



周原孔头沟遗址宋家墓地铜器的科学分析与研究

- ◆ 刘思然 (北京科技大学科技史与文化遗产研究院)
- ◆ 陈建立 (北京大学中国考古学研究中心)
- ◆ 种建荣 (陕西省考古研究院)
- ◆ 雷兴山 (北京大学中国考古学研究中心)

摘要: 孔头沟遗址宋家墓地是周原地区西周时期一处重要的非姬姓贵族墓葬。本研究对宋家墓地出土的56件铜器进行了金相分析,并对其中34件进行了电子探针波谱分析。分析结果显示,宋家墓地青铜器全部为锡青铜或铅锡青铜,其中锡青铜比例较大,而器物铅含量整体偏低。本次分析的铜器中有两件经过表面镀锡,多件薄壁器物为热锻成型。热锻器物铅含量水平整体低于铸造器物,其基体中夹杂物含量较少,铁、硫含量低于铸造器物及孔头沟铸铜遗址铜块。这一现象显示制作这些铜器的原料可能经过有意识地火法精炼,并在配置合金时不引入铅,以使材料更加适宜锻打。总体看来,宋家墓地铜器的多项工艺与材质特征都显示其青铜制作技术体系较为独特,可能与其他西周时期铜器群存在一定差异,需要进一步结合墓葬的考古学文化背景进行研究。

关键词: 宋家墓地;青铜器;化学成分;热锻

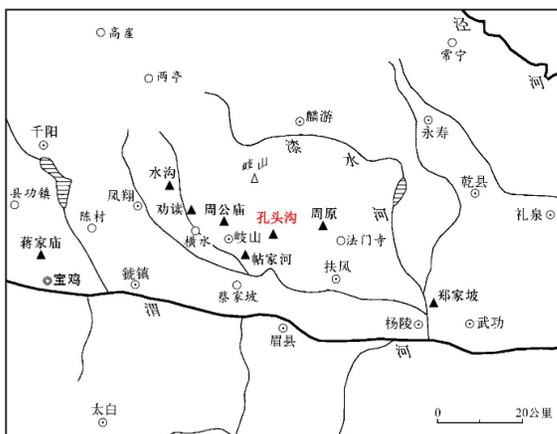
Abstract: The Songjia cemetery at the site of Kongtougou in Zhouyuan area is an important Western Zhou non-elite cemetery and revealed various types of bronze artefacts. Metallographic analysis is conducted for fifty six artefacts fragments from this cemetery while chemical composition of thirty four pieces are analyzed by EPMA. The results show that these artefacts were mainly made with tin bronze with only a small proportion of leaded tin bronze. Two artefacts were treated by surface tinning and a number of thin walled decorative objects were shaped by hot working. The hot-worked artefacts generally contain less lead, sulphur and iron than the as-cast ones, indicating the raw material for the hot-worked artefacts was consciously fire-refined and not leaded. In general, the technical characteristics of bronze artefacts from the Songjia cemetery are different from other Western Zhou bronzes and needs to be further investigated within its culture context.

Key words: the Songjia cemetery; bronze artefacts; chemical composition; hot working

孔头沟遗址位于宝鸡市岐山县城以东约8.5公里处的孔头沟两岸,东距周原遗址约11公里,西距周公庙遗址8公里,是西周时期一处高等级非姬姓贵族的采邑(图一)。2006年该遗址画图寺发掘区出土大量陶范和铸铜遗物,根据陶范种类推测该遗址可能生产包括礼容器、乐器、车马器在内的多种青铜器,但陶范纹饰与周原李家铸铜遗址相比较为单

调。遗址东部的宋家墓葬区内经调查发现墓葬67座,钻探发现墓葬165座,墓地总面积约6万平方米,年代从商周之际延至西周晚期。2007年该区发掘多座西周时期墓葬,出土了数量较多的青铜器残片,为研究西周时期周原地区西周青铜生产技术提供了重要材料。本研究拟通过孔头沟宋家墓地出土青铜器的金相与化学分析,对其工艺与材料特征进行研

*本文得到国家文物局文物保护科技优秀青年研究计划“田野考古与文物保护信息采集与定量处理技术研究”(No.2014226)及中国博士后基金“唐宋白银生产技术的冶金考古研究”(NO.2016M591065)的资助。



图一 孔头沟遗址地理位置

究。

一、样品描述

宋家墓葬跨越西周早、中、晚三期，本次取样的墓葬中 M10、M11、M18 属西周晚期，而 M16、M25 只可定为西周时期。几处墓葬虽被盗严重，但仍出土大量以车马器为主的铜器残片。M10 为本墓地唯一带双墓道的“中”字型大墓，随葬品包括酒器、礼器、乐器和大量车马器。根据葬俗判断该墓主人可能即非殷遗民也非姬姓周人。M11、M16、M18 及 M25 均无墓道，等级低于 M10。本研究选取宋家庄墓地出土 56 件青铜器残片进行分析，除墓葬样品外，还选取了 10 件灰坑、房址以及探方地层中所出样品。所有样品中，车马器及小件铜饰物较多，共 28 件，兵器工具类 12 件，容器残片 5 件（图二）。取样统计结果见

