

文章编号:1005-1538(2018)03-0114-12

· 工作简报 ·

湖北宜城跑马堤墓地出土铜器的科学分析研究

刘建宇¹, 肖梦娅², 王璐², 王颖琛², 刘煜³

(1. 故宫博物院, 北京 100009; 2. 北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京 100083;

3. 中国社会科学院考古研究所, 北京 100710)

摘要: 跑马堤墓地是位于湖北省宜城市郑集镇的一处战国至汉代墓地。该墓地出土了大量青铜器, 为研究从战国到汉代青铜器的制作技术变迁提供了系统性的资料。本研究对该墓地出土的部分铜器进行了金相组织观察和元素成分分析。结果显示, 战国晚期铜器的材质包括铅锡青铜和锡青铜两类, 不同类型功用的器物, 在材质的选择上也有所不同; 西汉铜器的材质则以铅锡青铜为主, 合金元素总量相对于战国晚期铜器要低, 而且变化范围较大。整体上, 该批铜器主要为铸造成型, 但其中有3件汉代青铜容器为锻造而成, 这三件锻造铜器均为敞口薄壁器物。研究结果可为汉代以后考古学和金属技术史研究提供资料, 并为中国古代金属技术史演进序列的补充完善提供科学数据。

关键词: 湖北宜城; 跑马堤墓地; 铜器; 科学分析

中图分类号: K876 **文献标识码:** A

0 引言

跑马堤墓地是位于湖北省宜城市郑集镇的一处战国至汉代墓地。该墓地出土了大量青铜器, 器类丰富, 包括容器、兵器、车马器、日常用器等, 其中尤以汉代铜器居多。以往青铜器技术研究的关注点多集中在先秦时期, 对汉代及以后的青铜器则不大重视。这使得对汉代以后青铜器的技术特征知之甚少, 尤其对于在青铜器的功能随着时代的变迁而发生变化的历史过程中, 青铜器制作技术的发展演变规律的认知是不够全面的, 进而使得对于中国古代青铜器制作技术发展演变史的构建存在缺环。而湖北宜城跑马堤墓地出土的大量青铜器则为研究从战国到汉代青铜器的制作技术变迁提供了系统性的资料。为此, 在湖北省宜城市博物馆的大力支持下, 本研究专门选取了跑马堤墓地出土的部分有代表性的铜器, 进行科学检测分析, 以期为一阶段的考古学和金属技术史研究提供资料, 并为中国古代金属技术史演进序列的补充完善提供科学数据。

1 实验样品和方法

本研究共对跑马堤墓地出土的32件铜器进行了取样分析, 共取得金属样品41件。取样工作严格按照既尽量避免对器物整体形貌产生影响, 又能满足分析需要的原则进行。取样器物均为残损器物, 样品尽可能小, 取样部位均在器物的残损处, 并拍照记录。经取样的铜器分别来自于11座墓葬, 其中包括M1、M16、M45等三座战国晚期墓葬, 以及M4、M13、M24、M26、M35、M39、M49、M54等八座西汉墓葬。经取样的铜器有鼎、钫、壶、釜、甑、釜、盆、匜等容器15件, 钺、剑、矛、戈、镞等兵器8件, 马衔、盖弓帽等车马器3件, 镜、合页、刻刀等其他日用类器物6件, 基本上涵盖了该墓地出土的常见器类。取样器物名称及出土编号、墓葬年代、取样部位和样品编号详见表1。

综合考虑器物类型及取样部位等因素, 选定合适的分析截面按标准程序制备金相样品, 而后使用浓度为3%的三氯化铁盐酸乙醇溶液进行浸蚀。采用Leica DM4000M金相显微镜对浸蚀后的金相样品进行显微组织观察并拍摄金相照片。观察后的样

收稿日期:2017-02-24; 修回日期:2017-09-24

作者简介:刘建宇(1981—), 2015年毕业于北京科技大学科技史与文化遗产研究院科学技术史专业, 工学博士, 研究方向为冶金考古与文物保护, E-mail: topljy@126.com

表1 跑马堤墓地出土铜器取样统计表

Table 1 Sample statistics

序号	器物名称	墓葬及器物号	墓葬年代	样品编号	取样部位	取样数量
1	钺	M1:34	战国晚期	YP001	釜口凸起毛刺	1
2	马衔	M1:32	战国晚期	YP002	衔柄残断处	1
3	合页	M1:36	战国晚期	YP003	兽形叶片残损处	2
				YP004	长方形叶片残损处	
4	构件	M1:30	战国晚期	YP005	器身残损处	1
5	剑	M16:32	战国晚期	YP006	剑首同心圆外缘残断处	1
6	盖弓帽	M16:22	战国晚期	YP007	残片	1
7	鼎	M16:8	战国晚期	YP008	鼎底器壁残损处	3
				YP009	方立耳残损处	
				YP010	盖口沿残断处	
8	镜	M16:18	战国晚期	YP011	镜扣残片	2
				YP012	镜扣残片	
9	刻刀	M16:33	战国晚期	YP013	器身碎屑	1
10	剑	M16:31	战国晚期	YP014	剑刃部残断处	1
11	戈	M16:28	战国晚期	YP015	戈身近脊处残断处	1
12	铍	M16:35	战国晚期	YP016	刃部残损处	1
13	马衔	M16:25	战国晚期	YP017	套环残断处	1
14	钺	M16:38	战国晚期	YP018	釜口外侧毛刺	1
15	矛	M16:29	战国晚期	YP019	刃部残损处	1
16	壶	M45:2	战国晚期	YP020	底部浇口	1
17	壶	M45:3	战国晚期	YP021	盖子口	1
18	蒜头壶	M4:2	西汉	YP022	颈腹部残片	1
19	剑	M13:9	西汉	YP023	柄部残断处	1
20	蒜头壶	M24:1	西汉	YP024	圈足残损处	1
21	镜	M24:12	西汉	YP025	镜面碎片	1
22	釜	M26:3	西汉	YP026	口沿残片残损处	1
23	铭文鼎	M26:9	西汉	YP027	盖面残破处	2
				YP028	圈底残破处	
24	釜	M35:2	西汉	YP029	大环耳与器壁连接部位	2
				YP030	口沿残片残断处	
25	鼎	M39:4	西汉	YP031	盖口沿残断处	1
26	匜	M39:6	西汉	YP032	口沿残片	1
27	盆	M39:20	西汉	YP033	器壁残损处	1
28	炉	M39:7	西汉	YP034	腹部残片	1
29	钊	M39:8	西汉	YP035	腹部两面相交起棱处	2
				YP036	盖立耳根部残断处	
30	镜	M49:11	西汉	YP037	镜缘残片	1
31	釜	M54:11	西汉	YP038	足底残断处	2
				YP039	柄部残损处	
32	釜	M54:15	西汉	YP040	釜套环残断处	2
				YP041	釜口沿残损处	
合计						41

