

古代砷铜研究综述

潜伟 孙淑云 韩汝玢

(北京科技大学冶金与材料史研究所 北京 100083)

摘要 通过总结有关古代砷铜研究的文献资料,回顾了人类使用砷铜的历史,汇集了学者们对砷铜组织和性能的测试结果以及模拟古代实验条件冶炼砷铜的实验方法和结论,并简要介绍了我国近年来考古发现的早期砷铜器物,提出了我国砷铜技术来源的问题,以期引起中外考古学、冶金史专家的重视和讨论。

关键词 砷铜 延展性 加工硬化 直接还原 共熔还原

中图分类号 K861.3 **文献标志码** A

砷铜即铜砷二元合金,是人类历史上使用的第一种合金。从俄罗斯到大不列颠,从智利到墨西哥,考古学家在新旧大陆很多地方发现了数以万计的这种古老的合金。在人类文明发祥地之一的西亚,公元前第5千纪后期到前第4千纪上半叶,人们开始使用砷铜,早于锡青铜的流行近2000年。研究表明,世界早期文明发达的地区,砷铜的使用都早于锡青铜。那么中国何时使用砷铜,是否也早于锡青铜的使用?诸如此类问题,随着近年来我国一些地区古代砷铜器的发现而开始有了答案。为了深入研究我国砷铜的特点,非常有必要追溯人类使用砷铜的历史,对其产生和消亡的原因、组织结构和性能特征、冶炼方法等方面进行综述。

1 砷铜的历史

世界各种文明的起源是具有多样性的,冶金技术发展的差异也很大,但在以西亚为中心,包括整个欧洲和前苏联范围的广大地区里,铜冶金却共同经历着同一条发展道路:自然铜—人工冶炼红铜—铜的合金化(先是砷铜,后是锡青铜,最后是锌黄铜),其中砷铜是第一种被大规模使用的铜合金。

伊朗 Susa 遗址发掘出土的铜器,被认为是具有典型意义的砷铜的最早实例,器物类型都是小件装饰品。化学分析结果表明,在遗址的A期(4100BC—3900BC)出土的19件铜器中有6件的砷含量超过1%;在稍晚的B和C期(3900BC—3500BC)遗址出土的18件铜器中有11件砷铜,并且砷含量也比A期增加很多,平均达到5%^[1]。

在以色列的 Timna 古代矿冶区内,发现有4000BC左右的冶炼含砷矿物的遗迹,在其附近著名的 Nahal Mishmar 窖藏里出土有429件金属器物,经过X荧光分析的30件中,有21件为砷铜,平均砷含量为5.6%^[1]。后来再次用EPMA和AAS方法对更多的样品进行分析,结果证明这是一典型的砷铜器物群,有的还含有相当量的锑元素^[2]。

公元前4000年以后,砷铜得到迅速广泛的使用,在很多地方逐渐取代了红铜而成为最重要的金属。E. R. Eaton和H. Mckerrell用便携式X荧光分析仪对2000多件近东出土的铜器样品进行的分析表明,在早期青铜时代(EBA,3000BC—2200BC)砷铜使用非常普遍,超过了全部检测样品数量的2/3;在中期青铜时代(MBA,2200BC—1600BC),砷铜使用依然很广泛,占有1/4至1/2的比例,特别是美索不达米亚的砷铜仍占有2/3以上^[3]。锡青铜大约在公元前第

4 千纪的末期在近东地区出现了,但真正代替砷铜是到了公元前第 2 千纪的初期。在早期青铜时代(EBA)和中期青铜时代(MBA),砷铜仍然是占有统治地位的铜器;只有到了晚期青铜时代(LBA),锡青铜才代替砷铜成为最重要的金属合金。也就是说,在西方文明的发祥地大约有 2000 年的时间砷铜都是占据着统治地位的铜合金。

E. N. Chernykn^[4] 对环黑海地区的数千件铜器进行分析,发现除了喀尔巴阡-巴尔干地区(Carpatho-Balkans)外,在早期青铜时代(EBA)和中期青铜时代(MBA)砷铜是占有绝对优势的,分别占有 70% 和 60% 的比例。此外,青铜时代欧亚大陆草原游牧民族的墓葬中也常常发现有相当数量的砷铜制品,甚至到了晚期青铜时代(LBA)南西伯利亚的卡拉苏克文化还大量使用着砷铜。

