

文章编号: 1005-1538(2020)05-0019-07

虢国墓地出土部分青铜器微量元素的分析

魏强兵¹, 李秀辉¹, 王鑫光², 陈建立³

(1. 北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京 100083; 2. 河南省文物考古研究院, 河南郑州 450000;
3. 北京大学考古文博学院, 北京 100871)

摘要: 将微量元素示踪法与铅同位素比值法结合起来对青铜器矿料的溯源会起到相得益彰的效果。先前对虢国墓地青铜器的铅同位素比值测定表明,其青铜器铅同位素与山西中条山和长江中下游地区都有重合。本次微量元素分析结果显示,虢国墓地青铜器与山西中条山古矿冶遗址微量元素特征不同,而与长江中下游地区的湖北铜绿山古矿冶遗址铜锭的微量元素特征相似,推测长江中下游地区可能为虢国墓地青铜器提供了大量的铜料。此外,微量元素与铅同位素都表明虢国墓地不同墓葬的青铜器基本具有一致的矿料来源。

关键词: 虢国墓地; 青铜器; 微量元素; 矿料来源

中图分类号: K876.41 **文献标识码:** A

DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2020.05.003

0 引言

三门峡虢国墓地是一座西周至春秋时期规模宏大、等级齐全、排列有序、保存完整的大型邦国公墓^[1]。该墓地出土了数量众多的青铜器,对这些青铜器的矿料溯源,能够反映当时社会的政治、文化、地理、贸易、交通运输、生产组织、社会结构和对矿产资源的控制及获得方式等诸多问题。

青铜器的矿料来源问题研究需结合文献资料、地质普查、矿冶遗址调查和发掘与实验室检测分析等方法展开。目前使用的实验方法主要有微量元素示踪、铅同位素比值和锡同位素等实验方法。前两者示踪方法应用较多,锡同位素方法还处于摸索与探究阶段。

本研究对三门峡虢国墓地出土部分青铜器的微量元素进行了检测,并结合铅同位素比值的分析结果^[2]对其矿料来源进行了进一步探究,为两周交替这个特殊时期青铜器矿料的研究提供新的资料。

1 样品及分析方法

1.1 样品描述

分析的样品取自4座墓葬的15件器物。根据

发表的资料来看,M2001与M2009分别为虢季与虢仲两座国君墓,M2011为虢太子墓,M2012为虢国国君夫人梁姬墓^[1]。分析的器物类型有鼎、镈、戈、觚、甗、簋、觶、方彝、銜铃、盃、壶等。

1.2 分析方法

地球化学理论指出,矿物总是带着其产地的微量元素,铅同位素及微观结构等信息,通过这些特征信息可以研究文物的制作原材料来源、制作地点及发现地点等,从而进一步探索技术的发展、经济状况和贸易线路等方面的问题^[3]。

微量元素在青铜器相关的研究中有许多方面的应用:用于区分制作青铜器的矿料种类,判断是自然铜还是氧化矿或硫化矿^[4];利用重熔或者合金化使铜器中相关微量元素氧化降低的原理,来研究铜器的流通、制作技术和起源^[5];以及用于青铜器矿料的溯源等。

微量元素用于青铜器溯源,是基于不同元素具有亲铁亲硫特性,从而在冶炼过程中富集在铜料或炉渣中并且保留母矿的原始信息的原理。出自同一遗址同一时期的铜器的元素组成差别不会太大,而与其他地区的铜器元素组成有所差别,利用多元统计对微量元素数据的处理是比较有效的方法^[3]。微量元素和铅同位素比值是目前主要的两种矿料溯

收稿日期: 2018-10-08; 修回日期: 2019-01-27

基金项目: 国家社会科学基金重大项目资助(17ZDA219)

作者简介: 魏强兵(1994—),男,北京科技大学科学技术史博士研究生,研究方向为冶金史与文物保护, E-mail: weiqiangbing@yeah.net

通信作者: 李秀辉,女,副教授, E-mail: lixiuhui@metall.ustb.edu.cn

源的方法,但是两种都存在缺点^[6]。铅同位素在分析矿料来源时,由于不同矿山的铅同位素分布可能会发生重叠,即“重叠效应”,且有时同一矿山其铅同位素的比值分散较大,会覆盖其他矿山的铅同位素比值,这些问题都会给矿料溯源带来困难。而微量元素的基础数据较少,且对数据的分析还处于探究阶段。针对以上问题,崔剑锋等学者^[7]提出,将铅同位素与微量元素分析结合起来探究青铜器的矿料来源。

