

贵金属珠宝饰品材料学

Precious Metal Jewelry Materials

宁远涛 宁奕楠 杨 倩 编著

 冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

贵金属珠宝首饰材料学

Precious Metal Jewelry Materials

宁远涛 宁奕楠 杨倩 编著

北 京

冶金工业出版社

2013

内 容 简 介

本书内容涉及贵金属及其珠宝材料的基本物理与化学性质、贵金属珠宝饰品色度学、冶金学和材料学；详细地阐述了贵金属合金饰品和装饰材料，贵金属镀层、涂层和包覆材料，金属间化合物和实体非晶态材料，贵金属牙科修复材料以及作为贵金属珠宝饰品天然伴侣的各种有机和无机宝石材料的结构、性质和应用；介绍了贵金属珠宝饰品的制造技术和现代高科技在贵金属珠宝饰品制造中的应用、贵金属珠宝饰品的品质检验和印鉴方法、贵金属珠宝饰品在制造和使用中的安全防护和保护问题及现代贵金属的供需关系和我国贵金属珠宝饰品市场发展前景。

本书可供从事贵金属材料科学和从事贵金属珠宝饰品研究、设计、生产的科技工作者及相关专业的师生参考，也可作为贵金属珠宝饰品消费者和鉴赏者的参考读物。

图书在版编目(CIP)数据

贵金属珠宝饰品材料学/宁远涛, 宁奕楠, 杨倩编著. —北京:
冶金工业出版社, 2013. 8

ISBN 978-7-5024-6319-9

I. ①贵… II. ①宁… ②宁… ③杨… III. ①贵金属—
首饰—金属材料 ②宝石—首饰—原料 IV. ①TS934. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013) 第 195895 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 张熙莹 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6319-9

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2013 年 8 月第 1 版, 2013 年 8 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 25.5 印张; 613 千字; 394 页

76.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

金银作为珠宝首饰的历史可以追溯到人类文明的启蒙时代，世界上各地区与各民族的先民都制作了大量华美的金器与银器，成为世界灿烂文明的一个组成部分。事实上，一部金银的开发和应用历史就是一部人类文明史。铂族金属的发现与命名时间虽然较金银为晚，但它们被用作装饰材料的历史也很久远。在现代社会，虽然贵金属及其合金已成为基础工业、尖端工业和高新技术必不可少的关键材料，但黄金、白银、铂金和钯金的主要应用领域仍是珠宝首饰业，各类贵金属珠宝饰品已成为人类生活与文明的组成部分之一，各类贵金属投资产品已成为人们抗击金融风险 and 保值增值的最佳理财产品。当今世界每年用于珠宝首饰业的黄金量保持在 3000t 以上，白银珠宝首饰量保持在 5000t 以上，铂金和钯金用量在百吨以上。中国贵金属珠宝首饰每年的银用量上千吨，黄金用量在 500t 以上，铂金和钯金的年用量在 80t 以上。贵金属珠宝首饰已成为我国的重要产业之一，据初步统计，中国珠宝行业的从业人员目前已超过 300 余万人（不包括从事贵金属冶金和材料加工的人员），2010 年我国珠宝市场的销售额约为 1800 亿元，占全球市场的 10% 以上；预计到 2020 年，中国珠宝产业年销售总额将达到 3000 亿元，出口超过 120 亿美元。在世界珠宝首饰业中，中国珠宝市场一直繁荣兴旺，“一枝独秀”，占据世界珠宝首饰制造和消费的主导地位。中国已成为世界最大的珠宝消费市场，也将成为全球最具竞争力的珠宝首饰制造和贸易中心之一。中国贵金属珠宝市场繁荣兴旺，对促进就业、拉动内需、促进外贸和繁荣经济都具有重要意义，也有利于在我国实现“藏金于民”和“藏铂于民”的贵金属储备战略。鉴于中国贵金属珠宝首饰业的快速发展，作者认为有必要写一本关于贵金属珠宝饰品材料学的专著，总结贵金属珠宝饰品材料的历史发展，阐述影响贵金属珠宝饰品材料的色泽、结构和性能的基本原理，推行国家标准，规范市场秩序。

本书是一本关于贵金属珠宝饰品材料学的综合性科技论著，主要内容涉及

贵金属及其珠宝材料的基本物理与化学性质, 贵金属珠宝饰品色度学、冶金学和材料学。全书分 16 章, 介绍了贵金属珠宝饰品和贵金属钱币的历史发展和社会功能, 详细地阐述了用作珠宝饰品和装饰品的各种传统贵金属材料, 如彩色开金与白色开金珠宝材料, 银与银合金、铂与铂合金、钯与钯合金、贵金属镀层、涂层和包覆材料、贵金属牙科修复和装饰材料等的结构、性质和应用以及相关的基本原理; 阐述了新型的贵金属珠宝饰品材料, 如彩色贵金属金属间化合物材料、实体非晶态材料、具有马氏体结构的斑斓闪烁珠宝饰品材料等; 阐述了贵金属珠宝饰品材料和珠宝饰品的各种制造技术和现代高科技在贵金属珠宝饰品制造中的应用。本书还介绍了作为贵金属珠宝饰品天然伴侣的非贵金属饰品材料、各种有机和无机宝石材料的结构、性质和应用, 贵金属珠宝饰品的品质检验和印鉴方法、贵金属珠宝饰品的鉴别和保护, 贵金属珠宝饰品在制造和使用中的安全防护和环保问题, 现代贵金属的供需关系和投资趋势及我国贵金属珠宝饰品消费概貌和发展前景。