南亚印度 Ganges 山谷的 Copper Hoard 彩陶文化(公元前第 3 千纪)出土的金属中,有超过一半的是含砷 1% 以上的砷铜,D. K. Chakrabarti^[5] 认为这可能是砷铜的最东界;在随后的位于印度河流域的 Harappan 文化也有砷铜使用,并且和青铜一起出现。

近年来,在我国西北地区的一些古代墓地和遗址发现有砷铜器物出土,如甘肃河西走廊地区的四坝文化(1900-1600BC),包括玉门火烧沟、民乐东灰山、酒泉干骨崖等墓地都出土有砷铜制品^[6]。此外,新疆东部地区也有砷铜器物发现,位于新疆西部的尼勒克县已经发现了砷铜冶炼的遗迹,这些都引起了有关学者的重视^[7]。

美洲大陆也出土有砷铜,但其年代远远晚于旧大陆。在南美的安第斯山脉,砷铜第一次大规模使用是在公元 850 年左右,而锡青铜的发展大约是公元 1000 年左右的事情,之后锡青铜与砷铜长期并存,砷铜作为一种特殊的合金存在直至哥伦比亚时代(公元 16 世纪)到来^[8]。对墨西哥中西部出土金属器物的研究表明,砷铜、锡青铜也曾同时并存了相当长的一段时间^[9]。

由上述可知,砷铜的分布范围非常广泛,虽然它们出现的早晚有较大差别,并且不少还与红铜或锡青铜同时使用,但砷铜确实作为一种铜合金类型存在于相当多的史前考古文化当中,这应该不是偶然现象。

砷铜是人类有意识生产出来的,还是通过冶炼含砷的矿物无意识地冶炼得来的,学者们对此进行了许多有益的探索。J. A. Charles^[10] 认为,早期出现的含砷等元素的冶金产物都是偶然使用了含砷矿物冶炼出来的,这些早期铜器含砷量没有什么规律可循,并且还伴生有其它如锑、镍、铅、铋等元素存在;在经过相当长的一段探索期以后,早期工匠们积累了相当多的对砷铜机械性能的认识,能够辨别含砷铜矿的深色或黑色的外表,与其它颜色为蓝色或绿色的铜氧化矿截然不同,然后有意识地加入含砷矿物进行铜合金的冶炼,他还从冶金热力学方面讨论了砷铜出现的可能性和必然性。R. F. Tylecote^[11] 将砷铜的出现,视为早期冶铜者在开采完表面的次生氧化铜矿后,对深部的硫化矿开采并冶炼的结果。

锡石作为金属锡的主要矿物来源,在自然界中并不比含砷矿物丰富,但砷铜存在近 2000 年后最终在历史上被锡青铜取代了,其原因一直是冶金史学家所关注的问题,综合起来有如下几种说法:

- 1) 锡青铜有比砷铜更优越的机械性能,在强度和硬度方面都优于砷铜;
- 2) 锡青铜的成分控制和制造比砷铜来得更容易;
- 3) 砷铜冶炼过程中产生的 As_2O_3 有毒气体损害人的健康。

特别是有毒气体危害身体健康这一理由,T. A. Wertime, J. A. Charles, R. F. Tylecote, J. D. Muhly 等众多学者都赞同。当然还有其他的非技术方面的原因,如南美的安第斯山区发现有大规模锡矿,印加帝国曾用政治力量迫使大家都使用锡青铜^[12]。

2 砷铜的组织结构和性能

D. Hanson 和 C. B. Marryat^[13]于 1927 年发表的关于砷在铜中作用的文章,是对砷铜的组织结构和性能研究的最早科学文献。他们发现了铜中砷的最大固溶度为 7.25%,并首次采用砷含量从 2.5% 到 7.78% 的铸锭进行延展性的研究,发现砷铜在热加工或冷加工过程中都具有相当的延展性,作者还深入讨论了砷元素对铜中氧含量的影响,认为砷能脱除铜中的部分氧元素。