品需重新抛光,并进行表面喷碳处理。而后置入配有能谱仪的扫描电子显微镜中,进行观察和微区化学成分分析。成分分析所用仪器为 ZEISS EVO18 扫描电镜及其配置 Bruker X Flash Detector 5010 能谱分析仪,能谱分析采用无标样定量成分测定方法,

分析条件设定为加速电压 20kV,工作距离 10mm,激发时间 ≥ 60 s。考虑到铜器样品存在成分偏析和锈蚀等因素,分析时尽量选取锈蚀较少的不同部位进行多次分析,而后取平均值代表该样品的成分组成,金相观察及成分分析结果详见表 2 和图 1~14。

表 2 跑马堤墓地出土铜器样品的元素成分分析和金相组织鉴定结果
Table 2 Elemental compositional and metallographic structural results of samples

器物名称	出土编号	样品编号	取样部位	元素平均成分/%					金相组织观察结果	材质及工艺	备注
				Cu	Sn	Pb	S	Fe			
钺	M1:34	YP001	釜口凸起毛刺	86.5	13.5	-	-	-	锡青铜热锻及冷加工组织,铜锡 α 再结晶晶粒和孪晶,部分晶内存在滑移带。并有大量铅颗粒弥散分布。	锡青铜 热锻、冷加工	
马衔	M1:32	YP002	衔柄残断处	82.8	13.4	3.8	-	-	α 固溶体呈树枝晶并存在晶内偏析,枝晶间分布细小岛屿状($\alpha + \delta$)共析体,有铅颗粒和硫化物分布。	铅锡青铜 铸造	锈蚀 较重
合页	M1:36	YP003	兽形叶片残损处	80.4	16.2	3.4	-	-	α 固溶体呈树枝晶,枝晶细长,偏析明显,($\alpha + \delta$)共析体呈网状。有大量铅颗粒弥散分布,并存在铸造缩孔。锈蚀为 α 固溶体优先腐蚀。	铅锡青铜 铸造	
		YP004	长方形叶片残损处	82.1	14.5	3.4	-	-	α 固溶体树枝晶偏析明显,枝晶间隙分布有($\alpha + \delta$)共析组织,枝晶较细说明其冷却速度较快。大量铅颗粒弥散分布,并存在铸造缩孔。	铅锡青铜 铸造	
构件	M1:30	YP005	器身残损处	69.2	14.1	16.7	-	-	锈蚀较严重。 α 固溶体树枝晶偏析,铅较多,铅颗粒大小不等,小颗粒铅沿枝晶分布,另有较大球状铅。有较多灰白色夹杂物与铅伴生。	铅锡青铜 铸造	锈蚀 较重
剑	M16:32	YP006	剑首同心圆外缘残断处	33.8	60.3	0.9	-	5.0	锈蚀非常严重,能隐约看出($\alpha + \delta$)共析组织。	锡青铜 铸造	锈蚀 严重
盖弓帽	M16:22	YP007	残片	72.2	17.7	10.1	-	-	α 固溶体树枝晶及($\alpha + \delta$)共析体组织,较多细小的黑色铅颗粒弥散分布,少量灰绿色硫化物与铅伴生。样品边缘部位 α 固溶体优先腐蚀。	铅锡青铜 铸造	
		YP008	鼎底器壁残损处	74.8	11.0	14.2	-	-	α 固溶体树枝晶及($\alpha + \delta$)共析体组织,黑色铅颗粒呈不规则块状及球状分布,较大灰绿色硫化物颗粒与铅伴生。	铅锡青铜 铸造	
鼎	M16:8	YP009	方立耳残损处	70.2	13.1	16.7	-	-	α 固溶体树枝晶及($\alpha + \delta$)共析体组织,黑色铅颗粒呈不规则块状及球状分布,较大块灰绿色硫化物颗粒与铅伴生。	铅锡青铜 铸造	
		YP010	盖口沿残断处	63.0	10.4	25.7	-	0.9	α 固溶体树枝晶及($\alpha + \delta$)共析体组织,黑色铅颗粒呈不规则块状及球状分布,较大块及小颗粒状灰绿色硫化物颗粒与铅伴生或分布于基体。	铅锡青铜 铸造	
镜	M16:18	YP011	镜扣残片	53.1	35.4	11.5	-	-	α 固溶体树枝晶偏析明显,枝晶间隙分布大量($\alpha + \delta$)共析体。属于 α 固溶体优先腐蚀。	铅锡青铜 铸造	锈蚀 严重
		YP012	镜面残片	72.9	27.1	-	-	-	δ 相呈沿晶界析出的白色网状和晶粒分布的短小树枝状。基体为($\alpha + \delta$)共析组织,有部分铜析出和铸造缩孔,且有少量铅颗粒分布。	锡青铜 铸造	

(续表2)