全书内容覆盖面十分广泛, 涵盖贵金属珠宝饰品材料的各个方面。作者本着雅俗共赏的理念, 本书既有相关材料在应用中所涉及的基本原理的阐述, 也有通俗介绍。本书可供从事贵金属材料研究与生产、贵金属珠宝饰品设计和生产的科技人员参考, 也可作为相关专业师生的参考读物, 此外还可对贵金属珠宝饰品消费者、投资者和鉴赏者提供参考。

在本书的撰写与出版过程中, 得到了许多同事和同行专家的热情鼓励。杨正芬高级工程师为本书做了详细的校对和修改, 文飞和胡新教授提供了技术帮助, 昆明市“五华区文博商会”为本书出版提供了资助, 作者在此一并以诚挚的感谢。

书中不足之处敬请专家、广大同仁和读者批评指正。

作 者

2013 年 1 月于昆明

目 录

1 贵金属珠宝首饰的历史	1
1.1 古代金饰品和金饰艺术的发展	1
1.2 古代银饰品和银饰艺术的发展	7
1.3 古代铂饰品和铂饰艺术的发展	11
1.4 贵金属珠宝首饰的社会功能	15
参考文献	17
2 贵金属的性质	19
2.1 贵金属在元素周期表中的位置	19
2.2 贵金属的原子和晶体学性质	19
2.3 贵金属的同位素	20
2.4 贵金属的化学稳定性	22
2.5 贵金属的电化学性质	30
2.6 贵金属的生化特性	31
2.7 贵金属的光学性质	32
2.8 贵金属的热学、电学与磁学性质	33
2.9 贵金属的力学性质	34
2.10 贵金属变形与加工硬化特性	35
2.11 贵金属再结晶特性	37
2.12 贵金属装饰材料的基本特性	38
参考文献	38
3 贵金属饰品材料色度学	40
3.1 色度坐标系	40
3.2 Au-Ag-Cu 合金的色度图	44
3.3 合金元素对贵金属颜色的影响	49
3.4 彩色开金的颜色	52
3.5 白色开金的米制色度坐标	54
3.6 白色开金的黄色指数和白色分级	57
3.7 In 和 Al 对 Au 合金颜色的影响	60
3.8 金属间化合物的颜色	61

3.9 具有类马氏体转变合金的光学特征	62
参考文献	63
4 贵金属装饰合金冶金学	65
4.1 贵金属装饰合金的强化效应	65
4.2 贵金属装饰合金微合金化	73
4.3 Au-Ag-Cu 系彩色开金冶金学	77
4.4 微量 Si 对颜色开金性能的影响	81
4.5 Au-Ti 彩色开金合金	82
4.6 白色开金冶金学	83
4.7 改进型白色开金合金	87
4.8 “示斑金”的结构特征	89
参考文献	91
5 金合金饰品材料	93
5.1 金合金饰品的成色	93
5.2 纯金和微合金化高强度金饰品材料	94
5.3 23.7K Au-Ti 饰品合金	96
5.4 Au-Ag-Cu 系彩色开金饰品合金	97
5.5 紫金与蓝金饰品材料	111
5.6 斑斓闪烁“示斑金”饰品合金	111
5.7 白色开金饰品合金	114
5.8 金和开金合金的应用	118
参考文献	119
6 银合金饰品材料	121
6.1 银的基本特性	121
6.2 合金元素对银性能的影响	123
6.3 珠宝饰品用银合金	125
6.4 银与银合金饰品防晦暗的某些途径	132
6.5 银饰品与银器具	133
6.6 银器制造技术	137
6.7 银饰品和银器具的发展前景	138
参考文献	139
7 铂合金饰品材料	140
7.1 铂与铂合金珠宝饰品概况	140
7.2 铂的基本特征	141
7.3 铂饰品合金的强化效应	142