现代工程上应用的铜合金的最高砷含量 1.04%,因此对砷铜的组织结构和性能的研究多限于低砷含量的范围,对考古学上高砷含量的砷铜来说没有太大的指导意义。J. A. Charles^[14]对于爱琴海地区出土砷铜器的研究,是基于考古发现的关于砷铜组织结构和性能方面最早的研究,文中对比了锡青铜和砷铜的相图、组织结构和性能,认为锡青铜代替砷铜是机械性能优越性的原因。

P. Budd 和 B. S. Ottaway^[15]于 1991 年系统地研究了砷铜的性能,采用了 7 组从 0.7% 到 12% 砷含量的铜砷合金进行试验,发现随砷含量的增加,铸锭固溶强化增加,冷轧后的砷铜具有加工硬化特性,并认为含砷 2% 至 6% 的砷铜具有很好的延展性,是最理想的成分范围,但文中没有提及含量与拉伸强度等性能的关系。P. Budd^[16]在用电子探针检测中欧早期铜器时代出土金属文物时发现含砷 2% 左右的砷铜已有新相析出,主要分布在固溶体晶粒间界中,他还发现了砷铜中常见的“鬼相”(ghost phase),实际上是在浸蚀条件下显现的经过锻打的变形铸态组织痕迹,并且通过组织的变化判断其加工工艺和再结晶的温度。

H. Lechtman^[17]对合金含量从 0.5% 到 13% 的砷铜的固溶强化、加工硬化、抗拉性和延展性、热加工等进行了有益的探索,比较了锡青铜和砷铜的性能后认为:锡含量 10% 以上的锡青铜强度增加明显,而砷铜的固溶强化较为缓慢;两者加工硬化的速度是相当的,但相同含量的锡青铜的硬度要高于砷铜(图 1);相同合金含量的锡青铜的抗拉强度也比砷铜的大(图 2);砷铜在很高形变率下还能进行冷热加工,延展性优于锡青铜。H. Lechtman 强调要综合考虑砷铜的性能因素,不能仅仅看硬度这一指标,还要考虑韧性和延展性等,这样才能根据各种不同用途来选择合金。实验显示砷铜具有良好的延展性,即使是在接近 8% 的最大固溶度的条件下,厚度减少量可达 87.5%。砷铜的热锻性能也是很优秀的,即使 13% 砷含量的砷铜也能经过热加工,边界出现的少量裂纹不会进入到内部金属中去,而锡青铜则表现为热锻性能差,在 8% 锡含量时就出现了明显的脆性,并且导致整个试样不能继续热锻加工。

由铜砷二元合金的平衡相图可知,砷含量小于 8% 的 α 相和 30% 左右的 γ 相是最重要的固溶体,而后者又被习惯地称 Cu_3As 。 γ 相的多寡与分布状态对合金的性能产生影响。P. Budd^[16]系统地研究了砷铜的金相组织,发现既有弥散分布的 γ 相,也有沿晶粒间界连续分布的 γ 相,虽然成分接近但其形貌和机械性能却截然不同。根据相图可知砷在 α 相铜中的最大固溶度是 7.96%,也就是说当砷含量超过此值时,才会有共晶的($\alpha + \gamma$)相出现。而 P. Budd 在研究奥地利 Mondsee 遗址出土的铜石并用时代的铜器时发现砷含量分别为 1.45% 和 2.77% 的两把铜斧的显微组织中都有 γ 相的出现^[16],在 H. Lechtman 的人工铸锭中当含砷量超过 2% 时就有 γ 相生成,与此基本一致^[17]。实际上古代冶铜的工艺和设备,不可能保证在平衡态下进行凝固过程,实际操作时的固溶线应该往左移,另外熔化合金时搅拌不均匀会使局部砷含量富集,从而析出 γ 相。非常细小的 γ 析出相弥散分布于 α 相中间,并且随砷含量的增加而增加,并对应地使铜合金的硬度增加。