表一。



图二 本次分析部分器物照片

1. M10:049 车𦍋 2. M10:074 铜片 3. M10:032 铜片 4. M10:083 容器残片 5. M10:093 铜片 6. M10:078 铜片 7. M10:076 铜节约 8. M10:021 铜泡 9. M10:08 铜节约 10. M10:23-4 铜𦍋 11. M10:21 铜𦍋 12. M25:30 铜泡 13. M10:08 车𦍋 14. M16:04 铜匕首(镀锡) 15. M10:162 铜策 16. M25:23 铜戈 17. M25:33 铜镜 18. M11:39 容器残片 19. M25:50 铜铃 20. M11:38 容器残片 21. T4 :22 铜器 22. H5 :25 铜𦍋 23. F11⑬:21 铜刀

表一 宋家墓地青铜器分析取样器形分类表

	工具兵器						车马器							饰物	容器	铜镜	不明器型	总计	
	戈	戟	匕首	锥	刀	镞	节约	泡	𦍋	𦍋	车饰	策	铃						片饰
M10							2	1	3	1	2	1		7	2	1		1	21
M11									1							3		2	5
M16	1	1	1					1							1			1	6
M18															1			1	2
M25	4							1					3		1		2		11
T4																		2	2
F11				1	1													1	3
H2																1			1
H5					1	1												2	4
总计	5	1	1	1	2	1	2	3	4	1	2	1	3	7	5	5	2	10	56
	11						23												

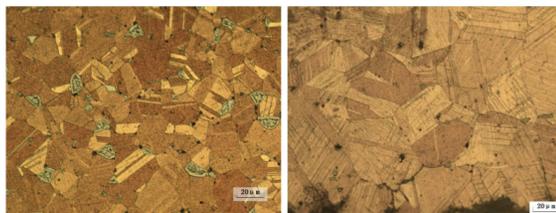
二、分析方法与结果

对所取样品首先进行拍照记录,经标准金相样品制备方法制样,利用北京大学考古文博学院 Leica DM4000 显微镜拍摄记录金相显微结构,因金相样品数量较多,本文不一一列出各样品的金相组织观察结果。选取锈蚀程度较低的 34 件宋家墓地样品及 6 件来自孔头沟铸铜遗址的铜块样品进行电子探针分析检测。利用伦敦大学学院沃夫森科技考古实验室的 JXA-8100 superprobe 电子探针波谱仪对每个样品中未锈蚀的 8-10 个区域进行成分分析,加速电压 20kv,束流 $5 \times 10^{-8}A$ 。对样品所有区域分析的结果取平均获得样品的主次要元素含量。使用 MBH31XB5,32X PB10,32X SN6,33X GM29 四个标样检验电子探针分析结果的准确性,结果显示对含量在 0.05% 以上的元素分析相对误差在 10% 以内,因此本研究中以 0.05% 作为仪器检出限。化学分析的详细结果见表二。

34 件经电子探针分析的样品合金成分总体较为稳定,大部分样品的锡含量在 5%-17% 区间内,可为铜器提供良好的机械性能,各不同类型器物的锡含量无显著差异,车马饰物、兵器工具以及容器的平均锡含量均在 12%-13% 之间。各类样品间的铅含量差别较大,其中 21 件器物的铅含量低于 1%,5 件器物的铅含量在 1%-2% 之间,2 件器物的铅含量在 2%-4% 之间,另有 6 件器物的铅含量超过 4%。6 件相对高铅器物中车马器及饰物占 4 件(M10:08, M10:021, M10:06, M25:30),兵器工具 1 件(F11⑬:21),未知器型铜块 1 件(T4 :22)。值得注意的是本次分析的 5 件容器样品铅含量都在 2% 以下,其中 3 件在 1% 以下,按传统分类方法不属于铅锡青铜^{*}。6 件孔头沟铸铜遗址铜块样品中 4 件为锡青铜,铅含量均在 2% 以下,其余 2 件为红铜,其中 1 件铁含量达到 1.56%。

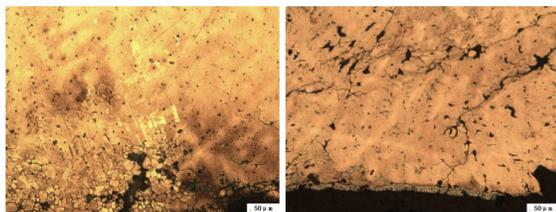
除 2 件样品完全锈蚀外,其余 54 件宋家墓地样品中,41 件器物判断为铸造成型未经铸后加工,3 件样品为铸造成型并经铸后加工,9 件器物为热锻成型[※],1 件成型工艺未知。

28 件车马器与饰物中除 1 件完全锈蚀外,19 件为铸造成型未经加工,8 件为热锻成型。值得注意的是,8 件热锻器物全部出自 M10,其中除 1 件铜车饰(M10:30)外,其余全部为铜片饰。而且两件铜饰片(M10:074, M10:093)的等轴晶孪晶组织上还存在大量滑移线,判断为热锻后又经冷锻加工或修整(图三)。



图三 左:M10:073 铜片饰金相照片, α 等轴晶晶粒及孪晶组织,少量未完全均匀化的($\alpha+\delta$)共析体,为典型热锻组织。右:M10:093 铜片饰金相照片, α 等轴晶晶粒及孪晶组织,晶粒内部可见大量滑移线,为热锻+冷锻组织