近些年来,牛津大学提出一套全新的研究体系^[8],目的是通过探究铜器微量元素、合金组成以及铅同位素,来了解各种铜合金器及其原料的流通过程,促进了微量元素与其他方法的结合。对铜器微量元素进行分组本身不具有任何考古学意义,但结合铜器的考古学背景,考察不同时代、不同区域、不同器类的铜器的分组特征,可对铜器的生产和流通问题进行探索。

将样品除锈之后,使用电子天平准确称取铜器样品并记录重量,后用王水溶解样品,加热至样品完全溶解,将溶液用去离子水定容,然后装入试液瓶中待测。仪器采用北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室的赛默飞 ICP-MS 型电感耦合等离子体原子发射光谱,测试条件为 RF(高频发射器)功率 1.5 kW,蠕动泵转速 40 r/min,检测器电压 950 V,对 15 个青铜器样品中 Ag、Sb、Te、Co、Ni、As、

Fe、Zn、Au 等 9 种特征微量元素进行检测。

2 虢国墓地出土部分青铜器微量元素检测结果分析

虢国墓地出土部分青铜器的微量元素检测结果见表 1。为了更好地探讨虢国墓地青铜器微量元素的特征,使用 Origin 软件绘制了虢国墓地出土部分青铜器微量元素的箱式图(图 1)。由表 1 及图 1 可以看出,Fe 含量在 295.0 ~ 16 256.2 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 4 165.6 $\mu\text{g/g}$; As 含量在 171.2 ~ 8 049.8 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 1 992 $\mu\text{g/g}$; Sb 含量在 21.8 ~ 1 125.1 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 410.4 $\mu\text{g/g}$; Ag 含量在 66.8 ~ 2 031.6 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 734 $\mu\text{g/g}$; Au 含量在 0.7 ~ 21.0 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 10.68 $\mu\text{g/g}$; Te 含量在 6.5 ~ 27.1 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 13.95 $\mu\text{g/g}$; Co 含量在 8.0 ~ 164.7 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 45 $\mu\text{g/g}$; Ni 含量在 46.0 ~ 180.8 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 87.9 $\mu\text{g/g}$; Zn 含量在 13.9 ~ 398.7 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 83.68 $\mu\text{g/g}$ 。明显 Fe、As、Sb、Ag 这 4 种元素变化范围较大。

通过对虢国墓地青铜器微量元素的分析可以看出,虢国墓地青铜器微量元素特征是 Fe、As 含量高,Ag 和 Sb 含量较高,而其他元素 Au、Te、Co、Ni、Zn 含量相对较低,其中 Fe、As、Sb、Ag 这 4 种微量元素变化范围较大。

表 1 虢国墓地青铜器 ICP-MS 分析结果

序号	实验编号	出土号	器名	Fe	Co	Ni	Zn	As	Ag	Sb	Te	Au
1	GG01	M2001:82	鼎	6 283.4	82.6	96.4	119.7	1 848.1	1 121.0	464.5	14.4	12.3
2	GG03	M2001:391-1	无翼四叶锋铍	3 323.5	53.8	60.8	34.5	1 767.0	552.7	357.0	13.0	8.8
3	GG04	M2001:518	戈	3 641.5	25.3	46.0	138.6	171.2	100.4	21.8	16.2	0.7
4	GG06	M2009:478	重环纹铜觚	295.0	12.9	79.3	40.2	2 321.7	2 031.6	693.7	12.4	17.2
5	GG08	M2009:519	虢仲铜方甗	2 610.8	33.7	53.0	398.7	1 215.1	641.8	372.1	13.0	4.8
6	GG09	M2009-527	重环纹铜簋	1 493.5	9.9	50.6	13.9	1 358.8	66.8	342.9	6.5	11.4
7	GG10	M2009:529	有箍铜解	2 154.7	42.6	93.0	50.0	1 137.2	1 619.0	474.6	11.6	18.5
8	GG11	M2009-555	重环纹铜方彝	4 149.1	43.3	97.9	48.5	2 798.7	1 145.5	481.7	7.3	14.0
9	GG13	M2009:585	盞铃	1 041.0	68.0	78.5	55.4	424.6	173.2	79.1	18.7	8.1
10	GG14	M2009:614	虢仲铜盃	6 281.8	19.9	50.9	66.5	1 106.4	618.4	241.4	9.3	5.4
11	GG15	M2009:656	虢仲铜簋	1 690.4	51.1	70.8	44.6	1 482.3	397.7	449.1	16.1	3.8
12	GG16	M2009:690	戈	8 976.4	8.0	128.1	82.4	385.8	84.2	33.7	18.0	1.7
13	GG18	M2011:18	铜壶	1 086.1	14.9	163.7	37.3	2 600.9	1 017.0	417.4	16.3	18.7
14	GG19	M2011:77	鼎	16 256.2	164.7	180.8	75.0	8 049.8	1 273.5	1 125.1	27.1	21.0
15	GG20	M2012:1	鼎腿	3 200.7	43.5	68.5	49.9	3 215.0	166.6	601.7	9.3	13.8