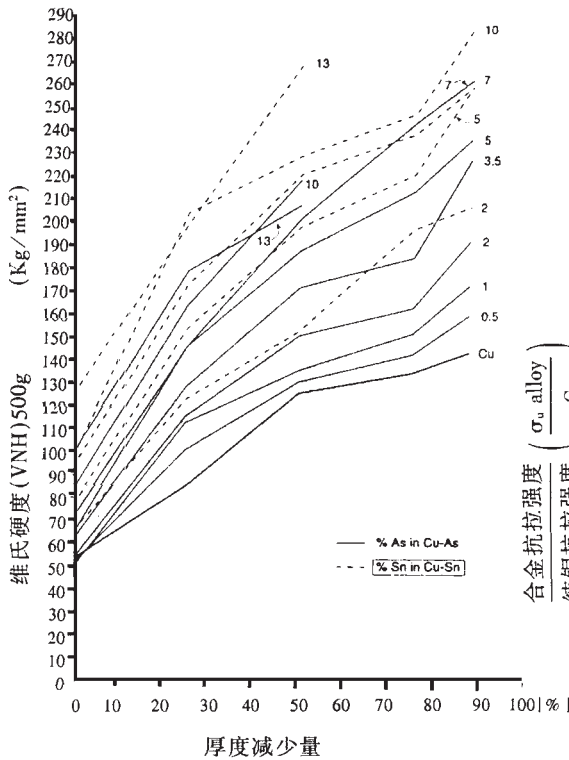


图 1 砷铜和锡青铜冷锻条件下的加工硬化性能对比(所有合金的成份都是重量百分比)^[17]

Fig. 1 Comparison of the work hardening behavior of cold-hammered copper-arsenic and copper-tin alloys. (all alloy concentrations are given in weight percent)^[17]

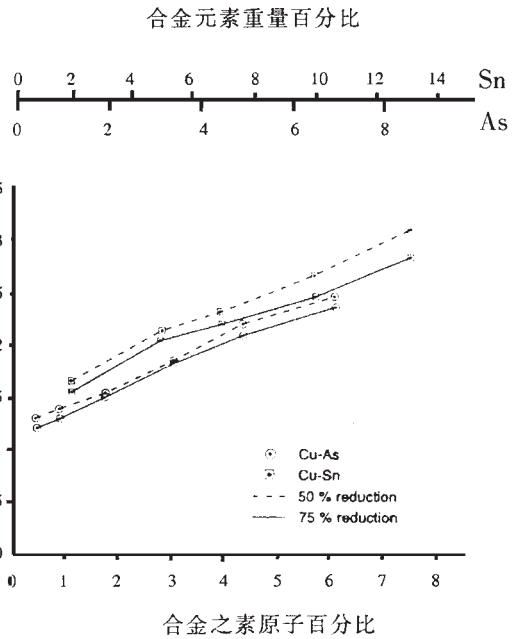


图 2 砷铜和锡青铜冷轧条件下相对于纯铜的抗拉强度^[17]

Fig. 2 Tensile strengthening of cold rolled arsenic bronzes and tin bronzes, relative to copper^[17]

砷含量超过 8% 的砷铜,从金组织上来看 γ 相比较多,多是 α 相 + ($\alpha + \gamma$) 共析体的组织。这类砷铜在外高加索和北高加索地区均有出土器物的鉴定报道,如 Kuban 遗址出土铜器的砷含量大多在 14% 至 24% 之间^[4];在墨西哥也屡见铸造的铃铛砷含量达 13%,还有少量砷含量在 22% 至 23% 之间的发笄、环饰等砷铜的报道^[9]。数件表面银白色的公元前 3 世纪的突尼斯铜币,经分析表面砷含量都在 20% 以上,最高的达 28%,已经是单一的 γ 相的组成,而内部平均砷含量是 10% 左右,这是砷的反偏析所造成的^[118]。近来对新疆哈密焉不拉克墓地出土的一件铜珠的分析表明其砷含量达到 24% 以上,组织为 γ 相 + ($\alpha + \gamma$) 共析体^[19]。这些高砷砷铜显然是利用了其外表银亮色的性能特点而被使用,这是否与中国古代文献中记载存在的砷白铜相同,尚需进一步的研究。