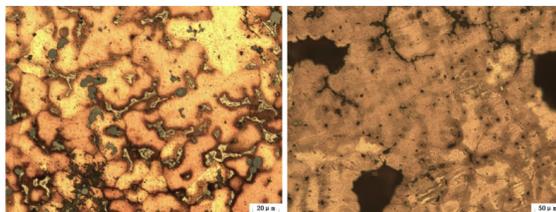
11 件兵器工具类器物中,除 1 件铜锥(F11⑬:20)严重锈蚀外,8 件为铸造成型未经加工,仅 M25 出土的两件铜戈(M25:25, M25:27)显示铸后受热组织,但未经加工。此外,铜戟(M16:3)、铜短剑(M16:4)、铜刀(H5 :27)3 件样品虽为铸造成型,但边缘部分均有明显冷热加工痕迹,金相组织存在大量滑移线和孪晶组织,铜短剑(M16:4)基体靠近边缘位



图四 左:H5 :27 铜刀金相照片,样品中间基体部位为 α 树枝晶组织,而边缘部位为 α 等轴晶孪晶组织,此器物在铸后经过热锻加工。右:M16:4 铜短剑金相照片,样品中间基体部位为 α 树枝晶组织,边缘树枝晶晶粒变形,并出现大量滑移线,样品可能在铸后经过冷加工;表面存在镀锡层

置的树枝晶存在明显变形(图四)。

5 件容器样品中,3 件为铸造成型未经加工,2 件容器残片(M10:083、H2 :2)显示铸后受热组织,但未经机械加工,可能为使用或埋藏过程中受热(图



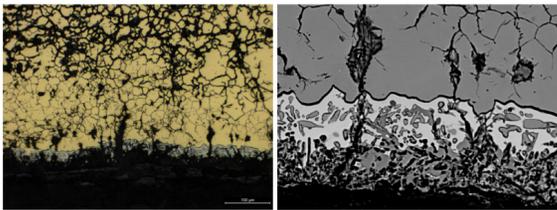
图五 左:M10:083 容器残片金相照片, α 树枝晶组织受热后部分均匀化,晶粒间有大量未完全均匀化的($\alpha+\delta$)共析体及硫化物夹杂。右:H2 :2 容器残片金相照片, α 树枝晶组织受热后部分均匀化

表二 宋家墓地铜器及孔头沟铸铜遗址铜块电子探针波普分析结果(bdl代表低于仪器检出限)

