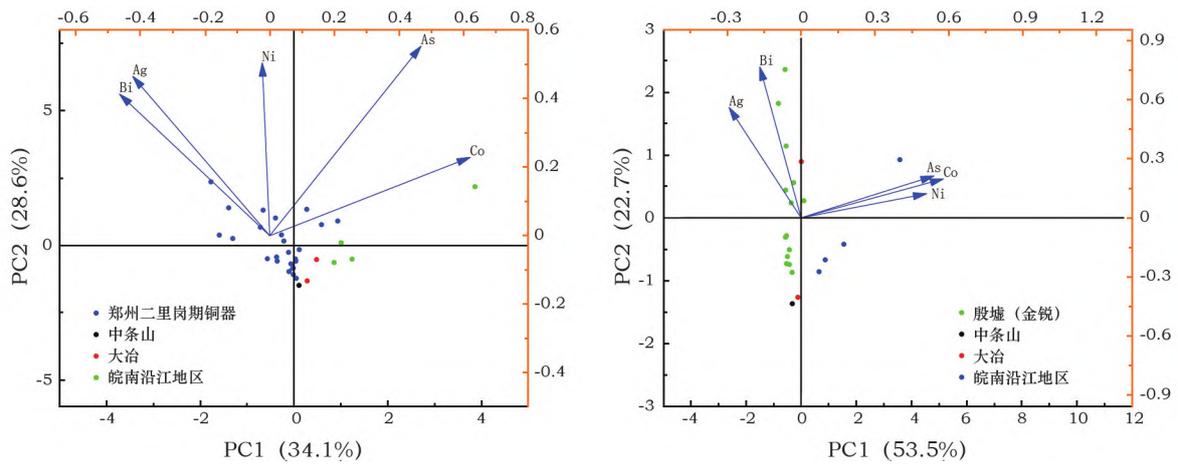


图8 铜锭(块)与青铜器微量元素的主成分分析

Fig. 8 Principal component analysis of trace elements of copper ingots (blocks) and bronzes

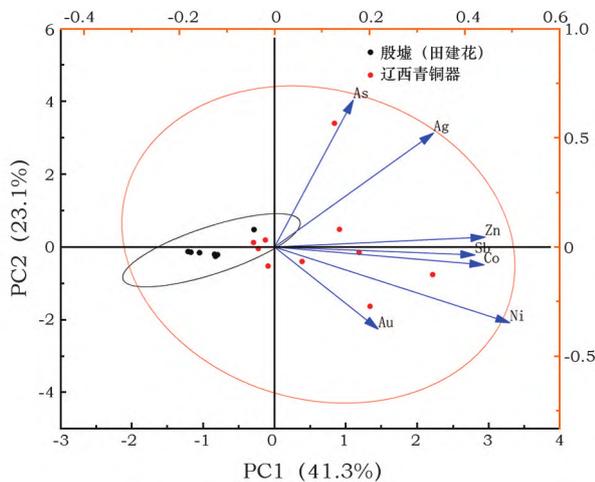


图9 安阳殷墟与辽西青铜器微量元素的主成分分析

Fig. 9 Principal component analysis of trace elements of bronzes from Anyang Yinxu and Liaoxi

3.3 商代铜料来源的转变

微量元素呈现出的二里头至郑州二里岗期铜料的延续、二里岗至殷墟时期铜料产地的转变与中条山、长江中下游铜矿开采和废弃的时间较为吻合。根据现有的考古发掘和调查成果,晋南中条山地区形成了完整的青铜采冶产业链,并与洛阳、郑州地区存在直接的联系。中条山地区在二里头文化和二里岗文化时期都是夏商王朝重点经营的区域。夏县东下冯、垣曲商城、平陆前庄等重要遗址都是夏商时期在晋南设立的重要据点。涑水河两岸诞生了大量的冶铜遗址,闻喜千金耙遗址发现了二里头和二里岗时期的采矿遗存^[11]。由此可以基本复原夏至早商时期的青铜产业,由千斤耙在内的