7.4 高成色高熔点铂合金珠宝饰品材料	143
7.5 高成色低熔点铂合金饰品材料	151
7.6 低成色铂合金饰品材料	152
7.7 表面硬化铂与铂合金饰品材料	153
7.8 铂金属间化合物饰品材料	155
7.9 粉末冶金彩色铂合金装饰材料	156
7.10 Pt 饰品合金熔模铸造	157
7.11 铂珠宝饰品与豪华铂表	158
参考文献	160
8 钯合金饰品材料	162
8.1 钯及钯合金的发现与发展	162
8.2 钯的基本性质和强化效应	162
8.3 钯合金饰品的成色	164
8.4 高成色白色钯饰品合金	165
8.5 Pd-Ag 和 Pd-Ag-Ni 白色饰品合金	170
8.6 表面硬化钯与钯合金	172
8.7 黄色 Pd-In 合金	172
8.8 钯饰品合金的熔模铸造和焊接特性	176
8.9 钯饰品合金与其他白色饰品合金的比较	178
8.10 钯饰品合金的应用	179
参考文献	181
9 贵金属流通和非流通硬币	183
9.1 历史上的流通金币	183
9.2 历史上的流通银币	188
9.3 历史上的铂币	192
9.4 贵金属收藏纪念币与纪念章	193
9.5 贵金属投资硬币	199
9.6 贵金属硬币制造方法	203
参考文献	204
10 贵金属牙科修复与装饰材料	206
10.1 贵金属牙科材料历史简述	206
10.2 贵金属牙科合金设计基础	207
10.3 金基牙科合金	209
10.4 低金和无金牙科合金	213
10.5 牙科烤瓷合金	216
10.6 贵金属合金植入材料	219

10.7	牙科用汞齐合金和无汞填充材料	220
10.8	实用牙科合金的化学稳定性	222
10.9	贵金属牙科材料应用与发展前景	225
	参考文献	229
11	贵金属饰品的焊料与焊接	231
11.1	概述	231
11.2	贵金属饰品合金钎料和钎焊	232
11.3	贵金属饰品合金熔焊	244
11.4	贵金属饰品电阻焊	245
11.5	贵金属饰品激光焊接	245
11.6	贵金属饰品固相结合	248
11.7	不同焊接方法对饰品合金的结构和性能的影响	251
11.8	贵金属饰品抛光和表面清洗	253
	参考文献	255
12	贵金属涂层装饰材料	257
12.1	贵金属珠宝饰品表面着色	257
12.2	装饰性电镀贵金属饰品材料	260
12.3	化学镀贵金属饰品材料	271
12.4	贵金属气相沉积	274
12.5	贵金属汞齐化涂层技术	275
12.6	贵金属涂层浆料与装饰艺术	277
12.7	贵金属感光材料与照相术	281
12.8	金箔与贴金装饰技术	283
	参考文献	285
13	贵金属珠宝饰品的伴侣材料	287
13.1	非贵金属与合金饰品材料	287
13.2	木质装饰材料	292
13.3	塑料装饰材料	293
13.4	骨质装饰材料	293
13.5	有机珠宝	295
13.6	宝石	298
13.7	人造宝石与仿制宝石	313
	参考文献	315
14	贵金属珠宝饰品的制造技术	316
14.1	贵金属型材制造技术	316

14.2	贵金属合金型材制造珠宝饰品	318
14.3	贵金属粉末冶金造型和彩色装饰材料与饰品	324
14.4	贵金属合金熔模铸造珠宝饰品	326
14.5	贵金属饰品电铸成型	330
14.6	光电加工与成型技术用于制造贵金属饰品	336
14.7	化学加工制造贵金属饰品	338
14.8	贵金属饰品表面加工与装饰	340
14.9	贵金属实体非晶态合金装饰材料	343
	参考文献	346
15	贵金属珠宝饰品品质检验与保护	348
15.1	贵金属珠宝饰品成色检验与标志	348
15.2	贵金属珠宝饰品的定性鉴别方法	354
15.3	贵金属试金石分析方法	356
15.4	贵金属饰品成色定量检验	360
15.5	贵金属珠宝饰品生产和使用过程中的某些环保问题	363
15.6	贵金属珠宝饰品的保存与维护	368
	参考文献	369
16	贵金属供需关系和投资趋势	370
16.1	贵金属储量与产量	370
16.2	贵金属储备	375
16.3	贵金属价格变化趋势	378
16.4	贵金属投资产品	380
16.5	贵金属需求和投资趋势	383
16.6	中国贵金属珠宝饰品消费概貌和发展前景	391
	参考文献	394

1 贵金属珠宝饰品的历史

贵金属是金、银、铂、钯、铑、铱、钇、钕八个金属元素的总称。贵金属因具有美丽的颜色、稳定的化学性质、好的观赏收藏价值和高的保值增值作用，自古就用于制造饰品与装饰材料。金银作为饰品材料的历史可以追溯到人类文明的启蒙时代，世界上各个地区各民族的先民们都制作了大量华美的金器与银器，成为世界灿烂文明的一个组成部分。铂族金属的发现与命名时间虽然较金银晚，但它们被用作装饰材料的历史也同样久远。

1.1 古代金饰品和金饰艺术的发展

1.1.1 古代金资源与产量

自然界存在着“自然金”，中国古代先民称之为“生金”。“自然金”不是纯金，而是含有或混合有其他元素的“合金”或混合金。自然金具有光彩夺目的光泽和沉重的手感，一旦显露于山岩、河谷和土表时，容易被人们发现和采集。因此，金是人类最早发现的金属，它的发现年代早于铜和银。