实验室编号	考古编号	器物名	出土地点	O	Ni	Cu	As	Fe	Cl	Ag	Sn	Bi	S	Sb	Pb
71013	07QSM10:08	铜节约	M10	0.28	bdl	83.88	0.62	0.08	0.35	0.05	6.29	bdl	0.13	0.06	7.97
71014	07QSM10:021	铜泡	M10	0.29	bdl	74.26	bdl	0.43	bdl	bdl	20.42	bdl	0.20	bdl	4.85
71017	07QSM10:074	片饰	M10	bdl	bdl	87.46	bdl	0.25	bdl	bdl	12.07	bdl	0.15	bdl	0.10
71018	07QSM10:078	片饰	M10	1.24	bdl	80.28	bdl	bdl	bdl	bdl	17.66	bdl	bdl	bdl	0.17
71019	07QSM10:081	片饰	M10	bdl	0.05	84.03	bdl	bdl	bdl	0.06	14.53	bdl	bdl	bdl	bdl
71020	07QSM10:092	片饰	M10	0.16	bdl	85.06	0.14	0.07	bdl	0.07	13.38	bdl	0.09	0.16	0.56
71021	07QSM10:3	车害	M10	0.08	bdl	87.20	0.09	0.16	bdl	bdl	10.94	0.10	0.19	bdl	0.88
71022	07QSM10:5	车害	M10	0.67	bdl	82.56	bdl	0.97	bdl	0.06	12.94	0.67	1.34	bdl	0.12
71024	07QSM10:21	片饰	M10	bdl	bdl	85.24	0.10	0.07	bdl	bdl	13.58	0.06	0.13	bdl	0.89
71025	07QSM10:23—4	车軛	M10	0.80	bdl	84.09	bdl	1.01	bdl	bdl	11.67	bdl	0.50	bdl	0.26
71026-1	07QSM10:30	车饰	M10	0.11	bdl	83.77	0.13	0.26	bdl	bdl	13.96	bdl	0.16	bdl	1.41
71026-2	07QSM10:30	车饰	M10	0.47	bdl	81.77	0.06	0.31	bdl	bdl	16.69	bdl	0.21	bdl	bdl
71027	07QSM10:073	铜片饰	M10	bdl	bdl	83.50	0.05	bdl	bdl	bdl	15.90	0.09	0.13	bdl	0.70
71028	07QSM10:076	铜节约	M10	0.07	bdl	81.58	0.28	bdl	bdl	0.08	14.42	bdl	0.06	bdl	3.77
71029	07QSM10:083	容器残片	M10	bdl	bdl	83.97	0.20	1.83	bdl	bdl	11.94	bdl	0.68	bdl	0.99
71030	07QSM10:093	片饰	M10	0.08	bdl	89.10	0.11	bdl	bdl	bdl	10.49	bdl	0.07	bdl	0.41
71031	07QSM10:162	铜策	M10	0.05	bdl	89.44	bdl	0.36	bdl	bdl	9.62	0.19	0.42	bdl	0.17
71032	07QSM10:163	铜饰	M10	0.40	bdl	89.54	bdl	bdl	bdl	bdl	9.31	bdl	0.21	bdl	0.24
71034	07QSM11:07	车害	M11	bdl	bdl	83.86	0.07	0.15	bdl	bdl	15.71	bdl	0.10	bdl	0.30
71036	07QSM11:38	容器残片	M11	1.87	0.06	76.97	0.44	0.57	0.18	0.07	16.20	0.10	0.28	bdl	1.93
71037	07QSM11:39	容器残片	M11	0.22	0.05	82.23	0.48	0.56	bdl	0.07	14.89	0.13	0.25	bdl	0.65
71038	07QSM11:39	容器垫片	M11	bdl	bdl	81.17	0.24	0.37	bdl	bdl	17.17	bdl	0.19	bdl	0.10
71041	07QSM16:06	铜饰	M16	1.18	bdl	77.30	0.12	0.19	bdl	0.07	11.28	bdl	0.06	bdl	10.40
71043	07QSM16:06	铜戟	M16	0.30	bdl	80.92	bdl	bdl	bdl	bdl	17.08	bdl	0.05	bdl	0.37
71051	07QSM25:30	铜泡	M25	1.23	bdl	70.58	0.07	0.12	bdl	bdl	12.95	bdl	0.09	bdl	13.57
71057	04QZZT4 :22	铜器	T4	0.33	bdl	79.56	0.08	0.17	bdl	0.08	14.47	bdl	0.15	bdl	5.52
71058	04QZZT4 :26	铜器	T4	0.08	bdl	86.04	0.06	bdl	bdl	0.06	12.31	bdl	0.06	bdl	1.13
71060	04QZZF11⑬:21	铜刀	F11	bdl	bdl	83.71	0.14	0.43	0.05	0.07	9.19	bdl	0.22	bdl	6.56
71063	04QZZH2 :2	容器口沿残片	H2	0.07	bdl	91.74	0.08	bdl	bdl	0.06	5.66	0.06	0.23	bdl	1.23
71064	04QZZH5:10	铜器	H5	0.67	bdl	85.61	0.08	0.05	0.06	bdl	12.87	bdl	0.06	bdl	0.14
71065	04QZZH5:11	铜器	H5	0.35	bdl	84.54	bdl	0.11	0.07	bdl	11.96	bdl	0.05	bdl	1.95
71066	04QZZH5 :27	铜刀	H5	bdl	bdl	86.67	0.15	0.14	bdl	bdl	12.07	bdl	bdl	bdl	0.73
71067	04QZZH5 :25	铜镞	H5	0.09	bdl	83.09	0.06	0.59	0.07	bdl	12.80	bdl	0.18	bdl	3.28
71068	04QZLM18:80	铜饰	M18	bdl	bdl	83.14	0.30	1.33	bdl	bdl	13.84	bdl	0.13	bdl	0.58
ZJT 14		铜块	铸铜遗址	bdl	bdl	92.22	bdl	bdl	bdl	bdl	7.39	bdl	bdl	bdl	0.06
ZJT 16	06QHH31:5	铜块	铸铜遗址	0.05	bdl	98.85	0.08	bdl	bdl	0.09	bdl	bdl	bdl	bdl	0.35
ZJT 17		铜块	铸铜遗址	bdl	bdl	96.48	bdl	1.56	bdl	0.06	0.45	bdl	0.45	bdl	0.09
ZJT 19	06QHH38 :8	铜块	铸铜遗址	bdl	bdl	85.88	bdl	0.08	bdl	bdl	12.69	bdl	0.34	bdl	0.86
ZJT 23	06QHH65	铜片	铸铜遗址	0.42	bdl	86.74	0.10	0.49	0.10	0.06	9.89	0.06	0.41	bdl	1.74
ZJT 24		铜块	铸铜遗址	0.23	bdl	89.41	bdl	0.29	bdl	0.05	8.53	0.15	0.39	bdl	0.09

五)。2件铜镜样品均为铸造成型,锈蚀较为严重,其中样品 M25:15 铅含量较高,金相组织显示为铜铅合金。10件器型不明的样品多为铸造成型,部分铸后受热,样品 M18:85 呈片状,金相分析显示为典型热锻组织。样品 T4 :22 金相组织较为特殊,样品中存在大量不均匀分布的铅颗粒与夹杂物,并存在少量孪晶组织与滑移线,其制作工艺仍需进一步研究。

本次分析工作中还发现1件青铜短剑(M16:4)和1件不明器型铜片(M18:85)曾经表面镀锡处理。青铜短剑镀锡层厚度约为18 μm ,显微组织主要为($\alpha+\delta$)共析体,工艺判断为热镀锡。不明器型铜片为单面镀锡,无镀锡层的一面锈蚀较为严重。镀层平直,厚度约25 μm 。主要物相为 δ 相及少量($\alpha+\delta$)共析体,扫描电镜能谱分析未发现残留汞元素,镀层与基体界限清晰无扩散现象,因此推测使用了热镀锡工艺(图六)。周原地区此前已多次发现西周时期镀锡器物,器型多为车马饰品及兵器,经分析均使用了热镀锡工艺,镀层厚度基本在15-29 μm 之间,镀锡层中均有大量 δ 相,显示其镀锡工艺具有相似性。