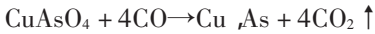
3 砷铜的冶炼

早期砷铜冶炼很大程度上与含砷的硫化铜矿的冶炼有关。根据矿床学的成矿原理,金属铜矿的原生矿物都是硫化矿物,露出地表的硫化物经过风化氧化而变成了各种次生矿物(如碳酸盐、碱式碳酸盐、硫酸盐、氧化物、氯化物等),正是这些五颜六色的氧化矿物首先被发现并利用,在高温下冶炼出金属铜来。当某个地方表面的氧化矿物使用枯竭时,不可避免地要取用更

深层次的硫化矿进行冶炼,铜的硫化矿经常伴生有含砷的硫化矿物,由此砷铜就被冶炼出来。

含砷的矿物主要有氧化矿物和硫化矿物两大类,其中砷硫铜矿(enargite)、黝砷铜矿(tennantite)、毒砂(arsenopyrite)三种硫化物及砷铁铜矿(chenevixite)和橄榄铜矿(olivernite)两种氧化矿最为重要;另外自然界里还有比较多的雄黄(orpiant)和雌黄(reaglar)的矿物存在^[20]。

对于砷的氧化矿物来说,在一定的还原气氛下,直接将其投入熔池中是很容易得到含有一定量砷元素的铜合金,这就是通常说的直接冶炼(Direct Smelting)。其化学反应方程式为:



硫化物的冶炼则要复杂得多。现代对硫化矿物的冶炼工艺主要是造锍冶炼(Matte Smelting),而目前学者们能够接受的古代含砷硫化矿物的冶炼方法主要有两种:直接还原(Direct Reduction)和共熔还原(Co-Smelting)。

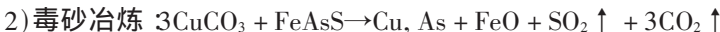
直接还原并不是指一步就能把硫化物还原成金属,而是针对不用加入其他辅助熔剂或共熔物而言的,实际上它分为两步,先将硫化物焙烧成氧化物再直接冶炼生成金属。如果矿物为含铜砷的硫化物共生矿,则方程式如下:



在焙烧过程中将会产生一种有毒的白色气体 As_2O_3 。有人用此方法进行实验,可以获得7.0% As的合金,但硫和砷元素的损失分别为80%和66%^[21]。理论计算用氧化矿冶炼最高得到的砷含量是7%,但如果经过热锻,这个数值还要低许多,H. McKerrell和R. F. Tylecote^[22]在常压下的空气中加热锻打砷铜,可以使铜器的砷含量4.2%下降到0.8%。

多数冶金史学家认为这种直接还原法可以冶炼出砷铜来,包括J. A. Charles、R. F. Tylecote^[11]、G. Lr. Rapp^[20]等。J. A. Charles^[23]认为,铜的氧化矿开采到一定的时候就有原生的硫化矿开始被使用,氧化矿在矿层表面,色彩为绿色或蓝色,含砷铜矿在更深层次里面,通常为黑色或深灰色,对于古代熟知矿物辨别方法的采矿者来说,是很容易区分它们的。

但也有学者,包括Pazuchin、Rostoker、Lechtman等,提出另外一种砷铜的冶炼方法,用铜的氧化矿和含砷的硫化物混合起来进行熔炼来生产铜砷合金,即共熔还原法(Co-Smelting),方程式如下:



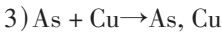
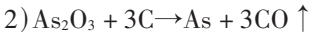
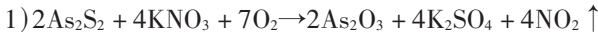
这种方法可以减少直接还原法的焙烧过程带来的 As_2O_3 毒气,根据氧化矿和硫化矿的配比不同,会产生铜硫(matte)、黄渣(speiss)和渣(slag)等几种副产品。

持这种观点的学者认为这种砷铜冶炼方法与铜矿的成矿过程有关,除了最顶部的少量氧化矿不含硫化物以外,大量存在的是过渡层矿床,其中的硫化矿物和氧化矿物混合而不能截然分开的,这就为共熔还原带来了条件,当然大多数情况是两种矿物无意识的混合,而达到了砷铜的冶炼效果。因为少了砷的气化流失,共熔冶炼所得到的砷铜中砷含量普遍比直接还原法所得砷铜的高,这也能解释砷含量很高的砷铜的冶炼过程。