自然金的成分因地而异，通常金含量为 80% ~ 95%，其他元素主要是银（最高含量达 20%），少量铜和微量铁、铂等。在古埃及发现了大量砂金和块金，金的纯度约 80% ~ 85%，其余成分主要为银。俄罗斯乌拉尔山脉的块金纯度达 95%，银含量为 4% ~ 5%。在美国加利福尼亚和澳大利亚昆士兰发现了世界上最纯的自然金，金含量高达 99.5% ~ 99.9%，余为微量铜和银^[1-4]。小的自然金有麸片金、片金、鳞片金、掌状金、棒状金、树枝状金，大的自然金则有“块金”和“狗头金”等。狗头金的发现被认为是采金史上大事，“千百年间有获狗头金一块者，名曰金母”（明朝《天工开物·五金》）。1 世纪和 11 世纪在湖南宜阳曾发现 4.75kg 和 24.5kg 的狗头金；2002 年在青海省发现了一块重 4.018kg 的狗头金。据资料介绍，世界各国历史上都发现了狗头金，质量在 10kg 以上的块金已发现了 8000 ~ 10000 块，质量超过 30kg 的有几十块，最重的是 1872 年在澳大利亚发现的重 285kg 的“板状霍尔特曼”块金^[1,4]。在澳大利亚维多利亚州盛产黄金的巴拉瑞镇的黄金博物馆内展示有许多几十到上百千克重的狗头金。图 1-1 所示为维多利亚州于 19 世纪中叶发现的自然块金的形态，其中图 1-1(a) 是 1855 年在巴拉瑞镇发现的自然金，重 68.98kg；图 1-1(b) 是 1869 年在瑞奥拉镇发现的自然金，重 70 余千克，其形态似狗头。

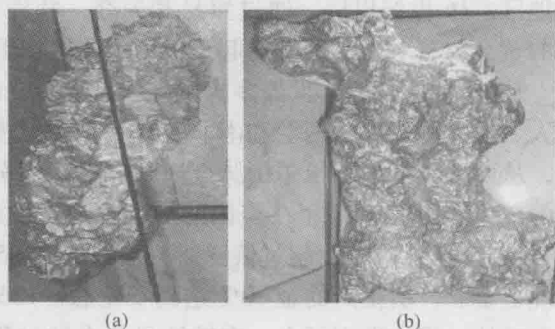


图 1-1 澳大利亚维多利亚州于 19 世纪中叶发现的自然块金的形态

古代先民最先找到较大的自然金块,随后开采砂金。在各洲大陆的沿海和河流沿岸的砂金矿和某些山脉的砂金矿都是采金的主要来源,如在埃及红海沿岸和上尼罗河地区、赞比西河、尼日尔河、塞内加尔河、黑海沿岸、爱尔兰岛、莱茵河、中亚细亚底格里斯河和幼发拉底河上游、乌拉尔山脉、南美洲的厄瓜多尔和哥伦比亚地区、印度河、恒河、中国的长江、汉水、洞庭湖滨等诸多河流及地区都是采掘黄金的主要源地。总的来说,中国、埃及、印度、小亚细亚等古代文明中心地区都盛产自然金。

在保加利亚靠近黑海的瓦尔纳发现了公元前4000年前的经过加工的共2000余件(重约5.5kg)黄金宝藏和古代金冶炼加工技术相关的记载,显示出当时人们已经懂得了黄金的冶炼加工技术。冶金史学家们认为可将它作为人类实质性开采和冶炼黄金的历史年代^[3,5]。在早期青铜器时代(4800年前),爱尔兰是金、银的主要产地。在埃及的一处公元前2300年的古遗址墙壁上发现了金称量、熔炼、熔铸、金板压延等工艺的浮雕。这个历史时期,人们已经知道通过氧化清除金中的贱金属和银。公元前2000年前,在土耳其的吕底亚地区发现了砂金矿带,公元前650年,当地金冶炼技术很发达,所生产的金用于制造质量和纯度准确的金币。公元元年期间,西班牙发现了巨大的沉积矿床,采用了水力冲挖方法采金^[3]。

中国古代早有山金和砂金之分。从一些古籍的记载表明,中国古代利用的金资源主要是砂金矿藏,并以冲积型砂金矿床为主,残积型和坡积型矿床次之^[1]。战国时代的楚国拥有大量黄金就在于长江、汉水、洞庭湖流域盛产黄金。此外,云南、贵州、山东、福建等地也出产黄金。在战国时代黄金已成为物质财富的代表,动辄以百镒、千镒(斤)计。狐刚子的《出金矿图录》论述了我国古代矿脉的分布规律,指出早在汉代已开采山金。古籍《本草拾遗》记载:“常见人取金,掘土深丈余,至纷子石,石皆一头黑焦,石下有金……”。它不仅描述了金矿床的分布,也表明了我国古代也开采脉金矿,这是采金史上的一大进步^[6,7]。明朝李时珍在他所著《本草纲目》中科学地描述了金的成色:“金有山金沙金两种,其色七青八黄九紫十赤,以赤为足色”,表明古人已经认识到了杂质或合金元素对金颜色的影响。