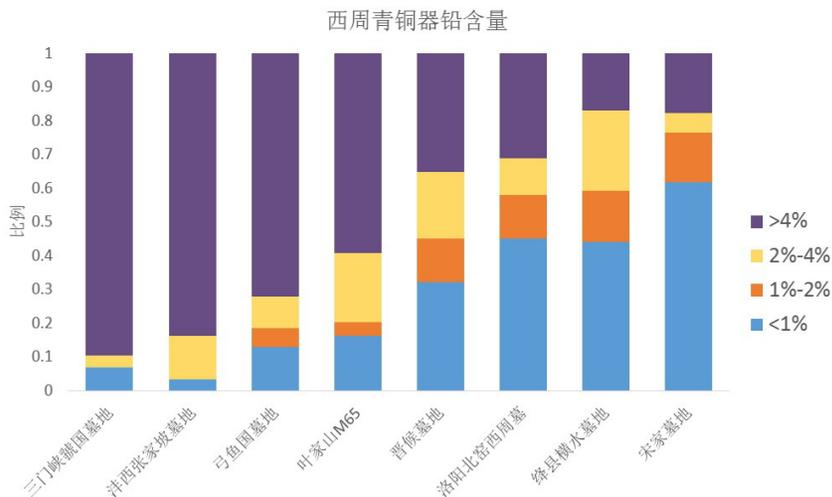
图六 M18:85 铜片样品镀锡层金相与扫描电镜背散射电子照片

三、讨论

宋家墓地34件经过电子探针分析铜器的整体特征为锡青铜较多,含铅1%以上的器物不足40%,含铅2%以上的器物仅8件,占整体的23%,且多为车马器和饰物,5件容器残片的铅含量都在2%以下。6件孔头沟铸铜遗址铜块样品全部为锡青铜或红铜,铅含量均在2%以下。经周文丽分析的10件孔头沟铸铜遗址铜块样品也全部为锡青铜,与宋家墓地铜器显示了相似的趋势。对宋家墓地铜器与孔头沟铸铜遗址间关系的进一步研究需要对两组

样品的铅同位素比值与微量元素含量的进行详细对比,将另文进行报道。

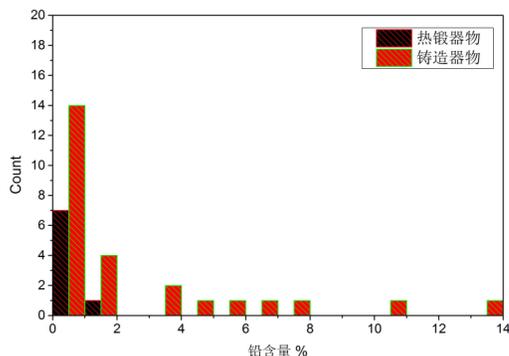
其他西周时期墓葬中,沔西张家坡西周早期墓葬中经分析的31件兵器工具、容器及小件车马饰品基本全部为铅锡青铜,其中兵器工具的铅含量大多在2%-8%之间,而容器则超过10%。宝鸡弓鱼国墓地出土162件青铜器的化学成分经过定量分析,大部分为铜锡铅合金,铅含量1%以下者19件,1%-2%者共5件,大部分容器的铅含量在2%以上。三门峡虢国墓地34件青铜样品中只有1件镞和1件戈的铅含量在1%以下,而其余包括全部礼容器在内的器物铅含量均在3%以上(虢国墓地年代上限尚存争议,整体在西周末至春秋初,鉴于青铜技术具有一定延续性,故将该墓所有经分析的青铜器视为同一类进行讨论)。琉璃河西周墓33件铜器样品中22件铅含量超过2%,而10件铅含量低于2%的器物中9件为兵器,1件不明器型铜块。叶家山西周墓地M65的42件青铜样品中仅8件铅含量在1%以下,2件在1%-2%之间。其中15件礼容器样品中只有1件铅含量在1%以下,其余全部高于2%。晋侯墓地130件经过分析的青铜器中铅含量低于1%的43件,1%-2%的27件,2%-3%的11件,其中99件礼容器中37件铅含量低于2%,22件低于1%。晋侯墓地低铅青铜器的数量虽然较多,但在器物群中所占比例仍然较低。洛阳北窑西周墓93件铜器的分析结果显示其中43件铅含量不足1%,12件器物的铅含量在1%和2%之间,这些器物大部分为兵器工具或车马饰品,其容器的铅含量有待进一步研究。山西绛县横水墓地59件经分析的铜器中铅含量低于1%的26件,1%-2%的9件,其中38件礼容器中14件铅含量在1%