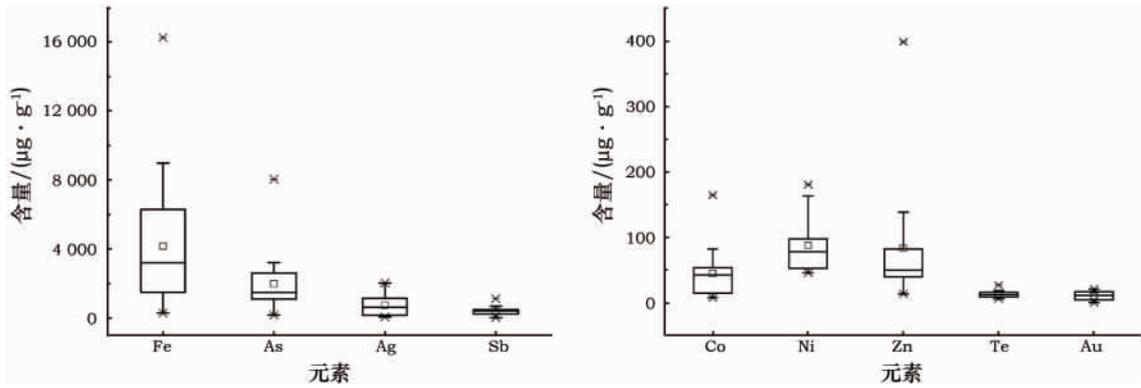


图 1 虢国墓地出土部分青铜器的微量元素箱式图

Fig.1 Box plot for contents of the cemetery of Guo State

铁元素不宜作为溯源的示踪元素,只对 4 个墓葬的 15 个样品的 Co、Ni、Zn、As、Ag、Sb、Te、Au 8 种具有矿源指示意义的元素^[9],采用社会统计学 SPSS 软件进行因子分析(图 2)。从不同墓葬来看,除了鼎(M2011:77),4 个墓葬青铜器微量元素基本聚集在较小的区域,表明该墓地不同墓葬的青铜器矿料来源基本相同和稳定。这一结果与之前虢国墓地青铜器铅同位素分析结果相同,说明该墓地先后埋葬的墓葬青铜器具有相同的矿料来源,进一步说明了存在着一个矿源为虢国墓地青铜器提供了大量的矿料。

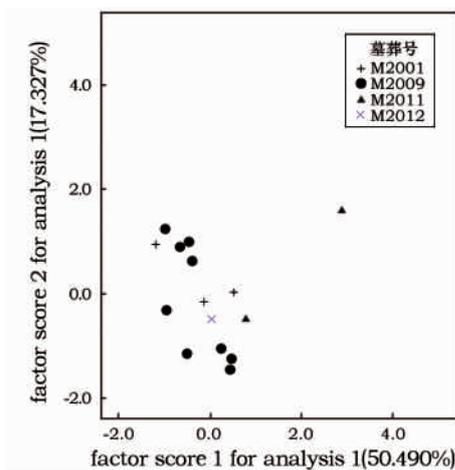


图 2 虢国墓地出土铜器因子分析散点图

Fig.2 Diagram of factor analysis of bronze samples from the cemetery of Guo State

但是鼎(M2011:77)离其他样品较远,从检测结果来看,该样品 As、Ag、Sb 含量相对其他样品较高,这 3 种元素是亲铜元素,保持了母矿的特征,显示出使用了含 As、Ag 和 Sb 较高的铜料。商周青铜礼器中,以鼎的使用时间最长、变化频率较快且规律性较强。分析的 3 件鼎都来自于高等级墓