器物名称	出土编号	样品编号	取样部位	元素平均成分/%					金相组织观察结果	材质及工艺	备注
				Cu	Sn	Pb	S	Fe			
刻刀	M16;33	YP013	器身碎屑	73.6	26.4	-	-	-	高锡青铜铸造组织。 $\alpha + \delta$, 明显可见针状析出物, 偶见有 δ 相环绕灰黑色夹杂物颗粒呈环状分布。	锡青铜 铸造	
剑	M16;31	YP014	剑刃部 残断处	78.0	18.9	3.1	-	-	α 固溶体树枝晶及粗大的($\alpha + \delta$) 共析体组织, 样品靠边缘部分分布有自由铜, 分布较多黑色细小铅颗粒, 较多颗粒状灰绿色硫化物颗粒与铅伴生或分布于枝晶间。	铅锡青铜 铸造	
戈	M16;28	YP015	戈身近脊处 残断处	81.9	17.3	0.8	-	-	α 固溶体树枝晶及($\alpha + \delta$) 共析体组织, 共析体上分布少量自由铜及少量细小铅颗粒及硫化物颗粒。	锡青铜 铸造	
镞	M16;35	YP016	刃部残损处	81.4	17.1	1.5	-	-	α 固溶体树枝晶及($\alpha + \delta$) 共析体组织, 少量细小铅颗粒及硫化物颗粒分布于共析体上。	锡青铜 铸造	
马衔	M16;25	YP017	套环残断处	79.1	13.1	7.8	-	-	α 固溶体树枝晶及($\alpha + \delta$) 共析体组织, 黑色铅颗粒呈不规则块状分布, 较多灰绿色硫化物颗粒与铅伴生分布于基体。	铅锡青铜 铸造	
钺	M16;38	YP018	銜口外 侧毛刺	84.3	14.8	0.9	-	-	α 固溶体树枝晶及($\alpha + \delta$) 共析体组织, 未见明显的铅颗粒分布, 少量细小颗粒状灰绿色硫化物颗粒分布于共析体上。	锡青铜 铸造	
矛	M16;29	YP019	刃部残损处	80.0	20.0	-	-	-	α 固溶体树枝晶及($\alpha + \delta$) 共析体组织, 极少量的黑色细小铅颗粒及较多块状或颗粒状灰绿色硫化物颗粒分布于共析体上。	锡青铜 铸造	
壶	M45;2	YP020	底部浇口	34.6	32.2	33.2	-	-	锈蚀非常严重, 能隐约看出($\alpha + \delta$) 共析体和球状铅。	铅锡青铜 铸造	锈蚀 严重
壶	M45;3	YP021	盖子口	60.6	16.2	23.2	-	-	α 固溶体树枝晶偏析明显, ($\alpha + \delta$) 共析组织数量多、形态细小, 沿枝晶均匀分布。有大量球状和椭球状铅。	铅锡青铜 铸造	锈蚀 较重
蒜头壶	M4;2	YP022	颈腹部残片	82.9	10.3	6.0	0.8	-	铸后受热组织。 α 固溶体枝晶偏析消失, 但仍有少量($\alpha + \delta$) 共析体存在于晶界。有较多球形或椭球形铅, 部分铅伴有细小的含铁硫化夹杂。	铅锡青铜 铸后受热	
剑	M13;9	YP023	柄部残断处	77.1	12.4	10.5	-	-	铸造组织, 分布大量($\alpha + \delta$) 相, 部分连成网状。局部有球形铅, 分布有铅颗粒及少量硫化夹杂物。	铅锡青铜 铸造	
蒜头壶	M24;1	YP024	圈足残损处	86.3	8.7	4.5	0.5	-	铸造组织, α 固溶体树枝晶, 分布有不规则铅颗粒及含铁硫化夹杂物, 有大量岛状($\alpha + \delta$) 相。	铅锡青铜 铸造	
镜	M24;12	YP025	镜面碎片	72.7	23.9	3.4	-	-	α 固溶体树枝晶偏析明显, ($\alpha + \delta$) 共析体数量多、形体大, 并连成网状。有不少铸造孔洞。	铅锡青铜 铸造	
釜	M26;3	YP026	口沿残片 残损处	91.3	4.4	4.3	-	-	α 固溶体树枝晶且偏析明显, 晶簇存在明显的不同取向。枝晶间隙分布有细小的($\alpha + \delta$) 共析体。从枝晶形态判断此件铜器铸造冷却速度快, 枝晶未充分发育。	铅锡青铜 铸造	
铭文鼎	M26;9	YP027	盖面残破处	74.1	9.6	16.5	-	-	α 固溶体树枝晶粗大, 枝晶间隙分布有($\alpha + \delta$) 共析组织, 枝晶较细说明其冷却速度较快, 晶间有大量块状锈蚀。	铅锡青铜 铸造	

(续表2)

器物名称	出土编号	样品编号	取样部位	元素平均成分/%					金相组织观察结果	材质及工艺	备注
				Cu	Sn	Pb	S	Fe			
铭文鼎	M26:9	YP028	圈底残破处	77.7	13.8	8.5	-	-	α 固溶体树枝晶细且偏析明显,晶簇存在明显的不同取向。枝晶间隙分布有细小的($\alpha + \delta$)共析体。存在部分锈蚀,且为 α 固溶体优先腐蚀。	铅锡青铜 铸造	
釜	M35:2	YP029	大环耳与器壁连接部位	92.6	2.6	3.3	0.6	0.9	铸造组织, α 固溶体树枝晶,分布有球形或椭圆形铅,部分已被氧化,晶间分布有铅颗粒及有细小的含铁硫化夹杂物,夹杂物多与铅颗粒伴随存在。	铅锡青铜 铸造	
		YP030	口沿残片残断处	92.4	3.8	2.5	0.4	0.9	锈蚀严重,铸造组织, α 固溶体树枝晶,分布有铅颗粒及细小的含铁硫化夹杂,边缘局部表面出现铅富集。	铅锡青铜 铸造	
鼎	M39:4	YP031	盖口沿残断处	72.2	9.4	18.4	-	-	α 固溶体树枝晶偏析明显,($\alpha + \delta$)共析组织数量多、形态细小,沿枝晶均匀分布。锈蚀较多且分布均匀。	铅锡青铜 铸造	
匝	M39:6	YP032	口沿残片	69.2	22.4	8.4	-	-	锡青铜热锻组织。铜锡 α 再结晶晶粒和孪晶。由于加热温度不够高或保温时间不够长,残留有($\alpha + \delta$)共析组织分布于晶界,并存在硫化物夹杂。	铅锡青铜 热锻	锈蚀严重
盆	M39:20	YP033	器壁残损处	69.0	22.3	8.7	-	-	锡青铜热锻组织。铜锡 α 再结晶晶粒和孪晶,有不少锈蚀,且晶内和锈蚀部分均存在硫化物夹杂。	铅锡青铜 热锻	锈蚀严重
炉	M39:7	YP034	腹部残片	70.3	23.7	6.0	-	-	锡青铜热锻组织。铜锡 α 再结晶晶粒和孪晶,并有大量硫化物夹杂弥散分布。	铅锡青铜 热锻	锈蚀严重
钊	M39:8	YP035	腹部两面相交起棱处	76.2	12.6	11.2	-	-	锡青铜铸造后受热组织。由于成分均匀化,铸造枝晶偏析消失,铜锡 α 固溶体大晶粒状,晶间存在锈蚀。晶内有硫化物和锈蚀颗粒分布。	铅锡青铜 铸后受热	
		YP036	盖顶立耳根部残断处	77.4	13.8	7.6	1.0	0.9	铸造组织, α 固溶体树枝晶基体上分布大量($\alpha + \delta$)相,存在球形或椭圆形铅,晶间分布有铅颗粒及含铁硫化夹杂。	铅锡青铜 铸造	
镜	M49:11	YP037	镜缘残片	68.4	31.6	-	-	-	δ 相呈沿晶界析出的白色网状和晶粒分布的短小树枝状。 α 固溶体呈两端尖锐的条状和针状分布于($\alpha + \delta$)共析组织基体上。	锡青铜 铸造	
鍮壶	M54:11	YP038	足底残断处	75.5	9.6	13.0	1.9	-	铸造组织, α 固溶体树枝晶,分布有大量($\alpha + \delta$)相,有较多球形或椭圆形铅,晶间存在铅颗粒及含铁的硫化夹杂。	铅锡青铜 铸造	
		YP039	柄部残损处	69.9	8.5	19.3	2.3	-	铸造组织, α 固溶体树枝晶,分布有大量($\alpha + \delta$)相,局部有大块球形或椭圆形铅,部分已被氧化,铅与硫化夹杂(部分含铁)伴随存在。	铅锡青铜 铸造	
		YP040	釜套环残断处	88.3	6.6	4.2	0.9	-	锈蚀严重,铸造组织, α 固溶体树枝晶,可见极少($\alpha + \delta$)相,晶间存在铅颗粒及少量硫化夹杂。	铅锡青铜 铸造	
釜甗	M54:15	YP041	甗口沿残损处	79.3	7.5	12.0	1.2	-	存在极少($\alpha + \delta$)相,有较多球形或不规则块状铅,较多硫化夹杂。	铅锡青铜 铸造	