图七 8处西周时期墓葬青铜器铅含量直方图

以下,1%—2%的7件,低铅礼容器比例较大^⑩。以上8处西周墓葬出土铜器铅含量分布图见图七。牛津大学马克·波拉德等人曾撰文讨论公元前第一千纪欧亚大陆青铜器的合金成分问题,并认为此时期欧亚大陆东端存在两种合金体系,分别以草原地区青铜器为代表的非合金化青铜体系和以中国中原地区及半月形文化传播带为代表的铅含量大于1%(大部分在4%以上)的青铜合金体系^⑪。目前看来,在这一大视野下的整体趋势中似乎还有一些特殊遗址值得进行专门考察。例如宋家墓地铜器铅含量整体偏低,其合金成分与其他西周时期青铜器的规律不符。对于这一现象的进一步探索则需要继续补充大量数据,特别应考虑每个器物内部因密度偏析造成的铅含量差异,选取一件器物的多个不同位置进行检测。

宋家墓地不同种类青铜器均以铸造成型为主,另有少部分铜器呈现铸后受热组织,可能与这些器物的使用或埋藏过程有关。3件为兵器工具类器物在铸造成型后边沿部位经过热锻后再冷锻加工,应是有意地对其刃部进行处理以获得更好的使用性能或对生活使用中产生的损伤进行修整。此工艺在西周时期兵器及工具加工中多有发现,4件周原李家铸铜遗址出土小件铜锥和铜刀均经过铸后热加工,沔西张家坡西周早期墓葬出土的5件铜戈均经过冷热加工处理。叶家山M65出土1件铜戈的边缘就经过锻打处理,北京房山琉璃河西周墓葬出土的5件铜戈,1件铜戟和1件铜刀也经锻打加工。由此可见,西周时期开始冷热锻打工艺已经较为广泛地运用于对青铜兵器与工具进行铸后加工。而且工匠应已较为熟练的掌握了在锻打过程中不断通过加热保温,降低材料的硬度,恢复其延展性,使其更容易进行加工。然而西周时期将此锻打工艺直接运用于器物成型中的案例目前还较少,陕西宝鸡石鼓山出土青铜铠甲为热锻成型^⑫,甘肃崇信于家湾西周墓出土4件热锻成型的铜盆型器,其中2件还经过冷加

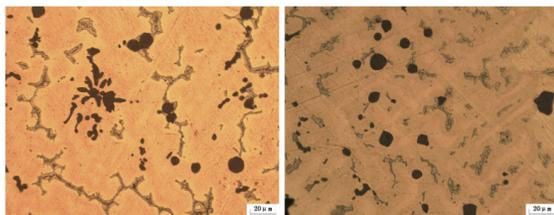


图八 宋家墓地热锻器物与铸造器物铅含量对比

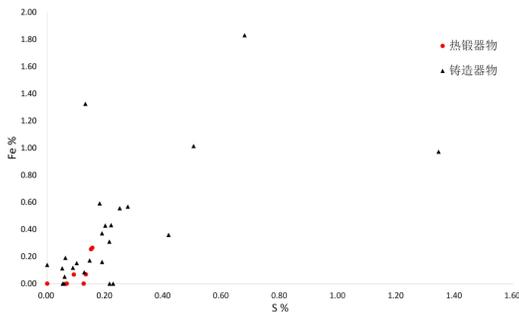
工处理^⑬。本次分析的9件薄壁铜器为热锻成型,其中7件为铜片饰,1件铜车饰,1件不明器型的铜片。这是目前所知数量较大的一批西周时期锻打成型铜器。

经电子探针分析的7件热锻铜器材质与其他铸造铜器存在差异。其平均锡含量为15%,而铅含量大多在1%以下,只有1件器物(M10:30)的铅含量在1%—2%之间。而铸造器物中仅礼容器残片铅含量均在2%以下,其余如车马器、饰物与兵器工具中均有一定比例铅含量在2%以上(图八)。在铅锡合金中一定量的铅可增加铜液的流动性,提高其充型能力,因此有助于铸造器型较小、器壁偏薄的车马饰物。然而当铅含量过高时,铅颗粒会逐渐长大割裂青铜基体,使其抗拉强度大大下降^⑭。根据W.T.Chase绘制的青铜成分与机械性能三元图,当青铜锡含量接近10%而铅含量很低时,其抗拉强度与延伸率均较高,而当铅含量超过5%后此两项指标均有明显下降^⑮。由此可见,选择铅含量很低的锡青铜作为原材料可以保证器物在锻打和使用过程中不至因拉伸过大而产生结构损伤。

宋家墓地热锻铜器的另一个特点是其金相组织中少见或基本不见硫化物夹杂。反观铸造铜器,其金相显微组织中常见大量球状或簇状分布的硫化物夹杂,夹杂物的直径可达20 μm 左右(图九)。扫描电镜能谱分析显示其成分为 $\text{Cu}_2\text{-S}$,部分夹杂物含有10—



