

陝西西安南郊戰國陵園遺址出土的

金銀材料技術分析與研究

楊軍昌、Paul Jett、
張天恩、丁岩

緒言

二〇〇四年的七月，陝西省考古研究所在西安市南郊長安區神禾原上的西安財經學院新校區進行考古勘探時，發現一座戰國時期的大型秦陵園遺址。該陵園南北長約五五〇米，東西寬約三一〇米；陵園內設一牆，隔陵園為南北兩區，北區南北長約四一〇米，其中在北區發現四墓道「亞」字型大墓一座，圍繞墓道兩側分佈有十二座陪葬坑；南區發現有夯土建築基址和灰坑等遺跡。其中編號為M1的大墓（圖一）和一座編號為K8的陪葬坑（圖二）的考古發掘工作已經結束。

「亞」字型大墓M1位於陵園北區，其墓道東西長約一四〇米、南北寬約一一三米，為夯築；墓室東西長約二十九米、南北寬約二十八米。這個大墓已經多次被盜，考古發掘出土的文物主要是一些小件器物，包括有金飾件、金帶飾、銅帶鉤、錯銀銅座、銀合頁，以及陶器玉器殘塊等。陪葬車馬坑K8面積約三十二平方米，清理出安車一座，挽馬骨架六具，還有鑲金銅泡、銀飾片及青銅車馬器等。

神禾原戰國陵園整體佈局完整、規模宏大，是目前發現的最大規模的戰國時期秦人的陵園建築遺址。根據陵園的位



圖一 四墓道「亞」字型大墓M1的發掘現場



圖三 墓葬M1出土的金飾件：高24mm，寬16.5mm，厚6mm，中空，其壁厚0.5~1mm；重13.9克



圖八 金飾件裝飾圖案的局部照片，清楚顯示出圖案線條的工藝特徵：線條的不流暢、走刀和線條兩側的翻邊，表明其裝飾圖案為刻劃形成。



圖九 金飾件圓弧側面外大內小的錐形孔，清楚顯示出圓周邊緣外翻的痕跡，表明孔為鑽成。



圖二 陪葬車馬坑K8

科學分析

用科學分析方法研究古代材料，首先要回答兩個最基本

術問題進行探討。
 本文以神禾原戰國陵園遺址發掘出土的金、銀材料為研究物件，應用現代科學儀器對其進行檢測與分析，以明確其材質和加工工藝，並對相關技術問題進行探討。

置、規模和出土文物，推斷陵園是秦始皇祖母夏太后的陵寢。該陵園具有典型的時代特徵，對於當時的陵園建築、陵寢制度和秦文化等研究都具有重要的學術價值。

的問題，一個是出土文物的材料屬性，一個是有關「產品」的加工工藝。在此基礎上，盡可能利用這些文物標本進行相關的科學分析與研究，以探討「產品」的來源，或原材料的來源問題等。
 從技術分析和工藝研究角度來講，取樣進行科學分析獲取的信息量會更大些，但文物的珍貴性和稀有性，就決定了不能輕率對出土的完整器物進行取樣。在我們的實驗研究中，針對出土文物的特點，分別用無損和取樣兩種方法進行科學分析，以期獲得有關原始



圖六 在墓葬M1清理出的銀薄片殘樣



圖七 車馬坑K8出土的周邊帶孔的銀薄片飾件



圖四 墓葬M1出土的銀合頁：展平長52mm，寬12mm，厚5mm；壁厚1—1.5mm；重19.4克



圖十一 可見銀合頁表面的一些孔洞，這些孔洞實際上是鑄造縮孔。能譜（EDS）成分分析表明，該銀合頁含95%銀和5%的銅，為Ag-Cu合金

材料更全面的技術資訊。

無損分析選擇了五件小件標本，分別為一件金飾件（圖三）、一件銀合頁（圖四）、一個錯銀鋪首（圖五）和兩件錯銀銅環（圖五）；而對兩件出土的殘樣則取樣進行金相檢驗，殘樣分別出土於墓葬M1（圖六）和陪葬坑K8（圖七）。