采矿遗址进行采矿和选矿,再运至冶炼遗址(如西吴壁)进行炼铜,将炼成的铜锭和部分矿石运输至早商各大城市(如垣曲商城、郑州商城)进行范铸。值得注意的是,以绛县西吴壁为代表的冶炼遗址都从二里头文化延续到二里岗文化时期,在殷墟时期被废弃^[13]。与此相对应,晋南地区在殷墟时期的遗址数量很少。这种时间变化一方面说明晋南地区在二里头至二里岗文化时期的兴盛与中条山铜矿的开采和冶炼有密切关系,也从另一方面说明二里头至二里岗时期中原青铜器铜料应主要产自中条山铜矿。崔剑锋等^[40]对垣曲商城的铜炼渣、铜器进行铅同位素分析,结果显示中条山的落家河矿区是最有可能的铜矿来源地。通过本分析,夏商青铜器的铅同位素和微量元素变化规律也暗示二里头文化和二里岗文化青铜器的铜料可能主要产自中条山。

殷墟时期,政治中心从郑州迁至安阳,晋南垣曲商城东下冯商城废弃,晋南的采矿、冶炼活动也伴随着周围的城市一起沉寂了,这应当不是孤立的事件。商代早、晚青铜器的微量元素差别,正好说明了该时期商王朝所用铜料的变迁,这很可能是商王朝向东、向南扩张的结果。商王朝掠夺资源的战略转移,随之带来了人口的移动、聚落的兴衰。新的城市控制了新的铜料来源,并将这些铜料分配给各地,使得各地青铜器的微量元素特征和安阳大体一致。这一时期高放射成因铅已在全国各地流通,铜料的共享想必也可以实现,同时地方上也可能存在矿料的开采。同时,三星堆、陕北等地方势力中心开始出现,这些中心所用的原料较为复杂,可能有着自己的金属来源,其器物的微量元素呈现出与中原不同的特征,但

也仍与中原有所关联。

4 结 论

通过对微量元素数据进行多元统计分析,本研究发现二里头与郑州二里岗期出土铜器的微量元素数据存在相似性,呈现出与铅料相似的变化规律,说明夏商王朝青铜器生产所用铜、铅原料具有传承性。二里岗上、下层青铜器铜料来源未发生转变,但二里岗上层所用铅料产地发生变化,开始以高放射性成因铅为主。郑州二里岗期与盘龙城青铜器微量元素有很多共性,两地之间可能存在铜料的共享与流通。郑州二里岗期铜器与小胡村、殷墟、三星堆等晚期遗址的微量元素差异较大,与高放射成因铅表现出来的铅料延续性不同,表明商代早晚期铜料产地发生了重大变迁。殷墟时期不同遗址出土的青铜器的微量元素数据又存在相似性,说明殷墟时期各地之间不仅存在着高放铅铅料的共享,还有部分铜料在各地间流通,这一时期的金属资源来源较为稳定,但也有个别遗址使用了不同的矿料。

二里头至二里岗期铜料的延续、二里岗至殷墟时期铜料产地的转变与中条山铜矿开采和废弃的时间较为吻合,从侧面说明二里头至二里岗时期铜料主要产自中条山铜矿。殷墟时期的铜料转变应当是商王朝开发了新的矿山,结合这一时期长江中下游铜矿的普遍开发,推测殷墟的铜料可能来自于长江中下游铜矿,但具体矿山仍需开展更多铜锭和炼渣分析之后确定。

由于中国古代青铜器具有高铅特征,微量元素方法仍然是研究铜料产地和流通的重要科技手段。目前青铜器微量元素的分析仍然不够系统,不同遗址青铜器微量元素分析方法和元素选择存在较大差异,未来应重视青铜器微量元素研究,并加强青铜器微量元素无损或微损方法的探索。

参考文献:

- [1] 易德生. 商周青铜矿料开发及其与商周文明的关系研究[D]. 武汉:武汉大学,2011.
YI D S. A study on the exploitation of Shang and Zhou bronze ore and its relationship with Shang and Zhou civilization[D]. Wuhan: Wuhan University,2011.
- [2] 金正耀. 中国铅同位素考古[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2008.
JIN Z Y. Lead isotope archaeology in China[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press,2008.
- [3] WAYNE P, RYAN M, ARTHUR B H, *et al.* Digging deeper: insights into metallurgical transitions in European prehistory through copper isotopes[J]. *Journal of Archaeological Science*,2017,88: 37-46.
- [4] KLEIN S, BREY G P, DURALI-MÜLLER S, *et al.* Characterisation of the raw metal sources used for the production of copper and copper-based objects with copper isotopes[J]. *Archaeological and Anthropological Science*,2010,2,45-56.
- [5] 秦颖,朱继平,王昌燧,等. 利用微量元素示踪青铜器矿料来源的实验研究[J]. 东南文化,2004(5):89-92.
QIN Y, ZHU J P, WANG C S, *et al.* An experimental study on the use of trace elements to trace the source of bronzes[J]. *Southeast Culture*,2004(5):89-92.
- [6] 李清临,朱君孝,秦颖,等. 微量元素示踪法在古代青铜器铜矿料来源研究中的应用[J]. 光谱学与光谱分析,2005(10):166-168.
LI Q L, ZHU J X, QIN Y, *et al.* Application of trace element tracing method in the study of the copper source of ancient bronzes[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*,2005(10):166-168.
- [7] 魏国锋,秦颖,杨立新,等. 若干古铜矿及其冶炼产物输出方向判别标志的初步研究[J]. 考古,2009(1):85-95.
WEI G F, QIN Y, YANG L X, *et al.* A preliminary study of markers for identifying the output direction of some ancient copper ores and their smelting products[J]. *Archaeology*,2009(1):85-95.
- [8] 波拉德,布睿,荷马,等. 牛津研究体系在中国古代青铜器研究中的应用[J]. 考古,2017(1):95-106,2.
POLLARD M, BRAY P, HOMMEL P, *et al.* The application of the Oxford system of research to the study of ancient Chinese bronzes[J]. *Archaeology*,2017(1):95-106,2.
- [9] 刘睿良,波拉德,罗森,等. 共性、差异与解读:运用牛津研究体系探究早商郑州与盘龙城之间的金属流通[J]. 江汉考古,2017(3):119-129.
LIU R L, POLLARD M, RAWSON J, *et al.* Commonalities, differences and interpretations: using the Oxford system to explore the circulation of metals between Zhengzhou and Panlongcheng in the early Shang Dynasty[J]. *Jiangnan Archaeology*,2017(3):119-129.
- [10] 刘莉,陈星灿. 城:夏商时期对自然资源的控制问题[J]. 东南文化,2000(3):45-60,4.
LIU L, CHEN X C. The city: the controlled problem of the natural resources in the Xia-Shang period[J]. *Southeast Culture*,2000(3):45-60,4.
- [11] 田伟. 闻喜千斤耙采矿遗址及相关问题探讨[J]. 文博,2020(6):49-55.
TIAN W. Wenxi Qianjinpa mining site and discussion on related issues[J]. *Relics and Museology*,2020(6):49-55.
- [12] 李建西,李延祥,田建文. 东下冯遗址冶铸遗存研究[J]. 考古与文物,2018(1):116-123.
LI J X, LI Y X, TIAN J W. Study on the smelting and casting remains of the Dongxiafeng site[J]. *Archaeology and Cultural Relics*,2018(1):116-123.
- [13] 崔春鹏,戴向明,田伟,等. 夏及早商时期晋南地区的冶铜技术:以山西绛县西吴壁遗址为例[J]. 考古,2022(7):96-108.