1985年H. Lechtman^[24]等进行了共熔还原的试验,分别用坩埚和土炉两种冶金炉型,利用秘鲁古代铜矿点采集的矿石标本,采用不同地点和组成的矿物,按照不同的氧化矿(包括氯铜矿)对硫化矿的配比来进行共熔还原实验,获得了不同砷含量的砷铜。在随后的分析检验工作中,发现在不同的氧化矿/硫化矿的配比下也能顺利地在坩埚中生产出砷铜来,最高的砷含量达26%,

用毒砂制砷铜的回收率要高于其他几种矿物,坩埚冶炼砷的回收率比用土炉的高,这是因为用土炉冶炼的加料过程相当于直接还原法中的焙烧过程,会使砷的回收率受到影响^[21]。

中国学者在砷铜冶的研究方面也有重要的贡献。王奎克等^[251]对中国古文献记载中关于砷内容进行了总结,发现早在公元前 4 世纪早期,就有用硝石、猪脂、松脂三物制得砷单质的记载,并且实验证实了这一点。赵匡华等^[261]研究了我国砷白铜的源流,模拟古代砷铜制作过程进行实验,可以得到含砷 9.92% 的铜砷合金,其化学反应方程式为:



这些都说明砷铜可能还有通过单质加入熔融铜液中进行合金化的另一种制作方法。

4 中国古代的砷铜

位于河西走廊的玉门火烧沟、酒泉干骨崖、民乐东灰山等四坝文化(1900 - 1600BC)墓地出土的铜器中都有砷铜发现。对民乐东灰山遗址出土的 8 件铜器进行原子吸收光谱分析(AAS),结果全部样品均为砷铜制品,砷含量在 2% - 6% 范围,用扫描电镜能谱分析(SEM - EDS)鉴定的另外 5 件东灰山出土样品也是砷铜合金,其加工方式都是锻造的^[27]。酒泉干骨崖墓地出土的 46 件铜器经过检验,发现有 15 件样品的砷含量超过 2%,其中既有耳环和铜泡等装饰品类,也有锥、刀等工具类^[6]。此外,对玉门火烧沟遗址和墓地出土的铜器进行的鉴定表明,37 件经过分析的样品中有 13 件的砷含量超过 2%,砷铜器物主要是铸造的^[28]。有学者结合分析检测结果对四坝文化铜器进行研究,认为这些砷铜是利用本地含砷的铜矿进行冶炼的结果^[29]。

最近,在新疆哈密地区的天山北路、南湾、五堡、焉不拉克、黑沟梁等一大批年代在 1500—500BC 的墓地发现有砷铜制品,其中大部分的砷含量低于 8%,有少数砷铜经检测砷含量超过 20%,从器型和成分上与高加索地区的砷铜器物很相像^[30]。对新疆尼勒克古铜矿冶遗址的研究表明,这里确曾通过添加含砷矿物来冶炼砷铜合金^[31]。

其他地区也有少数遗址有零星的砷铜器物出现。内蒙古朱开沟的早商遗址中发现有铜砷锡三元合金的戈^[32],河南偃师二里头二期遗址发现有一件铜锥砷含量为 4.47%^[33],北京房山琉璃河西周燕都遗址发现有一件铜铅器物平均砷含量约 2%,SEM 分析显示有含砷 28% 的富砷相存在^[34]。内蒙古林西铜矿冶遗址的研究结果表明,这里曾对铜、锡、砷共生的硫化矿进行大规模的开采,矿石经过焙烧直接还原生成了铜锡砷合金^[35]。此外,在青海都兰吐蕃墓出土的铜器的检验中,发现一件唐代的含砷 15.9% 的砷白铜镞,可能与中国古代文献记载的用砷单质或砒霜(As_2O_3)炼制砷铜有关^[36]。

越来越多的考古资料显示砷铜在我国北方和西北地区已经不是孤例,它们与北方草原文化及西方的早期青铜文明之间的联系是值得深入研究的课题,特别是西北地区自古就是中西文化和技术交流的重要环节,这里出土的砷铜器理应受到格外的重视,因此加快对这批铜器的检验和进行系统的研究是很有必要的。