無損分析

無損分析的方法特別適合小件器物，它們的尺寸大小只



圖五 墓葬M1出土的銅座漆盒。下圖為銅座出土時的原始狀態，可見有銜環錯銀銅鋪首，以及殘留的漆皮和藍色、綠色及紅色顏料層，由此可以推斷這件器物原應是一件銅座漆盒，銜環錯銀銅鋪首屬於這個已殘損漆盒的裝飾件。上圖為保護修復後的銜環錯銀銅鋪首



圖十 錯銀銅環表面照片，可見銀缺失的凹槽，表明銀確為鑲嵌工藝製成。

顯微鏡下的顯微觀察

在顯微鏡下觀察標本有助

要能夠滿足掃描電鏡（SEM）樣品腔的空間要求就可以。在研究中，使用兩種無損方法對出土文物進行觀察與分析，顯微分析和掃描電鏡／能譜分析（SEM/EDS），其檢測的標本包括以上所述的金飾件、銀合頁、錯銀銅鋪首各一件和錯銀銅環二件。

於分析和研究遺留在器物表面的工具痕跡。圖八顯示的是金飾件表面裝飾圖案的細部，可以清楚看到圖案線條走刀、翻邊的痕跡，表明金飾件紋飾線條為刻刀刻成；在金飾件三個側面還分佈有三個小孔，孔呈外大內小的錐形，圖九顯示的是圓弧面上的錐形孔，可見孔的周邊翻邊的痕跡，由此推斷孔為鑽成。



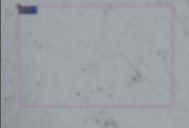
圖十是錯銀銅環的局部照

片，顯示出鑲嵌銀材的圖案，也可清楚看到一處丟失鑲嵌金屬銀的凹槽，表明銀確為鑲嵌形成。

掃描電鏡能譜分析（SEM/EDS）

把分析的標本放入掃描電鏡（SEM）樣品腔中進行無損分析時，使用的掃描電鏡帶有能譜分析儀。帶能譜分析儀的掃描電鏡最大優點是，既可以對樣品表面形貌進行觀察，又

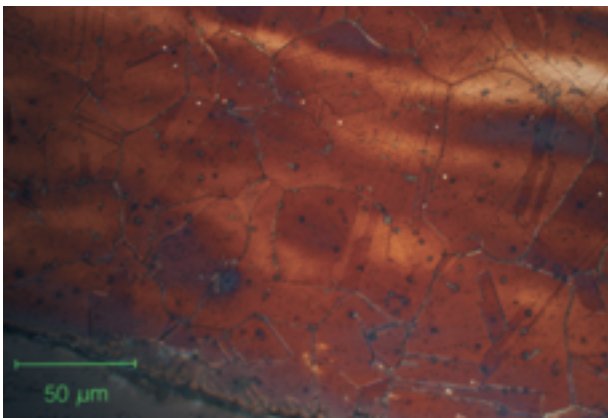
表1 出土文物表面能譜 (EDS) 半定量分析結果

序號	器物名稱	分析的位置 (被散射電子圖像)	合金成分
1	錯銀銅環 (圖五)		錯銀部分 97%銀 3%銅 銅體 95%銅 3%錫 1%鉛 1%硫
2	另一件錯銀銅環 (圖五)		錯銀部分 98%銀 2%銅 銅體 92%銅 8%錫
3	錯銀銅鋪首 (圖五)		錯銀部分 98%銀 2%銅 銅體 89%銅 10%錫 1%鉛
4	銀合頁 (圖四)		95%銀 5%銅 (在隱蔽處選擇一小塊，在顯微鏡下輕輕拋光，以去除器物表面污染物)
5	金飾件 (圖三)		100%金