图九 宋家墓地铸造成型青铜器中含有的大量硫化物夹杂



图一〇 宋家墓地热锻器物与铸造铜器S、Fe含量对比。铸造器物的S、Fe含量整体高于热锻器物

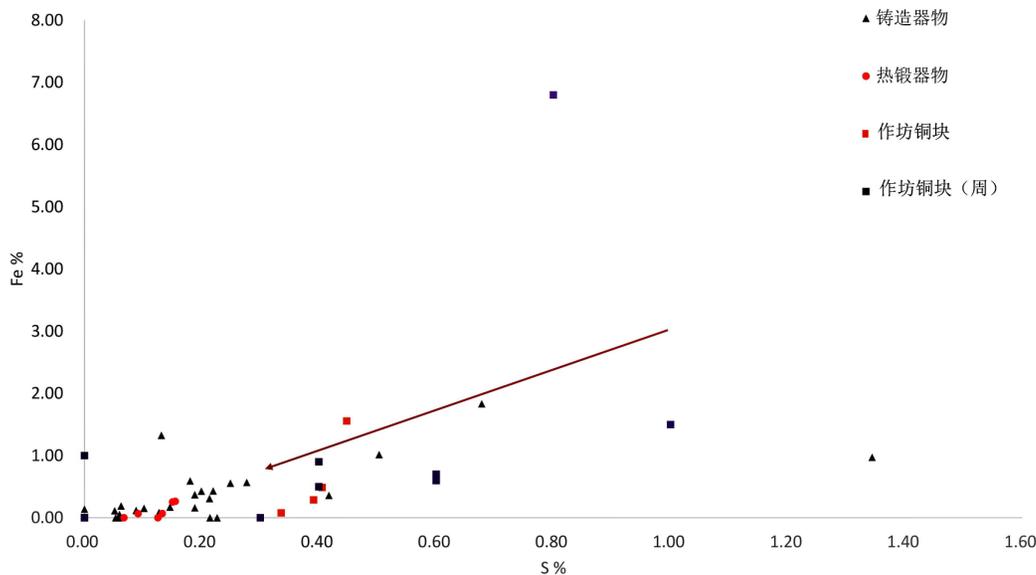
15%Fe。与铅颗粒相似,青铜器中的硫化物夹杂也会割裂青铜基体,造成其机械强度下降。对两组铜器的硫和铁含量进行考察可以发现,所有热锻器物的硫含量均低于0.2%而铁含量低于0.4%,铸造器物中则有较大比例硫铁含量分别在0.2%与0.4%以上,部分器物的铁含量甚至超过1%(图一〇)。由于铁和硫在青铜溶液中的溶解度很小,因此当两者含量过高时就会与青铜溶液分相形成两种液相,冷却后则成为夹杂物。

青铜器中硫化物夹杂的主要因使用含有硫化物的矿石炼铜产生,而当炼炉还原性气氛较强时,矿石和脉石中的铁也会被还原进入夹杂物中。目前周原地区发现的西周铜料大多杂质含量较高。杨军昌曾分析扶风召陈和召李村发现的2件铜锭,其中召李铜锭铁、硫含量均达到0.6%,召陈铜锭晶粒间夹杂有含铁硫化物颗粒。周文丽对周原地区包括孔头沟在内的几处铸铜遗址出土的铜块与炉渣进行了研究。分析结果显示铜块的铁、硫含量较高,大量样品中两元素的含量在1%以上。本次分析6件孔头沟铸铜遗址铜块中,4件的硫含量在0.3%以上,3件铁含量在0.2%以上。对铜器进行锻打可使夹杂物破碎或拉长,但无法彻底去除器物中的铅、铁和硫。例如,淮阴高庄战国墓出土7件热锻器物,其中5件匝和盘,1件簋形器,1件勺,金相分析显示热锻组织中仍分布有大量铅颗粒与夹杂物^⑩。要获得更加纯净材的铜料需要对其进行有意识的火法精炼处理^⑪。孔头沟铸铜遗

址发现3件铁含量超过20%的高铁熔炼渣,基体中的铜颗粒内铁与硫含量均在1%以上,判断是火法精炼粗铜的副产物。

将两次分析的孔头沟铸铜作坊铜块样品与宋家墓地铜器样品绘入同一散点图中可以发现,铜块样品的硫、铁含量最高,其次为铸造器物,最后为热锻器物(图一一)。可以认为,随着精炼过程的进行,粗铜块样品首先到达铸造铜器所需纯度,之后随着精炼时间的延长粗铜中的硫、铁含量会继续下降最终达到锻造所需纯度。值得注意的是,R. Tylecote认为通过火法精炼可以快速地将粗铜中的铁含量降低至0.5%左右,但要继续降低铁含量则较为困难^⑫。虽然J. Merkel通过向敞开式的熔铜坩锅中快速鼓风,并延长精炼时间,成功将粗铜的铁含量降低至0.014%^⑬,但P. Craddock通过对西亚、埃及以及欧洲古代铜器铁含量的统计分析发现一般粗铜精炼后的铁含量只在0.3%左右,因为其对铜器锻打的影响已经较小^⑭。本研究中分析的锻打铜器铁含量均在0.3%以下,且部分器物的铁含量已经低于0.05%,很可能经历了较长时间地、有意识地火法精炼提纯。

宋家墓地热锻铜器与铸造铜器、铸铜遗址铜块间的对比研究表明,工匠已经较为熟悉制作热锻铜器的材料要求,并可在铜料准备阶段就有意识地做出选择。作为对比,甘肃崇信于家湾4件铜盆型器中有3件铅含量超过2%,2件超过5%,宝鸡石鼓山铜甲片铅含量较低,但显微照片中可见大量因加工变