1492年,哥伦布发现了美洲。当时海地的土著人手中拥有金块,引起了西班牙人的兴趣。1532年西班牙人征服了秘鲁之后,印加统治者支付的赎金是一屋黄金,约为6t^[1],可见南美洲早已采集黄金并有丰富的积累。此后,南美洲成了欧洲人寻找和开采黄金的重要地区。16世纪以后,通过贸易和掠夺,欧洲又从亚洲获得了大量金和银。南美洲和亚洲的黄金财富对欧洲的发展起了极为重要的作用。

从19世纪开始,世界多次掀起了大规模“淘金热”,淘金足迹遍布俄罗斯、美国、加拿大、澳大利亚、新西兰和南非等地,使采集黄金的活动达到了新高潮。俄罗斯地域广阔,从西伯利亚经乌拉尔山脉至黑海和地中海分布有丰富的金资源,在1847年它成为最大的金生产国。1848年在美国的加利福尼亚发现了金矿并采用水力冲挖方法采金,1853年它生产金达到93t,超过俄罗斯的金产量。1851年澳大利亚的新南威尔士和维多利亚州发现了金矿,所生产的金80%送到了伦敦。1867年在南非金伯利发现了钻石矿,在开采钻石矿的过程中发现了金,在继续寻找金的过程中于1886年在约翰内斯堡发现了含金大矿脉,金的品位高达31~62g/t。南非的金矿深埋在地下,开采需要新的技术。1887年以后,陆续发明了金银氰化法、锌屑沉淀法等新的提取金的专利技术,使金的提取与生产进

入了以科学技术为主的新历史时代,也使南非成为世界第一产金大国,1899年它的金产量占西方世界的25%,1910年占33%,随后达到60%~70%。在20世纪70年代,南非的黄金年产量达到了1000t,在几十年内一直占据世界第一位。1896年加拿大的勘探人员在北部育康河的支流发现金矿,随后在此地区开采金直至1966年^[5]。

表1-1^[1]列出了自公元前4000年至公元2000年间世界黄金累积产量,6000年间共产黄金156152t,其中76%是20世纪开采的。这6000年间出现了7次黄金生产高峰期:第一高峰期是公元前2000~公元元年,源于中国、埃及等文明古国大量采金;第二高峰期是1492~1600年,是发现美洲后黄金大量流入欧洲;第三高峰期是1600~1800年,是南美洲砂金和脉金矿床发现后黄金产量激增期;第四高峰期是1820~1880年,是在西伯利亚、加利福尼亚、澳大利亚和新西兰发现砂金和脉金矿床后;第五高峰期是1890~1920年,反映了在阿拉斯加、加拿大和南非发现大型金矿藏之后金产量的增长;第六高峰期是在20世纪30年代经济大萧条时期黄金开采量的增长;第七高峰期是20世纪70年代取消了金官价和实行金价自由浮动后引发黄金大量开采和产量迅速增加。在19世纪以前,中国黄金产量一直名列世界前茅,1888年黄金产量13.452t,居世界第五位。20世纪80年代以后,中国黄金生产获得了快速发展,产量稳步上升,1998~2000年连续3年超过170t^[1]。

表1-1 公元前4000年至公元2000年世界黄金累积产量

年 代	年均产量/t	区间产量/t	区间产量 比例/%	累积产量/t	累积产量 比例/%	人均占有量 /g
公元前4000~公元前2000	1.5	3000	2.0	3000	2.0	181.4
公元前2000~公元前1000	12.0	12000	7.7	15000	9.6	360.0
公元前1000~0	8.0	8000	5.1	23000	14.7	209.8
0~700	6.0	4000	2.6	27000	17.3	121.9
700~1200	1.0	500	0.3	27500	17.6	93.6
1201~1493	3.0	1000	0.6	28500	18.3	70.9
1494~1600	7.0	715	0.5	29215	18.7	62.4
1601~1700	9.0	896	0.6	30111	19.3	48.2
1701~1800	19.0	1904	1.2	32015	21.0	42.5
1801~1850	24.0	1212	0.8	33227	21.3	31.2
1851~1900	210.0	10430	6.7	43657	28.0	28.3
1901~1950	730.0	36607	23.4	80264	51.4	34.1
1951~1984	1210.0	41280	26.4	121544	77.8	31.2
1985~1994	1989.0	19886	12.7	141430	91.0	22.7
1995~2000	2441.5	14649	9.4	156152	100.0	22.7

注:区间产量比例为区间产量占总产量的比例;累计产量比例为区间累计产量占总产量比例。

1.1.2 国外古代金加工技术和金饰艺术

金有极好的延展性和可锻性,它的熔点不很高,因此它是最早被加工和用做饰物的金属。从黑海边瓦尔纳发掘的公元前4000年前的经过加工的2000余件黄金宝藏来看,说明当时人类已经掌握了把自然金加工成材并通过熔铸或雕刻制成饰品的整套技术工艺^[8,9]。黄金光辉夺目,古埃及的法老们认为“黄金是不朽的象征”。因此早年的黄金为国王、王室和贵族所有,通常用来装饰寺庙和制造装饰艺术品,甚至用于制造金棺埋葬法老以保证