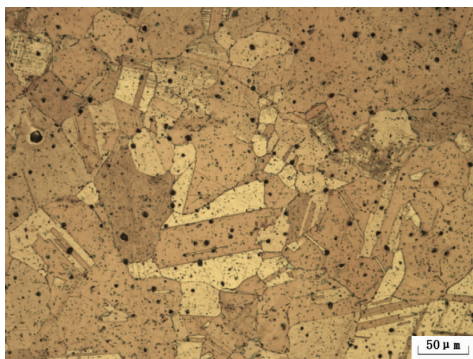


图1 钺(M1:34) 釜口样品金相组织
Fig.1 Metallographic structure of an axe(M1:34)

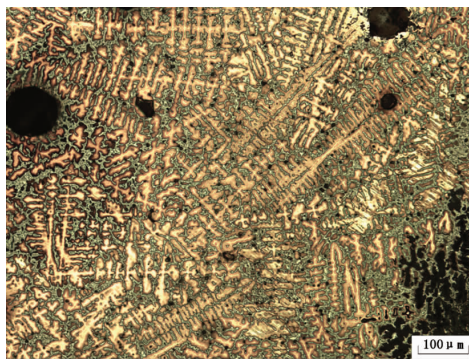


图2 合页(M1:36) 兽形叶片样品金相组织
Fig.2 Metallographic structure of a hinge(M1:36)

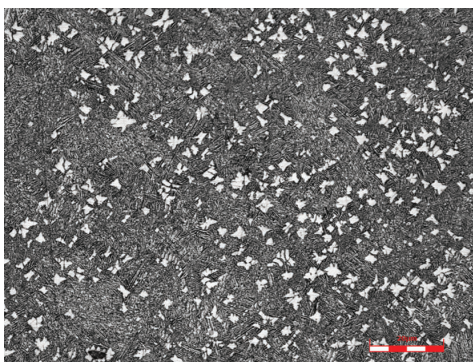


图3 刻刀(M16:33) 器身样品金相组织
Fig.3 Metallographic structure of a scraper(M16:33)

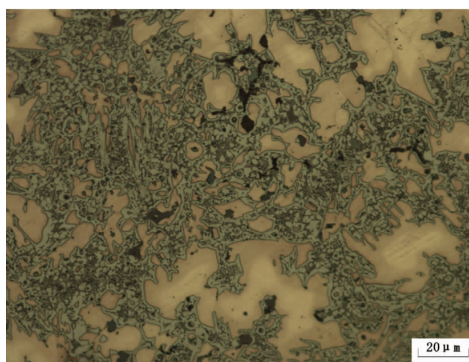


图4 剑(M16:31) 刃部样品金相组织
Fig.4 Metallographic structure of a sword(M16:31)

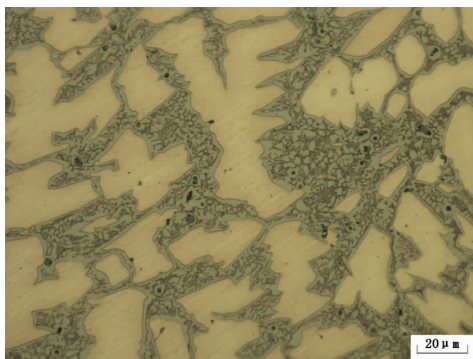


图5 戈(M16:28) 器身样品金相组织
Fig.5 Metallographic structure of a dagger - axe(M16:28)

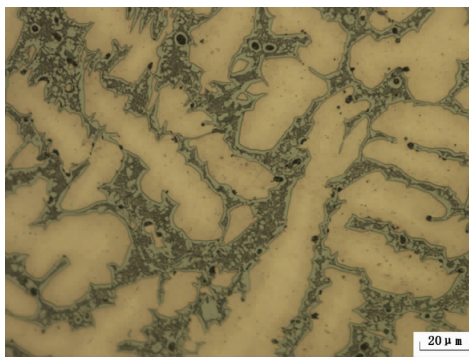


图6 镞(M16:35) 刃部样品金相组织
Fig.6 Metallographic structure of an arrow head(M16:35)

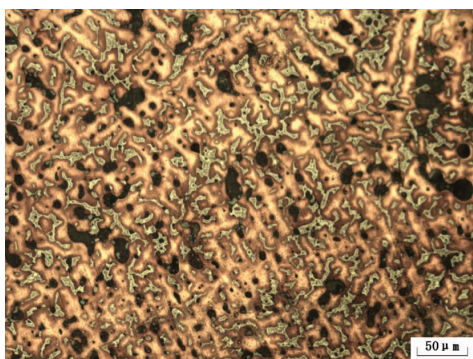


图7 镜(M16:18) 镜扣样品金相组织
Fig.7 Metallographic structure of a mirror cover(M16:18)



图8 镜(M16:18) 镜面样品金相组织
Fig.8 Metallographic structure of a mirror surface(M16:18)

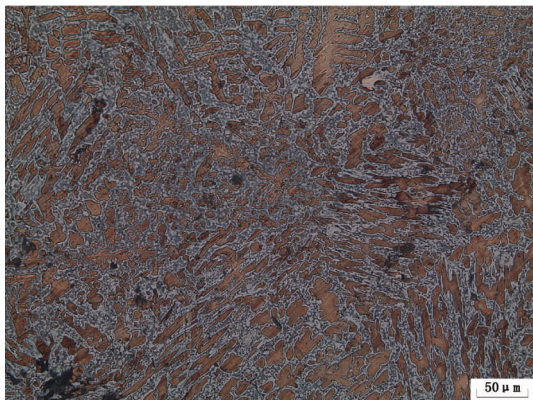


图9 镜(M24:12)镜面样品金相组织
Fig.9 Metallographic structure of a mirror surface(M24:12)



图10 镜(M49:11)镜缘样品金相组织
Fig.10 Metallographic structure of a mirror edge(M49:11)