图一一 宋家墓地热锻铜器、铸造铜器、孔头沟铸铜作坊铜块的 S、Fe 含量对比。铜块的 S、Fe 含量整体高于铸造器物,热锻器物的 S、Fe 含量最低

形拉长的硫化物夹杂。几处遗址在热锻铜器选料上的差异值得进一步关注。下一步需通过模拟实验检验这种材料上的差异对于锻打操作会产生何种影响,进一步探讨此种材料选择背后的技术与社会因素。

四、结语

综上所述,宋家墓地青铜器生产工艺与材料选择具有一定自身特色。首先,这批青铜器中低铅青铜比例较高,且所有礼容器铅含量均在2%以下,与中原地区西周时期青铜器的合金规律存在一定偏差。第二,宋家墓地发现多件热锻成型铜片,且当时工匠在制作热锻铜器时可能有意识地选择了较为纯净的低铅青铜作为原料,而几件西周时期锻打铜器工艺的同异之处值得关注。第三,宋家墓地发现多件铜器表面经过热镀锡器处理。目前中国境内的镀锡铜器集中出现于从东北至西南的半月形文化传播带中,而其中年代可早至西周时期的器物集中出现于以周原为中心的西北地区。由此可见,宋家墓地青铜器的几项工艺与材料特征都与典型的西周时期青铜器存在一定差别,这可能与该墓地的文化属性存在关联。下一步需将此技术特征置于宋家墓地整体考古学背景中进行研究,探索这些冶金技术特点的来源。

附记与致谢:

目前学界对于铅锡青铜与锡青铜的分界并无统一认识,以1%、2%、3%或4%作为界线者均见于已发表文献。本文中暂时采用2%作为分界标准。

由于通过金相分析无法准确区分冷锻-退火与热锻组织,因此本文中的热锻是此两种工艺的统称。

注释:

种建荣、张敏、雷兴山:《岐山孔头沟遗址商周时期聚落性质初探》,《文博》2007年第5期。

陈建立、张周瑜、种建荣、雷兴山:《西周时期周原地区出土镀锡技术及文化意义》,《南方文物》2016年第1期。

Zhou Wenli, Chen Jianli, Lei Xinghsan, et al.. Three Western Zhou bronze foundry sites in the Zhouyuan area, Shaanxi province, China. Metals and Civilization. Archetype Publications, 2009:62-72.

杨军昌:《陕西关中地区先周和西周早期铜器的技术分析比较研究》,北京科技大学博士论文,2002年。

苏荣誉、胡智生、卢连成、陈玉云、陈依慰:《弓鱼国墓地青铜器铸造工艺考察和金属器物检测》,卢连成、胡智生:《宝鸡弓鱼国墓地》,第630-636页,文物出版社,1988年。

李秀辉、韩汝玢、孙建国、王斌:《虢国墓地出土青铜

器材质分析》,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539-551页,文物出版社,1999年。

张利洁、孙淑云、殷玮璋、赵福生:《北京琉璃河燕国墓地出土铜器的成分和金相研究》,《文物》2005年第6期。

郁永彬、常怀颖、黄凤春、李玲、梅建军、陈建立:《随州叶家山西周墓地M65出土铜器的金相实验研究》,《江汉考古》2014年第5期。

杨颖亮:《晋侯墓地出土青铜器的合金成分、显微结构和铅同位素比值研究》,北京大学硕士论文,2005年。

a.北京钢铁学院中国冶金史编写组、北京建筑材料科学研究院陶瓷科学研究所:《洛阳北窑西周墓青铜器与原始瓷分析》,洛阳市文物工作队:《洛阳北窑西周墓》,第374页,文物出版社,1999年;b.何堂坤:《中国古代金属冶炼和加工工程技术史》,山西教育出版社,2009年。

①宋建忠、南普恒:《绛县横水西周墓地青铜器科技研究》,科学出版社,2012年。

②马克·波拉德、彼得·布鲁、彼得·荷马、徐幼刚、刘睿良、杰西卡·罗森:《牛津研究体系在中国古代有铜器研究中的应用》,《考古》2017年第1期。

③陈坤龙、梅建军、邵安定、刘军社、郝明科:《陕西宝鸡石鼓山新出西周铜甲的初步科学分析》,《文物》2015年第4期。

④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》,《文物保护与考古科学》2008年第1期。

⑤孙淑云、韩汝玢、李秀辉:《中国古代金属材料显微组织图谱·有色金属卷》,第71页,科学出版社,2011年。

⑥Chase, T and Ziebold, T.O. 1978. Ternary representations of ancient Chinese bronze composition. Archaeological Chemistry II, Advance in Chemistry Series 171. American Chemistry Society. Washington, D.C.

⑦孙淑云、王金潮、田建花、刘建华:《淮阴高庄战国墓出土铜器的分析研究》,《考古》2009年第2期。

⑧Craddock, P.T. 1995. Early Metal Mining and Production, Edinburg: University of Edinburg Press.

⑨Tylecote, R.F. and Boydell, P.F. 1978. Experiments on copper smelting. In Rothenberg, B., Tylecote, R.F. and Boydell, P.J. (eds), Chalcolithic copper smelting, London: Institute for Archaeometallurgical Studies.

⑩Merkel, J.F. 1983. Summary of experimental results for Late Bronze Age copper smelting and refining. MASCA Journal, 2(6), 173-176.

⑪Craddock, P.T. and Meeks, N.D. 1987. Iron in ancient copper. Archaeometry 29(2), 187-204.