5 结语

西方的多数古文明都经过了红铜 - 砷铜 - 锡青铜的冶金技术发展历程,分布之广,延续时间之长,已经引起了国内外许多专家学者的注意。他们都进行了许多深入系统且具有开创

性的研究工作,无论从冶金学原理,还是机械性能的需要,都能找到这种发展途径的依据。

砷铜具有固溶强化、加工硬化、延展性好等多种优秀的机械性能,使得其能够取代红铜成为重要的铜合金为人类所使用。砷铜的机械性能与锡青铜相比并不逊色,但其他因素造成了砷铜合金的衰退。含砷的氧化矿直接冶炼可以得到砷铜制品,对含砷的硫化矿的冶炼可以分为直接还原和共熔还原两种,这些是最主要的砷铜冶炼方法。向熔融金属中加入砷单质和砷的氧化物进行合金化,也是砷铜的制作方法之一。

公元前 4000 年左右,砷铜开始走上历史的舞台,延绵 2000 余年,才被锡青铜所代替。整个欧亚大陆都受到了砷铜的影响,尽管各文明使用砷铜的历史有长有短,但在时间和地域的分布上还基本保持着连续性。中国的砷铜主要集中发现于西北的甘肃和新疆等地,中原地区仅有零星发现几例,中国古代砷铜与西方古代砷铜的联系尚待进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Muhly, J. D. . The beginning of metallurgy in the old world. In: Maddin, R. ed. The beginning of the Use of metals and alloys. Cambridge, MA: MIT Press. 1988. 2 – 20
- 2 Shalev, S., Northover, J. P. . The metallurgy of the Nahal Mishmar Hoard reconsidered. *Archaeometry*, 1993, 35(1): 35 – 47
- 3 Eaton, E. R., Mckerrell, H. . Near Eastern alloying and some textual evidence for the early use of arsenical copper. *World Archaeology*, 1976, 8(2): 169 – 191
- 4 Chernykh, E. N. . Ancient metallurgy in the USSR (translated by s. Wright). Cambridge University Press, 1992. 1 – 25, 140 – 171
- 5 Chakrabarti, D. K. . The Old Copper mines of Eastern India. In: Maddin, R. ed. The beginning of the use of metals and alloys. Cambridge, MA: MIT Press. 1988. 239 – 244
- 6 孙淑云 韩淑玢 . 甘肃早期铜器的发现与冶炼、制造技术的研究 . *文物*, 1997. (7) : 75
- 7 Jianjun Mei. Copper and Bronze Metallurgy in Late Prehistoric Xinjiang the Dessertation for the Ph. D. degree, the University of Cambridge, 1999
- 8 Lechtman, H. . Traditions and styles in Central Andean metalworking. In: Maddin, R. ed. The beginning of the use of metals and alloys. Cambridge, MA: MIT Press. 1988. 344 – 378
- 9 Hosler, D. . The metallurgy of ancient west Mexico. In: Maddin, R. ed. The beginning of the use of metals and alloys. Cambridge MA: MIT Press. 1988. 328 – 343
- 10 Charles, J. A. . The coming of copper and copper – based alloys and iron: a metallurgical sequence. In: Wertime T. A., Muhly J. D. ed. The coming of the age of iron. New Haven and London: Yale University Press. 1980. 151 – 182
- 11 Tylecote, R. F. . A history of metallurgy, 2nd ed. The institute of materials. 1992. 7 – 17
- 12 Lechtman, H. . The production of copper – arsenic alloys in the central Andes: Highland ores and coastal smelters? *Journal of Field Archaeology*. 1991, 18: 43 – 76
- 13 Hanson, D., Marryat, B. C. . Investigation of the effects of impurities on copper. Part III – The effect of arsenic on copper. Part IV – The effect of arsenic plus oxygen on copper. *Journal of the Institute of Metals*. 1927, 37: 121 – 168
- 14 Charles, J. A. . Early arsenic bronze – a metallurgical view. *American Journal of Archaeology*. 1967, 71: 21 – 26
- 15 Budd, P., Ottaway, B. S. . The properties of arsenical copper alloys: implications for the development of eneolithic metallurgy. In: Budd P. et al eds. *Archaeological science*, Oxford: Oxbow Books, 132 – 142
- 16 Budd, P. . A metallographic investigation of eneolithic arsenical copper artefacts from Mondsee, Austria. *JHMS*, 1991, 25(2): 99 – 108
- 17 Lechtman, H. . Arsenic Bronze: Dirty Copper or Chosen Alloy? A View from the American. *Journal of Field Archaeology* 1996, 23: 477 – 514
- 18 S. La Niece, Carradice I. . White copper: the arsenical coinage of the Libyan revolt 241 – 238 BC. *JHMS*. 1989, 23(1): 9 – 15
- 19 潜伟等, 新疆哈密焉不拉克出土铜器的金属学研究 (待发表)
- 20 Rapp, G. Jr. . On the origins of copper and bronze alloying. In: Maddin, R. ed. The beginning of the use of metals and al-