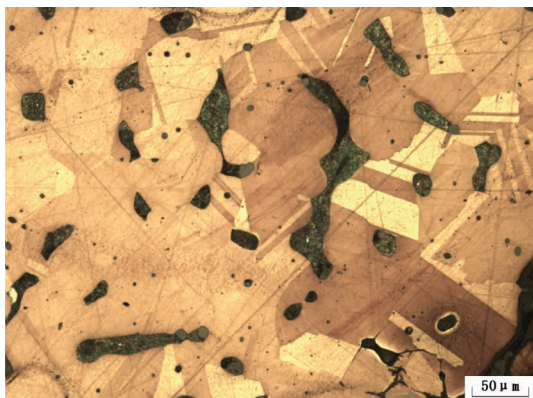


图11 匱(M39:6)口沿样品金相组织
Fig.11 Metallographic structure of a Yi(M39:6)

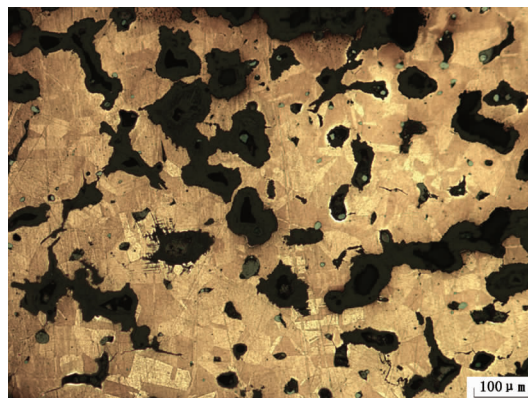


图12 盆(M39:20)器壁样品金相组织
Fig.12 Metallographic structure of a wash basin(M39:20)

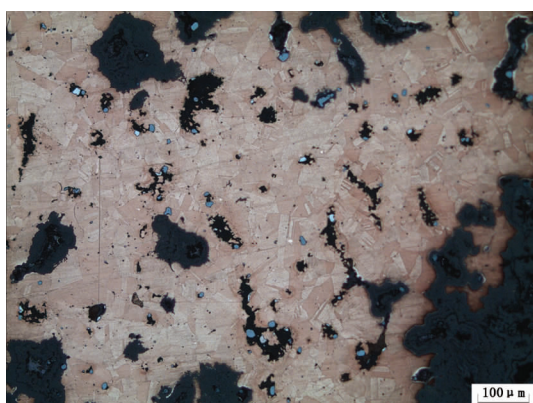


图13 炉(M39:7)腹部样品金相组织
Fig.13 Metallographic structure of a censer(M39:7)



图14 钹(M39:8)腹部样品金相组织
Fig.14 Metallographic structure of a Fang(M39:8)

3 分析结果

金相分析结果显示,经分析的41件铜器样品中有35件为铸造组织,2件为铸后受热组织,3件为热锻组织,1件为热锻冷加工组织。其中21件战国晚期铜器样品中,M1:34 钹釜口样品显示为热锻冷加

工组织,其余皆为铸造组织。20件西汉铜器样品中,M4:2 蒜头壶腹部样品、M39:8 钹腹部样品显示有铸后受热现象,M39:6 匱口沿样品、M39:20 盆器壁样品、M39:7 炉腹部样品显示为热锻组织,其余皆为典型的铸造组织。

成分分析结果显示,所分析的41件铜器样品

中,9件为铜锡二元合金,32件为铜锡铅三元合金。其中,战国晚期铜器样品有8件铜锡二元合金,13件铜锡铅三元合金;西汉铜器样品有1件铜锡二元合金,19件铜锡铅三元合金。除去部分样品因锈蚀严重导致显示锡铅含量较高以外,战国晚期铜器样品的锡含量基本在15%左右。另外,M16:18铜镜、M16:33刻刀、M16:29矛的锡含量都大于20%,属于超高锡青铜;铅含量则大多小于10%,仅有M1:30构件、M16:22盖弓帽、M16:8鼎等3件器物样品的铅含量大于10%,其中M16:8鼎盖口沿样品的铅含量高达25.7%。西汉铜器样品的锡铅含量变化范围较大,M39:6匜、M39:20盆、M39:7炉等3件铜器样品因锈蚀严重,锡含量显示较高,而M24:12铜镜、M49:11铜镜则属于超高锡青铜,锡含量在20%以上。此外,其余铜器样品的锡含量在2.6%~13.8%之间,铅含量在2.5%~19.3%之间。另外,部分样品的平均成分中还可见少量的硫和铁。

4 讨论

4.1 战国晚期铜器的技术特征

本次共分析了17件战国晚期铜器,包括3件容器、7件兵器、3件车马器及其他杂类器物4件。

显微组织特征方面,仅有一件铜钺的釜口样品显示为热锻冷加工组织,其余皆为典型的铸造组织。材质类型方面,有锡青铜8件,铅锡青铜9件。其中3件容器均为铅锡青铜。7件兵器中有6件锡青铜,1件铅锡青铜;其中M16:31剑的材质虽属于铅锡青铜,但铅含量较低,仅有3.1%。3件车马器皆为铅锡青铜。其他器物中M1:36合页和M1:30构件为铅锡青铜,M16:33刻刀为锡青铜,M16:18铜镜镜扣为铅锡青铜,镜面部分为锡青铜。其中兵器几乎都是锡青铜,锡含量在15%左右;另外,刻刀和铜镜镜面也是锡青铜,锡含量高达27%。锡的加入可以降低铜合金的熔点,拓宽结晶温度范围,并且随着锡含量的提高,铜合金的机械性能也相应提高,而且还可使铜合金获得银白色的光泽。因而铜锡二元合金适于制作对机械性能有较高要求的兵器和工具以及要求有较高光泽度的铜镜。而铅加入铜锡合金会降低青铜合金的机械性能,但可以增加合金的流动性,提高铜液的充型能力,更适于用来制作青铜容器。从分析结果来看,跑马堤战国晚期铜器的器物类型与合金材质之间有较明确的对应关系,表明该批铜器的制作技术

达到了较高的水平。

4.2 西汉铜器的技术特征

本次分析的15件西汉铜器,包括12件容器,1件兵器,2件铜镜。该批铜器的成型工艺仍是以铸造为主,其中M4:2蒜头壶腹部样品、M39:8钊腹部样品显示有铸后受热现象,但受热温度不高。其中M39:8钊盖立耳样品则是典型铸造组织,受热组织或许是在使用或埋藏过程中偶然形成的。另外,值得注意的是,该批汉代青铜容器中M39:6匜、M39:20盆、M39:7炉等三件容器样品的金相组织都显示为 α 等轴晶和孪晶组织,为热锻加工制成。

材质类型方面,该批西汉铜器以铅锡青铜为主,仅有1件铜镜为锡青铜。除去3件锈蚀严重的样品以及2件锡含量较高的铜镜外,其余铜器样品的锡含量在2.6%~13.8%之间,且大多在10%以下,铅含量则在2.5%~19.3%之间。与该墓地出土的战国晚期青铜器比起来,西汉铜器的合金元素含量总体较低,而且变化范围较大,部分铜器中铅含量还高于锡含量。