永远不朽。考古发现,公元前 2700 年,埃及国王的精致头盔就采用薄金片制造;公元前 1361 ~ 公元前 1352 年埃及国王 Tutankhaman 的遗体放在厚 2mm、重达 110kg (约 242 磅) 的金棺内,金棺是铸造的,厚度相当均匀,金棺的盖含有足量的银以至显示黄绿色,他头上戴的面罩也是用锤击的金片制造的。公元前 862 年,吕底亚人使用 Au-27Ag 绿色合金制作硬币,币上有凸起的浮雕图案。公元前 1 世纪至公元 4 世纪,罗马帝国的疆域广阔,它的黄金生产和金饰技术得到发展,公元 32 年罗马帝国亚历山大大帝去世,他的遗体放在用黄金包封的玻璃棺内。罗马帝国崩溃后,拜占庭帝国(今君士坦丁堡)成了金饰中心,它的金饰技术非常著名,同时还发展了珐琅技术,超过欧洲人几百年。

印度也是发现和使用金较早的国家,约在公元前 10 世纪,印度的诗文描写“金是由火神而生,永生不朽”。约在 4 世纪,印度人掌握了金箔制造技术和通过机械粉碎法将金箔制成金粉的技术;9 世纪掌握了汞齐法制备金粉的技术^[1]。

在美洲的墨西哥、哥伦比亚和秘鲁等地出土了大量古代金饰品,它们主要用于装饰宗教建筑物,其制造方法与艺术风格不同于欧洲和亚洲。公元前 3400 年前,南美洲的工匠们已会将金加工成金箔并贴在铜制品上。50 ~ 750 年间,穆奇帝国(今秘鲁北部和哥伦比亚一带)创造了相当繁荣的穆奇文化,玛雅的金匠们不仅使用金、银和铜金属制备各种装饰品,而且利用这些金属制造 Au-Ag、Au-Cu 和 Au-Ag-Cu 合金,其中包括色调呈红色的合金,并采用交替锤击锻打和退火技术将贵金属合金制备成精密华丽的工艺品。图 1-2(a)所示为一件出自哥伦比亚安第斯山脉卡里玛地区的艺术品,它是由 71Au-22Cu-7Ag 合金用手工重锤击至厚 0.2mm 片材制作的面部装饰品,大的一片宽 28cm,浮雕花纹是用模具衬在背面通过锤击形成,耳饰和鼻饰用细合金丝连接。11 世纪以后,南美洲的工匠们还采用铸造工艺制造各种形状复杂的金饰品,图 1-2(b)所示为一件出自哥伦比亚安第斯山脉奇门巴亚(Quimbaya)地区约于 16 世纪采用石蜡模铸造工艺制造的金面罩,其高 11.5cm,铸件表面相当光滑致密,在耳部仍保留有黑色的铸模材料^[10,11]。可见古代南美洲金饰品制造技术已很高超,证明安第斯金属加工制作技术并不亚于其他文明发达地区。



图 1-2 南美洲古安第斯地区制作的装饰金艺术品

在欧洲,爱尔兰的金饰品和制造技术非常著名。公元前 1500 年,爱尔兰的冶金技术已经很成熟,制造了大量的金、银器,至今在蒂珀雷里和利默里克地区仍可发现公元前 3000 ~ 公元前 2000 年的金容器和饰品以及熔炼金的坩埚和勺等器具。10 世纪以后,欧洲的金主要来自阿尔卑斯山脉、西伯利亚和西欧。12 世纪以后,现代意义的金饰品和金饰艺术在欧洲获得发展。约在 1300 年,巴黎成立了金匠行业协会,以后它一直是法国的饰

品生产中心。1327年,伦敦也成立了金匠行业协会。随后,伦敦和伯明翰成了英国的饰品制造中心,伯明翰尤以金包覆饰品和银器而著称。约在1350年,意大利的佛罗伦萨有一批金匠制作金银饰品和圣器,以后米兰地区成为主要金饰品生产地,他们的许多优秀作品一直保存在欧洲博物馆。14世纪,德国的施瓦本镇生产金饰品,尤以生产宗教饰品著称,后来发展成著名的金饰品和银器生产地。1600年,德国汉瑙开始制造金饰品,随后发展成为重要的金、银和铂饰品生产地。1768年以后德国普佛镇成为重要饰品生产地,尤以金包覆饰品著名。美国的金饰品制造要更晚些,主要集中在新英格兰和大纽约地区。1958年,美国生产贵金属饰品总计约3.06亿美元,其中69%是开金和铂饰品,其余为金钎料、金板和银器饰品^[3]。

1.1.3 中国古代金加工技术和金饰艺术

中国的先民们很早就认识了黄金的属性,将黄金奉为“上品”、“贡品”。《史记·平准书》记载“虞夏之际,金为三品,或黄,或白,或赤”,即黄金为上品,白金(银)为二品,赤金(铜)为三品。古人认为“黄金入火,百炼不消,埋之毕天不朽”,服之则“炼人身体,故能令人不老不死”(《抱朴子·金丹》),故“亡人以黄金塞九窍,则尸不朽”(《东观秘记》)。