- CUI C P, DAI X M, TIAN W, *et al.* Copper smelting technology in the southern Shanxi region during the Xia and early Shang Dynasties: the example of the Xiwubi site in Jiangxian County, Shanxi[J]. *Archaeology*,2022(7):96-108.
- [14] 戴向明. 晋南盐业资源与中原早期文明的生长:问题与假说[J]. *中原文物*,2021(4):43-53.
- DAI X M. Salt resources in southern Shanxi and the growth of early civilization in the Central Plains: problems and hypotheses [J]. *Cultural Relics of Central China*,2021(4):43-53.
- [15] 刘莉,陈星灿. 中国早期国家的形成[M]//北京大学中国考古学研究中心,北京大学古代文明研究中心. 古代文明:第1卷. 北京:文物出版社,2002:112.
- LIU L, CHEN X C. The formation of early Chinese states[M]. Peking University. Center for Chinese Archaeology, Peking University. Center for the Study of Ancient Civilizations. *Ancient Civilizations: Vol. 1*. Beijing: Cultural Relics Press,2002:112.
- [16] 孙华. 安阳时期商朝国家的政治版图[M]//北京大学中国考古学研究中心,北京大学震旦古代文明研究中心. 古代文明:第10卷. 上海:上海古籍出版社,2016:150-160.
- SUN H. The political map of the Shang Dynasty states during the Anyang period [M]. Peking University. Center for Chinese Archaeology, Peking University. Center for the Study of Ancient Civilizations. *Ancient Civilizations: Vol. 10*. Shanghai: Shanghai Classics Publishing House,2016:150-160.
- [17] 田伟. 商代晚期的东西对峙[J]. *中国国家博物馆馆刊*,2021(2):18-32.
- TIAN W. The east-west confrontation in the late Shang Dynasty [J]. *Journal of National Museum of China*, 2021(2):18-32.
- [18] 刘诗中,卢本珊. 江西铜岭铜矿遗址的发掘与研究[J]. *考古学报*,1998(4):465-496,529-536.
- LIU S Z, LU B S. Excavation and study of the copper mine site at Tongling, Jiangxi [J]. *Acta Archaeologica Sinica*, 1998(4):465-496,529-536.
- [19] 中国社会科学院考古研究所. 中国考古学中碳十四年代数据集[M]. 北京:文物出版社,1991:59.
- Chinese Academy of Social Sciences. Institute of Archaeology. Carbon-14 dating dataset in Chinese archaeology[M]. Beijing: Cultural Relics Press,1991:59.
- [20] 安徽省文物考古研究所,安徽大学,铜陵博物馆,等. 铜陵师姑墩:夏商周遗址考古发掘与研究[M]. 北京:文物出版社,2020:649-652.
- Anhui Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Anhui University, Tongling Museum, *et al.* Tongling Shigudun: archaeological excavation and research on the Xia, Shang, Zhou site[M]. Beijing: Cultural Relics Press,2020:649-652.
- [21] 黄石市博物馆. 大冶古文化遗址考古调查[J]. *江汉考古*,1984(4):8-16.
- Huangshi Museum. Archaeological investigation of the ancient cultural site of Daye [J]. *Jiangnan Archaeology*,1984(4):8-16.
- [22] LYUBOMIROVA V, DJINGOVA R, KULEFF I. Comparison of analytical techniques for analysis of archaeological bronze [J]. *Archaeometry*,2015,57(4):677-686.
- [23] 赵春燕. 安阳殷墟出土青铜器的化学成分分析与研究[J]. *考古学集刊*,2004(2):243-268.
- ZHAO C Y. Analysis and study of the chemical composition of bronzes excavated from Anyang Yinxu [J]. *Archaeological Collectanea*,2004(2):243-268.
- [24] 金锐. 商文化区域青铜器科技考古研究——以安阳殷墟等商代遗址出土青铜器为例[D]. 北京:中国科学院大学,2013.
- JIN R. Archaeological and scientific research on bronzes in the Shang culture region: the example of bronzes excavated from the Shang sites such as Anyang Yinxu [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences,2013.
- [25] TIAN J H, JIN Z Y, LI R L, *et al.* An elemental and lead-isotopic study on bronze helmets from royal tomb No. 1004 in Yin Ruins[J]. *Archaeometry*,2010,52(6):1002-1014.
- [26] 马江波,金正耀,田建花,等. 三星堆铜器的合金成分和金相研究[J]. *四川文物*,2012(2):90-96,100.
- MA J B, JIN Z Y, TIAN J H, *et al.* Alloy composition and metallographic study of Sanxingdui bronzes[J]. *Sichuan Cultural Relics*,2012(2):90-96,100.
- [27] 黎海超,朱亚蓉,余健,等. 三星堆一、二号祭祀坑出土铜器产地问题初论[J]. *四川文物*,2023(1):85-98.
- LI H C, ZHU Y R, YU J, *et al.* A preliminary discussion on the provenance of bronzes excavated from the Sanxingdui I and II sacrificial pits[J]. *Sichuan Cultural Relics*,2023(1):85-98.
- [28] 金正耀. 二里头青铜器的自然科学研究与夏文明探索[J]. *文物*,2000(1):56-64,69.
- JIN Z Y. Natural science research on Erlitou bronzes and exploration of Xia civilization [J]. *Cultural Relics*, 2000(1):56-64,69.
- [29] 田建花. 郑州地区出土二里岗期铜器的研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2013.
- TIAN J H. A study of bronzes from the Erligang period excavated in Zhengzhou[D]. Hefei: University of Science and Technology of China,2013.
- [30] 陈建立,孙淑云,韩汝玢,等. 盘龙城遗址出土铜器的微量元素分析报告[M]//湖北省文物考古研究所. 盘龙城. 北京:文物出版社,2001:559-573.
- CHEN J L, SUN S Y, HAN R B, *et al.* Trace element analysis of bronzes excavated from the Panlongcheng site[M]//Hubei Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology. Beijing: Cultural Relics Press,2001:559-573.
- [31] 黄娟. 小双桥遗址出土冶铸遗物及青铜器的初步分析[D]. 北京:中国科学院大学,2009.
- HUANG J. Preliminary analysis of smelting and casting relics and bronze artifacts excavated from the Xiaoshuangqiao site [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences,2009.
- [32] 金锐,贾连敏,宋国定,等. 河南荥阳小胡村墓地出土铜器的工艺和矿料来源研究[J]. *黄河·黄土·黄种人*,2019(8):39-46,56.
- JIN R, JIA L M, SONG G D, *et al.* A study on the techniques and the source of the bronzes excavated from the Xiaohucun Cemetery, Xingyang, Henan[J]. *Yellow River · Yellow Earth ·*