4.3 热锻技术

本次分析的12件汉代容器的成型工艺是铸造与锻造并存。其中,鼎、钊、壶、釜等器型相对较复杂的或束颈小口的器物都是铸造而成,而匜、盆、炉等敞口器物则采用了热锻工艺。热锻是指青铜器物在再结晶温度以上加工成需要的器型的工艺。铸造青铜合金经过热锻不但可以减薄器壁,节省青铜原料,而且可以使成分有一定的均匀化,并可以消除铸造缺陷。宜城跑马堤墓地的这三件铜器均为铅锡青铜,高锡(大于20%),且含6%~7%的铅。通常认为,铅会破坏金属基体的连续,在锻打时易造成断裂。因此,用锻造方式成型的青铜器是不宜含铅的^[1]。但实际上,甘肃崇信于家湾西周墓^[2]、湖北郧县乔家院墓地^[3-4]、四川宣汉罗家坝战国遗址^[5]以及贵州可乐战国西汉墓地^[6]等均出土了含铅的薄壁铜器。

我国古代青铜器的成型工艺以铸造为主,尤其在先秦时期。而锻打技术的使用一般是为了提高器物的机械性能,且主要应用于小件的武器或工具。本次考察的兵器中有一件钺使用了热锻工艺,并有冷加工的痕迹,其他兵器则还是以铸造为主。

根据现有的材料,最早的锻打容器是甘肃崇信于家湾西周墓出土的4件铜盆。但在中原地区,是

从春秋中晚期才开始逐渐使用锻打技术制作薄壁铜器^[7]。战国晚期至秦汉时期,锻造成型的容器逐渐增多,而且以低锡铜器在 200 ~ 300℃ 进行热锻处理为主^[8]。这些铜容器很多都出在楚墓,比如湖北包山楚墓^[9]、湖北襄阳陈坡 M10^[10]、荆门左塚楚墓群^[11]、随州文峰塔 M1、M2^[12]等。此外,还包括西安北郊战国晚期至西汉中期墓葬^[13-14]、江苏淮阴高庄战国墓^[15]、安徽南陵^[16]、广州南越王墓^[17]、安徽天长三角圩西汉墓^[18]等出土的青铜器以及陕北地区出土汉代铜器^[19]、北京延庆西屯墓地出土汉代铜器^[20]等。

4.4 超高锡青铜的制作工艺

根据锡含量的不同,可初步将锡青铜分为低锡、中锡、高锡、超高锡四类,分别对应含锡量为 2% ~ 8%、8% ~ 14%、14% ~ 20%、20% 以上的青铜器^[21]。如果按照这个分类标准,刻刀和铜镜都是用超高锡青铜制作的。

《考工记·六齐》提到:“五分其金而锡居二,谓之削杀矢之齐;金锡半,谓之鉴燧之齐。”《考工记》这本书被普遍认为是春秋战国时齐国的官书。“六齐”反映了这一地区人们对铜器合金配比和器类之间关系的认识,虽然并不能涵盖所有商周时期使用的铜器合金类型,但在大的趋势上其认识有科学性^[22-23]。按照有些学者的推算,削杀矢是指一种工具,含锡量达到 28.6%,而铜镜的含锡量达到 33.3%^[24]。尽管本次测量的削刀和铜镜的含锡量略低于上述数据,但也都达到了 20% 以上。当然,“削杀矢之齐”的提法可能有误,因为《考工记》里有“筑氏为削”、“冶氏为杀矢”,显然它们并不是一类。“杀矢”是箭簇,显然不需要用超高锡青铜来制作,而应归入“戈戟之齐”里面。

使用高锡青铜制作铜镜,可能有两方面的考虑,一是高锡青铜颜色白亮,比较美观;二是高锡青铜强度和硬度都较高,易于磨拭^[25]。

通常认为,锡含量达到 18% 以上,硬度达到最大值,延展性则急剧下降,需要采用热处理来改善性能。高锡青铜常常采用热锻淬火的工艺。关于高锡青铜淬火工艺,中国古代文献中曾有零星记载。宋苏轼《物类相感志·杂著》记有:“锡铜相合,硬且脆,水淬之极硬”。明李时珍在《本草纲目》“金石·锡铜镜鼻”中记有:“铜锡相和,用水浇之极硬”。但铜镜是否经过淬火处理,存在争论。何堂坤认为从战国到五代,大部分铜镜都经淬火^[26],但孙淑云等经检测和模拟实验,认为铜镜都是高锡青铜铸造而

成^[27]。经检测宜城跑马堤墓地出土的几面铜镜,无论是战国的还是西汉的,均是高锡青铜的铸态组织,未经热处理。

但是很多工具刀具类的器物,采用这类高锡甚至超高锡青铜制作,仅在刃部进行淬火、回火等处理,其余部分仍是铸态组织。比如云南个旧石榴坝出土的战国铜刻刀,含锡 30.1%,为铸造组织^[28];河南叶县许灵公墓出土的刮削器,含锡量高达 33.7%,该器的金相组织为 $\alpha + \delta$,有明显的针状析出物,与广东罗定出土的含锡 19.5% 的篋刀的金相组织非常接近,后者被认为具有激冷处理的特征^[29-30];此次分析的跑马堤战国墓出土的 M16:33 刻刀亦有类似的组织特征。比如江西新干商代大墓出土的青铜刻刀是 δ 相,有可能经过退火处理,但仍是铸态组织^[31]。

5 结 语

本项工作共对宜城跑马堤墓地出土的 17 件战国晚期铜器以及 15 件西汉铜器进行了元素成分分析和金相组织观察,分析结果显示:

战国晚期铜器的材质以铅锡青铜和锡青铜为主,其中兵器和工具的材质主要是锡青铜,而容器和车马器则全部是铅锡青铜。或许可以表明该批铜器的制作者能够根据不同的器物类型对合金材质有意识地进行不同的选择;西汉铜器的材质以铅锡青铜为主,合金元素总量相对于战国晚期铜器要低,而且变化范围较大。

战国晚期铜器和西汉铜器都是以铸造为主。值得注意的是,此次分析发现 3 件汉代青铜容器为锻造而成,锻造容器最早见于西周,至战国及汉较多出现。研究显示,锻造容器大多是盆、盘、釜、甑、匜等敞口器物,而且器壁都较薄。

致 谢: 本研究的现场考察和取样工作得到了武汉大学张昌平教授、湖北宜城博物馆各位领导及同仁的关心与支持,实验分析工作得到了英国剑桥李约瑟研究所梅建军教授、北京科技大学陈坤龙副教授、北京大学陈建立教授的支持与指导,中国社会科学院考古研究所常怀颖博士在取样过程中给予了帮助,谨此一并致以衷心感谢。