在古代,中国金制造技术和工艺都处于世界领先地位,有些甚至是世界上独一无二的技术。我国近代发掘与出土了大量历代制造的金器与饰品,其数量之多和造型之精美堪称世界之最。大体来说,我国在夏商时代(约公元前2100~公元前1600年)已掌握了制造金箔和贴金技术。在殷墟出土文物中发现了小件黄金饰物,有金片、金箔和贴金虎形饰物等,金片和金叶的厚度在0.1mm左右,金箔材的厚度仅 $0.01\text{mm} \pm 0.001\text{mm}$,观察其组织发现晶界平直,晶粒大小不均匀,证明是经过锤击加工后再经退火的制品。商代已掌握了金的精密铸造技术,在北京平谷商墓中发掘出了重108.7g的铸造金瓶,金含量为85%。商代还发明了“错金银”镶嵌工艺。“错金银”是以金(银)丝或片嵌入器物表面制作成铭文或纹饰图案,传世的栾书缶是较早的错金器物,器身错金铭纹40字,盖内错金铭纹8字^[1]。

春秋战国至秦汉期间是我国黄金加工制造技术发展最快的时期,不仅进一步发展了“错金银”技术,还掌握了包金镶银技术和发明了“鎏金”技术,这些技术不仅处于当时世界领先水平,而且对后世金银器制作有深刻影响。在探明秦陵地下埋藏时发现了大量秦代的金银器和饰件,如1976年发现了错金银“乐府”编钟一件,编钟的鼻部和鼓部铸有纤细云雷纹,篆间饰“错金”流云纹和蟠螭纹,金嵌镶于阴槽中,然后打平抛光。1978年在秦陵二号坑发现的铜车马制件中有黄金制件737件,银制件983件,有各种马饰如金泡、金银项圈、金银链条、金银勒、错金银龙首轡饰、错金银伞柄等^[1,12],表明“错金银”镶嵌技术在秦汉期间得到进一步的发展。这个时期的出土文物中,除了有如金盞、金勺、鹰形金冠饰、兽形金带钩等纯金饰物外,还有包金的青铜器、铜兽首、矛柄和铅饼冥币等,其包金层均匀且厚度很薄。“包金银”是一项重要节约金银的技术,即使在现代也有重要的社会和经济意义。“鎏金”技术是将金碎片溶于水银制成膏状“金汞齐”并涂抹在器物表面,用炭火烘烤使汞蒸发,金留在器物表面,类似于今日涂层技术。同样方法也可在器物表面“鎏银”和“鎏金银”。在山东出土了秦代鎏金刻花银盘,盘内外篆刻风

纹, 花纹活泼秀丽。到公元 2 世纪, 中国先民还发明了金汞齐法加食盐制造细微金粉的技术^[1, 13], 其技术处于世界领先地位。汉代金银器制作日渐发达, 金银器制作技术更加成熟。汉代出土了许多珍贵的文物, 如从江苏盱眙出土的西汉豹形金兽, 重 9000g, 表面锤印圆形斑纹, 是十分罕见的黄金重器。汉代的“错金银”技术更加成熟, 所制造的“错金博山炉”炉体是采用石蜡模铸造成型的青铜器, 炉身错金呈卷云状, 细微处镶嵌金丝, 饰纹流畅自然; 炉体上部铸出峻峭起伏山峦, 炉盖山势镂空, 在炉中点燃香料, 香烟通过炉盖袅袅上升 (见图 1-3^[14])。错金银技术的发展还带动了金银丝和片材加工技术的进步, 汉代已能制造很细的金丝和银丝, 其直径达 0.1mm^[1]。从刘胜墓出土的金缕玉衣, 其中金丝直径仅 0.14mm, 穿孔链接方、圆、三角、多边形等各种玉片共 2498 块。我国还出土了银缕玉衣和丝缕玉衣, 连同金缕玉衣共约 40 余件。



图 1-3 汉代错金博山炉

唐代达到了金银器物制造的繁荣时期。近代出土了大批唐代金银器物, 主要有: 1970 年西安南郊出土碗、杯、钗、壶、觥、盒、炉、香囊等金银器 270 件; 1978 年江苏丹徒出土龟负“论语玉竹”酒筹筒、盒、盆、茶托、碟、杯、瓶、熏炉、锅、箸、匕、钲、钗、注子等金银器 956 件; 1987 年陕西法门寺出土金银器 121 件, 除了大量法器、供养器和生活用具以外, 还有许多鎏金器物^[1], 如鎏金银龟盒、鎏金镂空鸿雁球路纹银笼子、鎏金三钻杵纹臂钏、鎏金鸿雁纹镂空小银香囊、鎏金双峰团花镂空大银香囊、鎏金卧龟莲花纹朵带环五足银熏炉 (重 6408g)、鎏金鸳鸯团花纹双耳圈足银盆 (重 6265g)、鎏金如来说法、鎏金顶银宝函、鎏金珍珠装捧真身菩萨、鎏金熏炉、鎏金银坛子、鎏金银盆、鎏金银碾槽、鎏金茶罗等。这批流光溢彩的金银器, 都是皇室佳作, 堪称稀世珍宝。在此基础上, 宋代的金银器制作有了进一步发展而且走向商品化。明清代金银器制作工艺虽无大的创新, 但制作技术却更为精湛。如北京定陵地下宫出土金器 289 件, 金钹 103 件, 其中万历帝的金丝冠和孝靖皇后的点翠金凤冠是明代金器中出类拔萃的代表。图 1-4^[1]所示为万历帝的金丝冠, 它采用极细的金丝编织而成, 做工极为精巧。明清以后, 民间金银制品及制作也得到了普及, 金银器商品化进一步发展。图 1-5 所示为清代乾隆庚寅年铸造的金佛像。