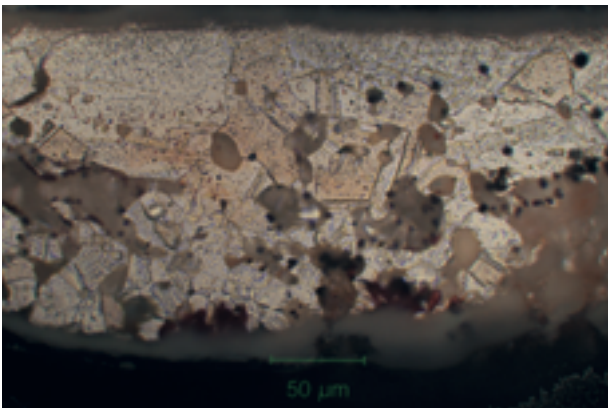
可以同時進行能譜分析，以對其材質成分進行檢測。本實驗所用的掃描電鏡型號為VEGA TS5136XM，能譜分析儀的型號是INCA-300，其工作電壓為25kV。這裡需要指出的是，在把樣品放入樣品腔中進行分析之前，需要對分析標本的表面進行清理，以去除器物表面的浮塵等污染物。這樣做，一方面可避免髒物污染儀器，另一方面可避免對分析結果造成可能的影響。五件出土標本能譜分析的結果列入表一。

圖十一是銀合頁表面的被散射電子圖像，可清楚看到其表面分佈的小孔，表明該銀合頁為鑄造成型。這些小孔是鑄造縮孔，是把金屬液體倒進鑄範中後，金屬液體在冷卻過程中收縮形成。

在掃描電鏡 (SEM) 中觀察錯銀銅鋪首和銅環的表面時，也發現了不少鑲嵌工藝上的缺陷，這些缺陷在顯微鏡下也可以觀察到。比如，鑲嵌物邊緣的不規整(表一—序號一、序號二和序號三中的圖像)、鑲嵌物之間的相粘



圖十二 車馬坑K8的銀飾件樣品浸蝕後的金相照片，顯示出了孿晶組織。



圖十三 墓葬M1樣品浸蝕後的金相照片，顯示出孿晶組織。

連(表一序號一中圖像)等。這些缺陷是評價古代工匠技術優劣的一個指標，也可能對研究當時的鑲嵌工藝方法有所幫助。

取樣分析

如前所述，在考古清理時，出土有一些殘樣標本，我們選取了兩個銀殘樣用於金相檢驗。K8的銀薄片取樣之前，先在顯微鏡下對這兩件樣品進

行了觀察，目的是在顯微鏡下觀察其表面可能存在的工藝痕跡。然後，在殘樣上切出一小塊用於金相檢驗(ME)和成分分析(SEM/EDS)。

金相檢驗

選擇的小塊銀樣放在模具中，用環氧樹脂包埋，在不同目數的砂紙上(320→400→600→800→1μm)進行磨光，然

後使用0.05μm的Al₂O₃研磨膏在拋光布上拋光樣品。拋光好的樣品浸蝕前後分別在顯微鏡下用不同的放大倍數進行觀察，並行照相和文字記錄。金相檢驗可以獲取有關樣品的加工工藝資訊。觀察樣品顯微結構所用的顯微鏡為萊卡公司的金相顯微鏡(Leica Reichert ME4A)，所配可攜式數碼相機為奧林帕斯公司生產的Olympus DP70。浸蝕銀樣所用浸蝕液是「酸化重鉻酸鉀水溶液」和「過硫酸銨／氰化鉀水溶液」(使用浸蝕液時一定要按照相關的操作規程進行，尤其是後者，氰化鉀有劇毒)。圖十二是K8銀薄片樣品浸蝕後的金相顯微照片，顯示出孿晶組織，為冷鍛後的退火組織；對樣品剖面的觀察表明，K8銀薄片的壁厚不均勻，測量結果顯示其最厚處約460μm，該樣品的銹蝕不均勻，但表面明顯有一銹蝕層，其最大數值約為33μm。圖十三是出土於墓葬M1的窄條銀樣品的金相照片，其顯微組織結構與車馬坑K8樣品的相同；

對剖面的觀察表明，其厚度也不均勻，壁厚最大數值約為170 μm ，樣品銹蝕不均勻，但並沒有形成一個明顯的銹蝕層。

掃描電鏡能譜分析 (SEM/EDS)