参考文献:

- [1] 何堂坤,刘绍明. 南阳汉代铜舟科学分析[J]. 中原文物,2010(4):92-94.
HE Tang-kun, LIU Shao-ming. Scientific analysis of the bronze Zhou of Han Dynasty in Nanyang[J]. Cultural Relics of Central

- China, 2010(4):92-94.
- [2] 张治国,马清林. 甘肃崇信于家湾西周墓出土青铜器的金相与成分分析[J]. 文物保护与考古科学,2008,20(2):24-32.
ZHANG Zhi-guo, MA Qing-lin. Metallographical and element analysis on the bronzes of Western Zhou Dynasty excavated from Yu Jia-wan, Gansu Province[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2008,20(2):24-32.
- [3] 罗武干,秦颖,黄凤春,等. 古麇地出土青铜器合金技术与金相组织分析[J]. 自然科学史研究,2010,29(3):329-338.
LUO Wu-gan, QIN Ying, HUANG Feng-chun, et al. Study on the microstructure and alloy technology of bronzes excavated from the ancient Jun District[J]. Studies in the History of Natural Sciences, 2010,29(3):329-338.
- [4] 金锐,罗武干,王昌燧,等. 湖北郧县乔家院墓地出土战国及东汉铜器的成分与金相分析[J]. 文物保护与考古科学,2013,25(2):7-14.
JIN Rui, LUO Wu-gan, WANG Chang-sui, et al. Metallographical and elemental analysis of the bronzes of the Warring States Period and the Eastern Han Dynasty excavated from Qiaojiayuan burial site in Yunxian, Hubei Province[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2013,25(2):7-14.
- [5] 宋艳. 宣汉罗家坝出土部分青铜器的合金成分和金相组织[J]. 四川文物,2010(6):83-93.
SONG Yan. Metallographical and elemental analysis of part bronzes excavated from Luojiaba site in Xuanhan[J]. Sichuan Cultural Relics,2010(6):83-93.
- [6] 赵凤杰,李晓岑,张元. 贵州可乐墓地出土铜器的技术研究[J]. 中国文物科学研究,2012(3):81-86.
ZHAO Feng-jie, LI Xiao-ceng, ZHANG Yuan. Technical study of bronze objects excavated from the Kele Cemetery, Guizhou Province[J]. China Cultural Heritage Scientific Research, 2012(3):81-86.
- [7] 胡飞,秦颖. 蚌埠双墩春秋一号墓部分青铜器成分及金相分析[J]. 有色金属,2011,63(1):153-156.
HU Fei, QIN Ying. Metallographic analysis of part bronze vessels from No. 1 Cemetery of the Spring and Autumn Period in Bengbu Shuangdun[J]. Nonferrous Metals,2011,63(1):153-156.
- [8] CHADWICK R. The effect of composition and constitution on the working and on some physical properties of the Tin Bronzes[J]. Journal of Institute of Metals,1939,64(1):331-346.
- [9] 何堂坤. 包山楚墓金属器初步考察[M]//湖北省荆沙铁路考古队. 包山楚墓. 北京:文物出版社,1991:417-430.
HE Tang-kun. Preliminary study of metal relics excavated from Chu Cemetery at Baoshan[M]//The Jingmen-Shashi Railway Archaeological Team, Hubei Province. The Chu Cemetery at Baoshan. Beijing: Cultural Relics Publishing House,1991:417-430.
- [10] 孟祥伟,梅建军,董亚巍,等. 湖北襄阳陈坡 M10 出土金属器的初步科学分析[J]. 江汉考古,2009(4):106-113.
MENG Xiang-wei, MEI Jian-jun, DONG Ya-wei, et al. The preliminary analysis of metal tools excavated from Tomb M10 from Xiangyang Chenpo Burial Site in Hubei[J]. Jiangnan Archaeology,2009(4):106-113.
- [11] 罗武干,秦颖,黄凤春,等. 湖北荆门左塚楚墓群出土金属器研究[J]. 江汉考古,2006(4):73-81.
LUO Wu-gan, QIN Ying, HUANG Feng-chun, et al. Study on metal objects from Zuozhong Chu Graveyard in Jingmen, Hubei[J]. Jiangnan Archaeology,2006(4):73-81.
- [12] 李洋,后加升,樊志威,等. 随州文峰塔 M1、M2 出土金属器的科学分析[J]. 江汉考古,2014(4):91-108.
LI Yang, HOU Jia-sheng, FAN Zhi-wei, et al. Materials characteristics of metal objects from Tomb M1 and M2 of Wenfengta-Cemetery in Suizhou[J]. Jiangnan Archaeology,2014(4):91-108.
- [13] 岳连建, Jett P, 杨军昌. 陕西省交通学校汉墓出土铜釜的实验分析[J]. 历史文物,2005(5):68-71.
YUE Lian-jian, Jett P, YANG Jun-chang. Laboratory analysis of the bronze Fu excavated from Shaanxi Provincial College of Communications[J]. Historical Relics,2005(5):68-71.
- [14] 陈坤龙,梅建军,岳连建. 陕西西安出土的两件薄壁铜容器的科学分析[M]//陕西考古研究所. 西安北郊秦墓,西安:三秦出版社,2006:378-384.
CHEN Kun-long, MEI Jian-jun, YUE Lian-jian. Scientific analysis of two thin-walled bronze vessels unearthed in Xi'an Shaanxi Province[M]//Shaanxi Provincial Institute of Archaeology. Tomb of Qin in Xi'an Northern Suburb. Xi'an: Sanqin Publishing House,2006:378-384.
- [15] 孙淑云,王金潮,田建花,等. 淮阴高庄战国墓出土铜器的分析研究[J]. 考古,2009(2):75-86.
SUN Shu-yun, WANG Jin-chao, TIAN Jian-hua, et al. Scientific study on bronzes excavated from Warring State Period Tomb at Gaozhuang Huaiyin[J]. Archaeology,2009(2):75-86.
- [16] 贾莹,刘平生,黄允兰. 安徽南陵出土部分青铜器研究[J]. 文物保护与考古科学,2012,24(1):16-25.
JIA Ying, LIU Ping-sheng, HUANG Yun-lan. Study of bronzes excavated from Nanling county, Anhui province[J]. Sciences of Conservation and Archaeology,2012,24(1):16-25.
- [17] 北京科技大学冶金史研究室. 西汉南越王墓出土铜器、银器及铅器鉴定报告[M]//广州市文物管理委员会,中国社会科学院考古研究所,广东省博物馆. 西汉南越王墓(上). 北京:文物出版社,1991:397-410.
Metallurgical History Research Laboratory of University of Science and Technology, Beijing. Analysis report of bronzes silverwares and plumbum wares unearthed from Nanyue King's Tomb of the Western Han[M]//CPAM of Guangzhou, the Institute of Archaeology, CASS and the Museum of Guangdong Province. Nanyue King's Tomb of the Western Han (Volume I). Beijing: Cultural Relics Publishing House,1991:397-410.
- [18] 晏德付,秦颖,陈茜,等. 天长安西王墓出土部分金属器的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2011(9):56-61.
YAN De-fu, QIN Ying, CHEN Xi, et al. Research on metal objects unearthed from Western Han Dynasty Tombs in Tianchang Country[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2011(9):56-61.
- [19] 廉海萍,曹玮, MICHAEL R N. 陕北铜器合金成分与制作技术的分析研究[M]//曹玮. 陕北出土青铜器. 成都:巴蜀出版