葬的列鼎,从器物风格来看,M2001 的鼎为沿下饰 C 形平目窃曲纹,腹部饰垂鳞纹的锅底状球形腹,三蹄足上下均较粗大,是西周晚期流行的鼎。而 M2012 和 M2011 列鼎两者风格相似,浅腹或半球形腹的特点与山东长清仙人台 6 号墓出土的 D 型鼎相似,属春秋早期^[10]。考古报告根据 M2011 列鼎之间的粗糙程度和鼎的细小差异,认为该墓葬列鼎非同时所铸造的器物。鼎(M2011:77)与 M2012 列鼎风格相同,应为本地制作,但是矿料特征不同,从而说明 M2011 列鼎在本地分批制作的时候可能采用了另外一种含 As、Ag 和 Sb 较高的矿料。从早晚年代上看,虢国墓地在早期矿料单一,但是在后期使用大量主要矿料的同时,也许采用了极少数新的矿料。

“牛津研究体系”中的微量元素分组法,是利用 As、Sb、Ag、Ni 4 种元素在铜器中的有无(以 0.1% 为界进行区分),建立 16 个不同的微量元素小组,具体分组方法 MarkPollard 有详细介绍^[8],不再赘述。通过对虢国墓地铜器分组,总共分为 1,2 组,第 1 组 As、Sb、Ag、Ni 均占比 67%,而第 2 组 As 占比 33%。

中原地区从早中商到晚商再到西周时期,铜器微量元素分组特征始终在变化。早、中商时期的数据以郑州商城铜器为代表,其分组集中在 1、2、4、9 组。晚商时期的 1、2、9、12 是晚商铜器的主要微量元素小组类别^[11]。西周时期的数据表明 1、2、9、12 组为主要组别^[12]。从年代顺序来看,虢国墓地处于两周之际,与早期铜器的分组相比,具有延续性,仍然是以 1、2 组为主要占比。有学者通过分析认为这些组始终贯穿于商周两个时代,青铜工匠或许一直使用来自相似矿源的铜料^[11],也说明了虢国墓地使用的矿料具有一定的延续性。

3 虢国墓地青铜器与各古矿遗址微量元素的比较

虢国墓地青铜器铅同位素比值表明,虢国墓地的青铜器铅同位素与山西中条山及湖北铜绿山都有重叠,与安徽南陵地区相接近。这些地区目前都发现了西周时期的古矿冶遗址。从矿石到青铜器的过程中,由于冶铸活动微量元素会有波动,铜矿石的微量元素到产品存在着重组的过程。所以铜矿石及炉

渣中的微量元素都不能够真实地反应矿料的特征,而矿冶遗址中的铜锭(块)或者炉渣中的铜颗粒比铜矿石和炉渣更能反映矿料的特征,可以用来研究矿料的来源或者输出方向。考虑到每个遗址所测的元素,以及可以用来研究矿料来源的元素这两个方面,选取了 Co、Ni、As、Ag、Sb、Te 这 6 种元素为变量,将虢国墓地青铜器的微量元素与这些地区的铜锭(块)的微量元素数据(表 2)进行对比,来进一步探究虢国墓地青铜器的矿料来源特征。

表 2 各古矿冶铜锭(块)及铜颗粒的微量元素分析结果

Table 1 Trace element analysis results of copper ingots and particles from several sites of mining and smelting and the cemetery of Guo State

地点	样品编号	样品名称	时代	元素								参考文献
				Co	Ni	As	Ag	Sb	Te	Bi	Se	
湖北大冶铜绿山	htk2051	铜锭	—	101	60	229	99.8	19.1	17	0.5	—	[9]
	htk2006	铜锭	—	63	51	233	99.4	20.3	16	6.4	—	
	Ht2051k4	炼渣中铜颗粒	—	101	60	0.0229	99.8	19.1	17	<0.5	—	
湖北大冶灵乡	CP	古铜锭	—	310	340	370	440	51	74	—	160	[13]
	DY-TD	铜锭	东周	285	112	218.9	929.5	217.7	95.64	726.6	68.25	
皖南南陵江木冲	N1J2004	铜锭	西周	286	612	0.14	92.8	77	1	71.9	83.04	
皖南南陵江木冲	N1J2001	铜锭	西周	200	208	0.17	80.9	467	190	31.8	117	
皖南铜陵木鱼山	Tcm2002	铜锭	西周	357	206	0.14	56.5	34.3	1	77.3	26.7	[9]
皖南铜陵凤凰山	Tcf2001	铜锭	西周	840	461	1.08	51.3	898	37.5	150	10	
中条山古矿冶遗址	hij-12	铜块	—	9.8	12.5	24.1	77	12.2	—	1.26	—	