用環氧樹脂鑲嵌的樣品經過拋光後，噴碳，用掃描電鏡觀察，並進行能譜分析，以確定樣品合金元素的成分。本實驗使用的掃描電鏡型號是Philips XL30，所配的能譜分析儀是Acer Altos 11000，其工作電壓

表2 樣品的半定量分析結果

序號	成分分析結果	標本出土單位
1	98%銀, 1%金, 1%銅	M1
2	93%銀, 4%金, 3%銅	K8

為25kV。這裡把所分析樣品的合金元素成分結果列入表2。

討論

在中國出土有許多古代金銀材料或者使用金銀材料的器物，但系統的科學分析檢測與研究工作做的卻很少，陝西西安神禾原戰國時期秦人陵園的考古發掘使得我們有機會對出土的金和銀材料進行科學分析與研究。這裏就一些相關問題討論如下：

關於合金元素

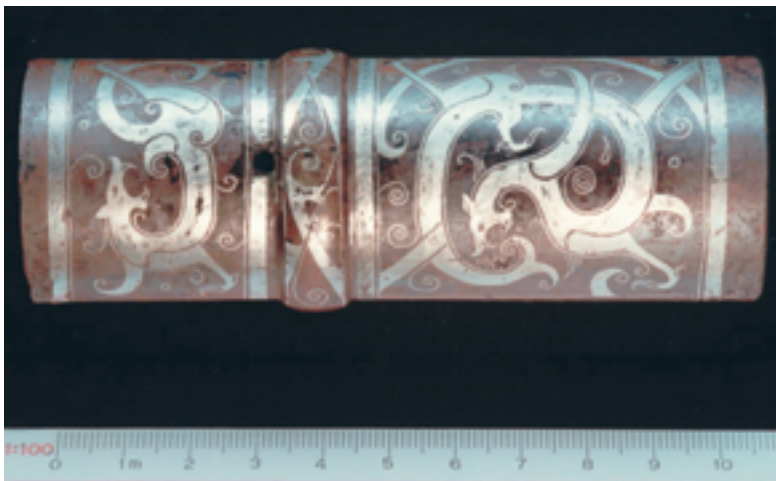
(一) 金合金。目前在中國發現的最早的金器是出土於甘肅省玉門附近的火燒溝遺址，其時代可追溯到夏代（約西元前二〇七〇—一六〇〇年）。在之後的商周時期，金的使用均有考古學的證據，但遺憾的是相關科學分析與研究工作並沒有系統的開展，因此，現在還不清楚早期的金是使用的自然金還是來自金礦的冶煉。四川省成都市金沙遺址出土有一些金飾件，其材料種類有金箔和

金薄片，時代為商代晚期至西周早期。對其中十二件樣品的科學分析表明，金沙遺址出土的金飾件材料是金銀合金，含約百分之八十三至百分之九十四的金，約百分之五至百分之十六的銀，而銅的含量則比較穩定，約為分之一。目前也不能確定金沙遺址出土的金材料使用的是自然金還是人工冶煉的金礦。

這裡在我們的分析與研究中，僅對一件金飾件進行了無損分析，結果表明其材料為純金，可能為人工冶煉的金所製。

在中國，考古出土的金材料不少，但科學分析資料極少，很難就相關的技術問題進行探討。對於中國古代金屬「金」的全面認識，尚需更多系統的科學分析與深入研究。

(二) 銀合金。本文分析檢測了六件銀樣品，其中四件是無損分析，兩件取樣分析。能譜分析表明，無損分析的四件標本均為銀銅合金（Ag-Cu），其中銅含量為百分之二至百分



圖十四 戰國時期「錯銀」銅飾件，出土於陝西東郊的一個戰國墓葬。

(注：該銅飾件素紅色背景與錯銀的白色極為和諧，極可能為古代工匠有意着色形成，體現了技術與藝術的完美結合。關於當時金屬構件著色的工藝問題，很值得從技術角度在科學分析與檢測的基礎上進行深入地探討和研究)