- Yellow Race,2019(8):39-46,56.
- [33] 蔡友振,龙莎莎,王庆铸,等. 山东济南刘家庄遗址商代青铜器科学分析研究[J]. 文物保护与考古科学,2022,34(3):55-69.
- CAI Y Z, LONG S S, WANG Q Z, *et al.* Scientific analysis of Shang Dynasty bronzes from the Liujiashuang site, Jinan, Shandong[J]. Sciences of Conservation and Archaeology,2022,34(3):55-69.
- [34] 赵春燕. 前掌大墓地出土铜器的化学组成分析与研究[M]//中国社会科学院考古研究所. 滕州前掌大墓地. 北京:文物出版社,2005:648-673.
- ZHAO C Y. Analysis and study of the chemical composition of bronzes excavated from the Qianzhangda Cemetery[M]//Chinese Academy of Social Sciences. Institute of Archaeology. Qianzhangda Cemetery, Tengzhou. Beijing: Cultural Relics Press,2005:648-673.
- [35] 刘建宇. 陕北地区出土商周时期青铜器的科学分析研究[D]. 北京:北京科技大学,2015.
- LIU J Y. Scientific analysis study of Shang and Zhou period bronzes excavated in northern Shaanxi[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing,2015.
- [36] 魏国锋. 古代青铜器矿料来源与产地研究的新进展[D]. 合肥:中国科学技术大学,2007.
- WEI G F. New progress in the study of the source and origin of ancient bronze minerals[D]. Hefei: University of Science and Technology of China,2007.
- [37] 罗武干. 古麋地出土青铜器初步研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2008.
- LUO W G. Preliminary study of bronze artifacts excavated from ancient flocks[D]. Hefei: University of Science and Technology of China,2008.
- [38] 胡刚,程小锋,谢育武,等. 武汉市黄陂区鲁台山郭元咀遗址商代遗存[J]. 考古,2021(7):49-77,2.
- HU G, CHENG X F, XIE Y W, *et al.* Shang Dynasty remains from the site of Guoyuanzui, Lutai Mountain, Huangpi District, Wuhan[J]. Archaeology,2021(7):49-77,2.
- [39] 李延祥,韩汝玢. 林西县大井古铜矿冶遗址冶炼技术研究[J]. 自然科学史研究,1990(2):151-160,198.
- LI Y X, HAN R B. Research on smelting technology at the ancient copper mining and smelting site of Dajing, Linxi County[J]. Studies in the History of Natural Sciences,1990(2):151-160,198.
- [40] 崔剑锋,佟伟华,吴小红. 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[J]. 文物,2012(7):80-84.
- CUI J F, TONG W H, WU X H. Analysis of lead isotope ratios of some coppers melting slag and bronzes excavated from the Yuanqu Shang City[J]. Cultural Relics,2012(7):80-84.