loys. Cambridge, MA: MIT Press, 1998. 21 - 27

- 21 Lechtman, H., Klein, S. . The production of copper - arsenic alloys (arsenic bronze) by co - smelting modern experiment, ancient practice. *Journal of Archaeological science*. 1999, 26(5): 497 - 526
- 22 Mckerrell, H., Tylecote, R. F. . The working of copper - arsenic alloys in the Early Bronze Age and the effect on the determination of provenance. *Proc Prehistoric Soc*, 1972, 39: 209 - 218
- 23 Charles, J. A. . From copper to iron - the origin of metallic materials. *J. of Metals*. 1979, 31(7): 8 - 13
- 24 Lechtman, H. . The manufacture of copper - arsenic alloys in prehistory. *JHMS*. 1985, 19: 141 - 142
- 25 王奎克等 . 砷的历史在中国 . *自然科学史研究* . 1982 ,1(2) :115 - 126
- 26 赵匡华等 . 我国金丹术中砷白铜的源流与验证 . *自然科学研究* . 1984 2(1) 24—31
- 27 孙淑云 . 东灰山遗址四坝文化铜器的鉴定及研究 . *民乐东灰山考古——四坝文化墓地的揭示与研究* . 北京 科学出版社, 1998 ,191—195
- 28 潜伟,孙淑云 . 火烧沟遗址出土铜器的鉴定及研究 . (待发表)
- 29 李水城,水涛 . 四坝文化铜器研究 . *文物* . 2000(3): 36—44
- 30 潜伟等 . 新疆东部早期铜器的冶金学研究 . (待发表)
- 31 梅建军,李延祥 . 新疆奴拉赛古铜矿遗址冶炼技术初步研究 . *自然科学史研究* . 1998 ,17(3) :289—295
- 32 李秀辉,韩汝玢 . 朱开沟遗址早商铜器的成分及金相分析 . *文物* . 1996 ,(8) 84—93
- 33 金正耀 . 二里头青铜器的自然科学研究与夏文明探索 . *文物* . 2000(1) :56—64
- 34 张利洁,孙淑云 . 琉璃河西周燕都遗址墓地出土部分铜器的鉴定报告 . (待发表)
- 35 李延祥,韩汝玢 . 林西县大井古铜矿冶遗址冶炼技术的研究 . *自然科学史研究* . 1990 9(2) :151—160
- 36 李秀辉,韩汝玢 . 青海都兰吐蕃墓葬出土属文物的研究 . *自然科学史研究* . 1992 ,11(3) :278—288

A review on ancient copper - arsenic alloys

QIAN Wei SUN Shuyun HAN Rubin

(*Institute of Historical Metallurgy and Materials, University of Science and Technology Beijing, 100083*)

Abstract

The study on ancient copper - arsenic alloys was reviewed in this article. The first part of the article review the history of the use of copper - arsenic alloys. Some examinations on the microstructures and properties of the alloys were presented in the second part, the metallurgic process to produce these alloys and the simulated tests were discussed in the next part. The last part introduced briefly the unearthed arsenic bronzes and brought out a question on the origins of them in the early China, which would arouse attention of the archaeologists and archaeo metallurgists.

Key words Copper - arsenic alloy Ductility Work Hardening Direct Reduction Co - Smelting