3.1 与中原地区山西中条山的对比

中原地区中条山古矿冶遗址,位于山西中条山矿区,地处晋南豫北,离虢国墓地相对较近。李延祥教授等曾对该地区进行相关的调查,发现了铜锅遗址、马蹄沟遗址、店头遗址及篦子沟遗址等。李建西对晋南早期矿冶遗址进行了考察研究,并在中条山北段山区、涑水河上游流域及垣曲盆地发现或进一步确认了一批二里头至二里岗时期(可能早至龙山时期)的矿冶遗址^[14]。同时,中条山其周围分布有侯马东周铸铜遗址、洛阳北窑西周铸铜遗址,足以表明中条山古矿冶遗址在历史和地理位置上的重要性。

由于目前中条山矿冶遗址的铜(块)锭检测的只有一块,所以将古铜矿和古炼渣的数据纳入作为参照^[9]。一是为了看从矿石到冶炼产品微量元素的变化程度,以及在渣中残留的微量元素特征;二是看这四者的关系。中条山铜矿、炉渣和铜片与虢国墓地青铜器微量元素相比较可以看出,中条山铜片 As、Co、Ag 比较低,铜矿和炉渣 Co 较高,而 Ag、As 较低,铜矿和炉渣差别不大,两者与铜片含量差

别较大,尤其是 Co 含量在铜片中含量较低。总的来看,这三者与虢国墓地的青铜器高 As、Ag,低 Co 的微量元素分析模式都不同。采用 SPSS 统计学软件,将中条山铜矿、炼渣及铜片与虢国墓地青铜器微量元素进行多元统计分析(图 3)。中条山的铜矿、铜片、炼渣数据在第一主成分上变化小,说明虽然在冶铸过程中,矿石中有些元素由于亲硫和亲铜性的不同使得各自所含的元素含量不同,但是对于中条山来说,这三者存在着一定的聚合度。而虢国墓地的数据在第二主成分上变化小,虢国墓地青铜器与山西中条山铜矿、炼渣及铜片都分布在不同的区域。以上分析表明,从铜矿到冶炼产品,微量元素会发生变化,但是对于中条山而言,铜矿中低 As、Ag 的特征,在产品中这两种元素保持着这种特征。总的来看,中条山的铜片与虢国墓地青铜器微量元素特征及分布模式不同,微量元素一般指示的是铜料的来源,因此虢国墓地青铜器的铜料来自于山西中条山地区的可能性较小,由于数据的有限性,还需今后的工作验证。

先前将虢国墓地的铅同位素数据与中条山方铅矿的同位素数据比较发现,其数据具有一定的重合性,铅同位素一般指示的是铅的来源,不排除虢国墓地铅矿来自中条山的可能性。

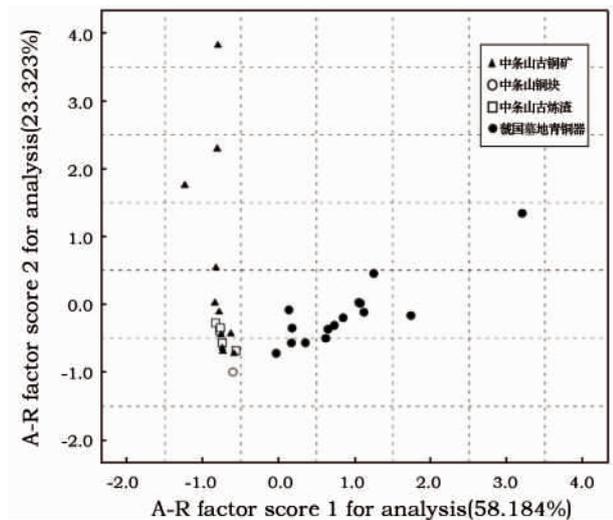


图3 虢国墓地青铜器与中条山铜矿、炉渣及铜片微量元素因子分析散点图

Fig. 3 Diagram of factor analysis of bronze samples from the cemetery of Guo State and Zhongtiao Mountain