之五；取樣分析的兩件樣品為銀銅金合金 (Ag-Cu-Au)，其中含金分別為百分之一和百分之四，而含銅分別為百分之一和百分之三。

Freer Gallery of Art 收藏有幾件被認為是戰國時期的銀器，編號分別為

RLS1997.48.515.1a-b 和 RLS1997.48.515.2a-b，X 螢光無損分析 (XRF) 結果表明，它們均為含少量金、銅和鉛的銀製品：百分之九九·七二銀，百分之〇·〇六金，百分之〇·一六銅和百分之〇·〇四鉛；百分之九九·七三銀，百

分之〇·〇五金，百分之〇·一九銅和百分之〇·〇一鉛。目前，發現的使用銀的最早實物資料是出土於甘肅省的火燒溝遺址的一件銀鼻飾，而有研究表明這一銀鼻飾並非本地生產，極大可能是外來品。值得注意的是，在之後的商、

周時期一直未有金屬銀使用的考古證據，直到戰國早期銀在古代的中國才出現，並開始普遍應用，而且大多是作為鑲嵌材料使用的，正如圖十四所示的「錯銀」銅飾件一樣。在中國，戰國之前的銀是很值得關注和深入調查與研究的。

另外一個相關問題是關於銀幣是什麼時候在中國開始使用的？在河南省扶溝縣的古城村出土有十八件「銀布幣」，被認為是最早的銀幣。但是，這件鏤形銀器並沒有進行科學分析，其材料屬性尚需進一步的科學檢測與分析。這批樣品由於其珍貴性，不能取樣分析，但是在當今科學技術發達的今天，用無損的方法完全可以對其材質進行檢驗，比如用掃描電鏡和X螢光方法都可以，以明確其材料屬性。

很顯然，與神禾原同時期的人們使用的金屬銀材，是使用的自然銀還是人工冶煉的銀這一問題，同樣是一個需要深入調查和系統科學分析與研究才能解決的課題。

關於銀合金材料的加工工藝

正如前所述，在我們的研究所案例中，銀作為鑲嵌材料或作為一個薄片飾件或者象銀合金一樣的部件使用，這些銀質材料或鑄造或鍛打或鑲嵌，所以，銀合金材料的加工工藝也就包含以下三種：鑄造、鍛造和鑲嵌。這些加工方法是直接來自當時成熟的青銅工藝技術。

後記

這裡需要說明的是，本文

發表的研究結果只是中國陝西省考古研究所與美國 Freer Gallery of Art / Arthur M. Sackler Gallery of Smithsonian Institution「中國古代出土材料科學分析與研究」國際合作專案的一部分。樣品的金相檢驗是在美國史密森尼博物院佛利爾／沙可樂博物館的文物保護與科學研究部進行的；標本的無損檢測與分析是在中國西安應用物理研究所進行的。

參考文獻：

- 一、陝西省考古研究所《〇〇五年《考古年報》，頁二〇—二四。
- 二、張天恩、侯甯彬、丁岩，《陝西長安發現戰國秦陵園遺址》，《中國文物報》，二〇〇六年一月十五日。
- 三、甘肅省博物館，《甘肅省文物考古工作三十年》，《文物考古工作三十年》，文物出版社，一九七九年。
- 四、蘇榮馨等，《中國上古金屬技術》，山東科技出版社，一九九五年，頁三五—三三六。
- 五、齊東方，《唐代金銀器之研究》，中國社會科學院出版社，一九九九年。
- 六、成都市文物考古研究所、北京大學考古文博院，《金沙淘珍—成都市金沙遺址出土文物》，文物出版社，二〇〇一年四月。
- 七、朱章義、張擎、王方，《成都金沙遺址的發現、發掘與意義》，《四川文物》二〇〇二年第一期。
- 八、肖璘、楊軍昌、韓如玢，《四川成都金沙村遺址出土金屬器的實驗分析與研究》，《文物》二〇〇四年第四期，頁七八—八九。
- 九、Freer Gallery of Art/Arthur M. Sackler 文物保護科學研究室科學分析技術檔案資料。
- 十、Bunker, Emma 1994, 'The Enigmatic Role of Silver in China', *Orientalis*, 25 (11) : 73-78.
- 十一、趙新來：《扶溝古城新出土的金銀幣》，《中國錢幣》一九八三年第三期。