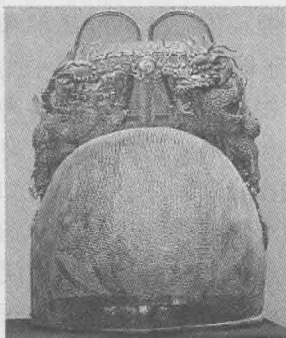


图 1-4 明代定陵出土的金丝冠



图 1-5 清代乾隆庚寅年铸造的金佛像

1.2 古代银饰品和银饰艺术的发展

1.2.1 古代银资源与产量

自然界中,虽然不排除人类早期可能发现过天然银,但银极少以金属态单独存在。银通常以硫化物矿共生或伴生隐藏在重金属矿物中,如在方铅矿中含有高品位的银。因此银不如黄金容易辨认,它的发现在金和铜之后。在石器时代,早期人类居住地的火堆,或由于太阳照射和雷电引发森林大火的地方,借助有机物质燃烧和强烈的空气对流,使露出地表面的方铅矿被还原成金属铅和铅银合金,铅银合金通过自然的“灰吹”过程而得到闪亮的金属银块。上述这种情景曾被古代希腊历史学家戴奥多洛斯·司库勒斯于公元前1世纪记载在他的历史著作中,他写道:“古代欧洲的比利牛斯山脉被茂密森林覆盖,由于牧羊人放火烧山,大火燃烧了许多天,……丰富的银矿被熔化,熔融的金属银流成了河。”英格兰贵金属史学家迈克当纳德评论说:“这幅图景就像人们看见了一个巨大的炼银炉出银的情景。”这就是银的天然冶炼与提取^[15,16]。

显然,古人类就是从这些原始的或者天然的冶金实验场所学会了银的冶金,知道从矿石冶炼银,并发明了“灰吹法”从硫化物矿石提取银,但文献中对具体冶炼方法少有记载。根据对树木年轮和放射性碳测定,公元前4000年以前,在东欧的巴尔干半岛、爱尔兰岛和中东地区的居民已掌握了银的冶金术,古埃及人开采和使用银的历史可能不晚于公元前4000年。当时银稀缺,因而银比黄金贵,被称为“白金”。公元前4000~公元前3000年间,在小亚细亚东部的卡巴多西亚(今土耳其)的赫梯人进行银矿开采。公元前3100年,在欧洲南部克里特岛的原居民已开采、冶炼和使用金、银和铜。公元前2500年,在小亚细亚西部靠近特洛伊地方的银铅矿被开采。公元前1200~公元前1000年间,在西班牙、古代东欧地区、希腊和耶路撒冷等地都在开采银矿,希腊最有名的络里姆铅银矿开采时间长达几个世纪,银产量超过67.8t(约250万盎司)。罗马帝国时代,从英格兰、西班牙、意大利、巴尔干半岛、小亚细亚、阿拉伯等广阔的地域开采银矿。公元800年后,穆斯林帝国的采银区域扩展到前苏联境内^[15,17]。

中国上古时代已生产和使用金、银和铜。《尚书·禹贡》记载:“扬州厥贡,维金三品”,“荊州厥贡……维金三品”。“金三品”意即金、银和铜三种金属,表明我国在夏禹之际(公元前2070~公元前1046年)在扬荆之地(应是今天的长江流域)已生产黄金和白银。关于中国古代的银矿,著于战国时期的《山海经·西山经》记载:“皋涂之山,其阴多银黄金”,所述“银黄金”是指自然银金矿,因含有银,黄金的颜色变淡。先秦时代的矿物学著作《五藏三经》中的《山经》记载“白金”矿物产地为“南山经之首,西山经之首,西次四经,中次七经、中次九经、中次十经、中次十一经”。有学者认为这里记载的“白金”是辉铋矿;也有学者认为是方铅矿(铅银矿);根据《山海经·西山经》,也可能是自然银金矿。这些古籍的记载都表明中国古代已开采过方铅矿(铅银矿)和金银共生矿。在东汉末年(公元2世纪),狐刚子的著作《出银矿法》中详细记载了“灰吹法”提炼银的工艺:“有银若好白,即以白矾石、礞末火烧出之。若未好白,即恶银一斤和熟铅一斤又灰滤之为上白银。”工艺要点是恶银加熟铅在熔炉中共炼,银和铅形成铅坩(低熔点铅银合金),下沉到炉底,熔渣上浮,大火燃烧和鼓风对流,铅氧化形成氧化铅