- 社,2009:972-1096.
- LIAN Hai - ping, CAO Wei, Michael R N. Metallography and microchemistry of ancient Chinese bronze objects from Northern Shaanxi Province, China[M]// CAO Wei. Bronzes from Northern Shaanxi. Chengdu: Bashu Publishing House,2009:972-1096.
- [20] 杨菊,李延祥. 北京延庆西屯墓地出土汉代铜器的科学分析[J]. 中国文物科学研究,2012(3):76-80.
- YANG Ju, LI Yan - xiang. Studies on the bronzes unearthed from Xitun Cemetery in Yanqing, Beijing[J]. China Cultural Heritage Scientific Research,2012(3):76-80.
- [21] 陈建立,刘煜,刘建宇,等. 先秦超高锡青铜刀具初探[M]//陈建立,刘煜. 商周青铜器的陶范铸造技术研究. 北京:文物出版社,2011:297-305.
- CHEN Jian - li, LIU Yu, LIU Jian - yu, *et al.* Primary research on Pre - qin super high tin bronze cutting tool[M]//CHEN Jian - li, LIU Yu. Research on the casting technology of clay molds for Shang and Zhou Bronzes. Beijing: Cultural Relics Press,2011:297-305.
- [22] 华觉明. 中国古代金属技术—铜和铁的文明[M]. 郑州:大象出版社,1999:251-293.
- HUA Jue - ming. Metallurgy in ancient China[M]. Zhengzhou: Elephant Press,1999:251-293.
- [23] 陈铁梅. 定量考古学[M]. 北京:北京大学出版社,2005:283.
- CHEN Tie - mei. Quantitative archaeology[M]. Beijing: Peking University Press, 2005: 283.
- [24] 张子高. 六齐别解[J]. 清华大学学报(自然科学版),1958,4(2):161-163.
- ZHANG Zi - gao. A critical interpretation of "Liu - Chi' I"[J]. Journal of Tsinghua University(Science and Technology),1958,4(2):161-163.
- [25] 何堂坤. 中国古代铜镜的技术研究[M]. 北京:紫禁城出版社,1999:51.
- HE Tang - kun. Technical study of ancient bronze mirrors in China[M]. Beijing: Forbidden City Press,1999:51.
- [26] 何堂坤. 中国古代高锡青铜熔炼和制作技术初步研究[C]//日本学术振兴会. "亚洲高锡青铜:制作技术和地域特征"国际会议论文集. 富山:日本学术振兴会,2010:81-90.
- HE Tang - kun. Preliminary study on the smelting and making of high tin bronze in ancient China[C]//Japan Society for Promotion Science. "High tin bronze in Asian: manufacturing technology and regional features" international conference proceedings. Toyama: Japan Society for Promotion Science,2010:81-90.
- [27] 孙淑云,Kennon N F. 中国古代铜镜的显微组织的研究[J]. 自然科学史研究,1992(1):54-67.
- SUN Shu - yun, Kennon N F. A study of microstructure of ancient Chinese Mirrors[J]. Studies in the History of Natural Sciences, 1992(1):54-67.
- [28] 北京科技大学冶金史研究室. 云南个旧石榴坝青铜时代墓葬出土的铜刻刀分析鉴定报告[J]. 考古,1992(2):182-183.
- Metallurgical History Research Laboratory of University of Science and Technology, Beijing. An analysis and appraisal of the bronze graver unearthed from the Bronze Age Tombs of Shiliuba in Gejiu, Yunnan Province[J]. Archaeology,1992(2):182-183.
- [29] 徐恒彬,黄渭馨,王秀兰,等. 广东省出土青铜器冶铸技术的研究[C]//自然科学史研究所. 科技史文集(综合类专辑),上海:上海科学技术出版社,1985:82-100.
- XU Heng - bin, HUANG Wei - xin, WANG Xiu - lan, *et al.* Research on metallurgy technology of bronzes unearthed in Guangdong Province [C]//Institute for the History of Science. Collected Works of History of Science and Technology (comprehensive works). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press,1985:82-100.
- [30] 王秀兰,黄渭馨. 广东战国青铜篋刀[C]//第一届全国古代技术史学术会议论文,昆明,1983.
- WANG Xiu - lan, HUANG Wei - xin. The bronze bamboo knives of the Warring States Period in Guangdong[C]//The First National Academic Conference on Technical History, Kunming,1983.
- [31] 苏荣誉. 新干大墓青铜器铸造工艺研究[M]//江西省博物馆. 新干商代大墓,北京:文物出版社,1977:284.
- SU Rong - yu. Research on casting process of bronzes unearthed from The Shang Tomb in Xingan[M]//Jiangxi Provincial Museum. The Shang Tomb in Xingan. Beijing: Cultural Relics Press, 1977: 284.

Scientific study on bronzes unearthed from the Paomadi Cemetery in Yicheng, Hubei Province

LIU Jian - yu¹, XIAO Meng - ya², WANG Lu², WANG Ying - chen², LIU Yu³

(1. *The Palace Museum, Beijing 100009, China;*

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

3. *Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences, Beijing 100710, China)*

Abstract: Paomadi Cemetery is located in Zhengji Town of Yicheng, Hubei province. A great number of bronze wares from the late Warring States Period to the Han Dynasty have been unearthed from the cemetery. This paper analyzed elemental compositions and metallographic structures of some bronze wares of this cemetery. We found that the bronzes of the later Warring States Period can be categorized as lead - tin bronzes or tin bronzes, depending on the function of the bronzes. The bronzes of the Han Dynasty are mostly lead - tin bronzes with lower alloy composition and wider alloy compositional ranges in comparison to those of the Late Warring States Period. Most of the bronzes analyzed were cast metal; however, three pieces were hammered. The three hammered bronzes are all utensils with open - tops and thin walls.

Key words: Yicheng, Hubei Province; Paomadi Cemetery; Bronze; Scientific study

(责任编辑 谢 燕)