A study of the variation of the copper material provenances of Xia and Shang bronzes based on trace element analysis

YANG Dongyi¹, WU Xiaotong²

(1. Archaeometry Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. School of History, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

Abstract: Scholars have long been interested in the sources of metal minerals used for Xia and Shang bronzes. The pattern of lead isotopic variation in bronzes from the Xia, Shang and Zhou Dynasties has been largely clarified, but the widespread use of the lead addition process has resulted in lead isotopic data primarily indicating the sources of lead materials, while the provenances and variation of copper materials remain unclear. This study gathered the published trace element data of Xia and Shang bronzes and conducted a multivariate statistical analysis, revealing similarities of the trace element data between bronzes excavated from Erlitou and the Erligang phase of Zhengzhou, which showed a similar pattern of variation to that of the lead material, and implied an inheritance of copper and lead materials used for Xia and Shang bronzes. The trace elements of the Upper and Lower Erligang bronzes did not change significantly, indicating that the source of the copper material had not shifted during the period, whereas the lead material changed from the low ratio lead to the highly radioactive one. There were many similarities of the trace elements between Erligang – phase bronzes from Zhengzhou and those from Panlongcheng, suggesting that the copper material had been circulated between the two locations. The trace element differences between Erligang – phase bronzes from Zhengzhou and those from the late Shang sites of Xiaohucun, Yinxu and Sanxingdui were significant, and differed from the continuity of lead material shown by the highly radioactive lead, suggesting a significant shift in the provenance of copper material from the early to the late Shang Dynasty. The similarity of trace element data of bronzes excavated from different sites in the Central Plains during the Yinxu period suggests that there was not only a sharing of highly radioactive lead material between different areas during that time, but also circulation of some copper materials between them. However, different copper materials may have been used at sites in Shandong, northern Shaanxi and the Chengdu Plain. The continuation of similar copper material from Erlitou to the Erligang period, and the shift in the provenance of copper material from the Erligang to the Yinxu period coincide with the mining and abandonment of the Zhongtiao Mountain copper mine, implying that the copper material from Erlitou to the Erligang period was primarily produced from the mine. The copper material shift during the Yinxu period may be attributed to the large – scale copper mining activities in the middle and lower reaches of Yangtze River, such as Tongling and Tonglushan.

Key words: Bronze; Copper material provenance; Trace element method; Multivariate statistical analysis

(责任编辑 潘小伦;校对 谢 燕)