3.2 与长江中下游地区古铜矿遗址的铜锭及铜矿微量元素的比较

西周时期的长江中下游地区,已经开始有铜矿采冶活动,该地区目前发现的西周时期开采的古矿遗址主要有湖北大冶铜绿山、江西瑞昌铜岭及安徽皖南沿江地区等。崔春鹏^[15]对长江中下游地区进行了调查,又发现了数量较多的主体年代为西周时期的青铜冶金遗址及采矿遗址,说明长江中下游地区的矿产资源开采在西周时期占据了重要地位。

将虢国墓地青铜器与长江中下游地区的铜锭和炉渣中的铜颗粒微量元素进行比较,皖南地区数据Co和Ni含量较高,与虢国墓地高As、Ag,低Co的分布模式不同,而与大冶铜绿山高As、Ag,低Co的特征相同。通过多元统计发现(图4),皖南地区与虢国墓地青铜器微量元素分布在不同的区域。而湖北大冶铜绿山的铜锭与虢国墓青铜器数据有重合,并且铅同位素表明,虢国墓地与长江中下游地区数据也有重合区域,说明虢国墓地的矿料有来自于长江中下游地区的可能性。

目前,长江中下游地区铜锭的微量元素分析数据较少,这一结果需进一步的研究验证。

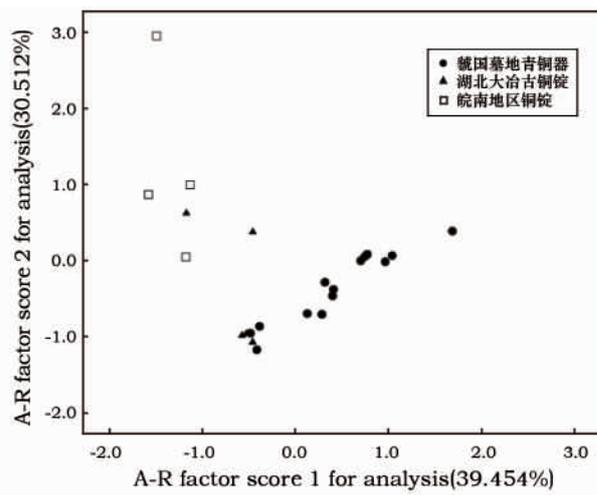


图4 虢国墓地青铜器与长江中下游地区古铜矿遗址铜锭及铜矿因子分析散点图

Fig. 4 Diagram of factor analysis of bronze samples from the cemetery of Guo State and the middle and lower reaches of Yangtze River

4 虢国墓地与其他遗址铜器微量元素对比分析

将中原地区两周之交的虢国墓地与东周时期郑韩故城的微量元素进行对比,来看位置相对较近区域,从西周晚期到东周矿料的变化。郑韩故城青铜器微量元素具有As、Sb、Ni较高的特点,而虢国墓地青铜器具有高As,较高的Ag和Sb。而其他元素Au、Te、Co、Ni、Zn相对较低,两者微量元素分布模式存在差异。通过虢国墓地与郑韩故城多元统计分析(图5),发现其各自分布在不同的区域。

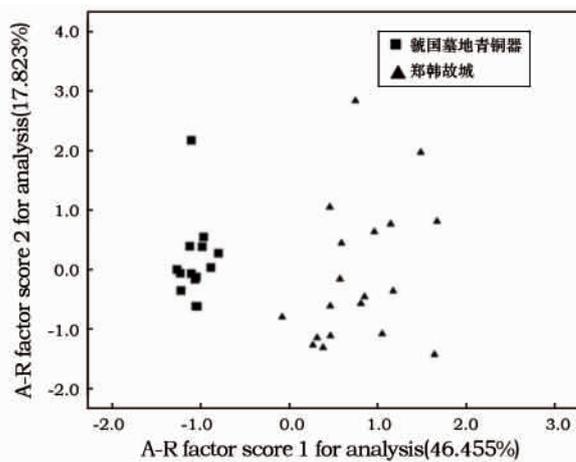


图5 虢国墓地与郑韩故城青铜器微量元素因子散点图

Fig. 5 Diagram of factor analysis of bronze samples from the cemetery of Guo State and the ancient city of Zheng and Han

根据李秀辉对郑韩故城青铜器的铅同位素比值分析数据,虢国墓地与郑韩故城的青铜器的铅同位素比值对比发现矿料来源不同,微量元素和铅同位素比值都显示东周郑韩故城与两周之际的虢国墓地的矿料来源存在着差异。将郑韩故城青铜器与长江中下游地区的大冶铜绿山、安徽南陵、江西的铜矿及铜锭的铅同位素数据对比分析发现其数据相接近。张宏英等^[16]对郑韩故城青铜器的微量元素分析发现,其与大冶灵乡铜锭的微量元素分布在一个区域,且与湖北铜绿山、安徽南陵、安徽铜陵的相接近。通过铅同位素和微量元素两者的分析,说明了虢国墓地与郑韩故城都使用了长江中下游地区的矿料,可能开采了不同矿带的矿产,也说明两周之交和东周时期都从长江中下游地区获得过矿产资源,该地区的矿产开采从西周晚期到东周时期的供给具有一定的延续性。

5 结 论

1) 通过对虢国墓地青铜器 15 个样品的微量元素分析发现,除一个样品来源特殊,可能采用了一种含 As、Ag 和 Sb 较高的矿料。其余样品微量元素都聚集在一起,不同墓葬的青铜器具有相同的矿料来源。这也佐证了铅同位素比值的分析结果,两者分析结果相同,即虢国墓地出土的青铜器的矿料来源较为单一和稳定。

2) 虢国墓地青铜器微量元素与各古铜矿的铜锭(块)和炉渣中的铜颗粒对比发现,与中条山的微量元素分布模式不同。与安徽皖南地区的古铜锭微量元素不同,和湖北大冶地区铜绿山铜锭微量元素有重合区域。说明虢国墓地青铜器铜料可能来源于长江中下游地区,但是不排除铅料来自中条山地区的可能性。

3) 虢国墓地与郑韩故城青铜器微量元素对比发现,矿料来源存在着差异,铅同位素结果也是如此。东周时期的郑韩故城与两周之交的虢国墓地青铜器矿料都采用了长江中下游地区的矿产,说明两周之交和东周时期都可能从长江中下游地区获得过矿产资源,该地区的矿产开采具有一定的连续性。

参考文献:

[1] 河南省文物考古研究所,三门峡市文物工作队. 三门峡虢国墓(第一卷) [M]. 北京: 文物出版社, 1999.
Hennan Provincial Institute of Cultural Heritage and Archaeology, Sanmenxia Archaeological Team. Cemetery of Guo State in Sanmenxia: volume 1 [M]. Beijing: Cultural Relics Press, 1999.

[2] 魏强兵,王鑫光,李秀辉,等. 三门峡虢国墓地出土青铜器的材质与矿料来源分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(1): 77-86.
WEI Qiangbing, WANG Xinguang, LI Xiuhui, et al. Analysis of material and mineral source of bronze unearthed from the cemetery of Guo State [J]. Nonferrous Metal (Extractive Metallurgy), 2019(1): 77-86.

[3] 陈建立,孙淑云,韩汝玢. 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: 一九六三年至一九九四年度发掘报告(上). 北京: 文物出版社, 2001: 559-573.
CHEN Jianli, SUN Shuyun, HAN Ruben. Analysis report on trace elements of bronze ware unearthed from Panlong City Site [M]// Hubei Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology. Panlong City: 1963-1994 Archaeological Excavation Report (part 1). Beijing: Cultural Relics Press, 2001: 559-573.

[4] FRIEDMAN A M, CONWAY M, KASTNER M, et al. Copper artifacts: correlation with source types of copper ore [J]. Science, 1996, 152(3728): 1054-1506.

[5] BRAY P J, POLLARD A M. A new interpretative approach to the chemistry of copper-alloy objects: source, recycling and technology [J]. Antiquity, 2012, 333(86): 853-867.

[6] 邵安定,梅建军,杨军昌,等. 秦始皇帝陵园出土彩绘青铜水禽铜矿料来源探索[J]. 文物保护与考古科学, 2015, 27(增刊1): 1-8.
SHAO Anding, MEI Jianjun, YANG Junchang, et al. Preliminary study of the provenance of the source of copper ore used for painted bronze waterfowl unearthed from Emperor Qinshihuang's Mausoleum Site Park [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2015, 27(Suppl 1): 1-8.

[7] 崔剑锋. 古代青铜器矿料来源的微量元素示踪研究评述[M]//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. 北京: 文物出版社, 2008: 118-129.
CUI Jianfeng. Comments on provenance study of ancient bronze artifacts by trace element fingerprinting [M]//CUI Jianfeng, WU Xiaohong. Provenance Study of Bronze Artifacts Unearthed from Yunnan Province, China and Vietnam. Beijing: Cultural Relics Press, 2008: 118-129.

[8] BRAY P J, CUÉNOD A, GOSDEN C, et al. Form and flow: the "karmic cycle" of copper [J]. Journal of Archaeological Science, 2015, 56: 202-209.

[9] 魏国锋. 古代青铜器矿料来源与研究的新进展[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2007: 36-52.
WEI Guofeng. New progress in sources and research of ancient bronze minerals [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2007: 36-52.

[10] 印群. 论虢国墓地新出夫人及太子墓的年代及相关族氏的来源[J]. 三代考古, 2006: 531-539.
YIN Qun. On the age of the new wife and prince of Guo tomb and the origin of the related nationality [J]. Archaeology of Three Dynasties, 2006: 531-539.

[11] 马克·波拉德,彼得·布睿,彼得·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.
POLLARD M, BRAY P, HOMMEL P, et al. The application of

- Oxford system in the study of ancient Chinese bronze ware [J]. *Archaeology*, 2017(1): 95 - 106.
- [12] 黎海超, 崔剑锋, 周志清, 等. 金沙遗址“祭祀区”出土铜器的生产问题研究 [J]. *边疆考古研究*, 2019(1): 335 - 348.
- LI Haichao, CUI Jianfeng, ZHOU Zhiqing, *et al.* Study on the production of bronze excavated from Sacrifice Area in Jinsha Site [J]. *Research of China's Frontier Archaeology*, 2019(1): 335 - 348.
- [13] 罗武干. 古麇地出土青铜器初步研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2008: 41.
- LUO Wugan. Primary study of bronze artifacts in ancient Jun State [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2008: 41.
- [14] 李建西. 晋南早期铜矿冶遗址考察研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2007: 36 - 52.
- LI Jianxi. Investigation and study on early copper mining and smelting sites in the south of Shanxi Province [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2011.
- [15] 崔春鹏. 长江中下游早期矿冶遗址考察研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- CUI Chunpeng. Investigation and study on early mining and smelting sites in the middle and lower reaches of the Yangtze River [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017.
- [16] 张宏英, 李秀辉, 李延祥, 等. 郑韩故城出土青铜器的矿料来源初步分析 [J]. *文物保护与考古科学*, 2015, 27(4): 39 - 44.
- ZHANG Hongying, LI Xiuhui, LI Yanxiang, *et al.* A preliminary analysis of the provenance of copper minerals unearthed in the ancient capital city of Zheng and Han [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2015, 27(4): 39 - 44.

Analysis of trace elements in bronzes unearthed from the cemetery of Guo State

WEI Qiangbing¹, LI Xiuhui¹, WANG Xinguang², CHEN Jianli³

(1. *Research Institute of History of Science and Technology and Cultural Heritage, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;*

2. *Henan Provincial Institute of Cultural Heritage and Archaeology, Zhengzhou 45000, China;*

3. *School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871, China)*

Abstract: The combination of trace element and lead isotope ratio methods can complement the ability to trace bronze minerals. Previous measurements of the isotope ratio of bronzes in the cemetery of Guo State suggest that the bronze ore material may have originated at Zhongtiao Mountain in Shanxi and the middle and lower reaches of Yangtze River. The elemental analysis of this time shows that the trace elements of the bronzes are completely different from those of the Zhongtiao Mountain copper deposit in Shanxi, but have the same characteristics as those of the copper deposits and copper ingots from Tonglu Mountain in the middle and lower reaches of Yangtze River, and at ancient mining and smelting sites in southern Anhui. In addition, both trace elements and lead isotopes show that the bronzes of different tombs in the cemetery of Guo State share a consistent source of minerals, indicating that the source of bronzes unearthed from the cemetery of Guo State was relatively simple and stable.

Key words: Cemetery of Guo State; Bronze; Trace element; Mineral source

(责任编辑 谢 燕; 校对 张存祖)