

doi: 10.3969/j.issn.1007-7545.2019.01.017

三门峡虢国墓地出土青铜器的材质与矿料来源分析

魏强兵¹, 王鑫光², 李秀辉¹, 陈建立³, 张吉³, 李清丽⁴

(1. 北京科技大学 科技史与文化遗产研究院, 北京 100083;

2. 河南省文物考古研究院, 郑州 450000;

3. 北京大学 考古文博学院, 北京 100871;

4. 三门峡市虢国博物馆, 河南 三门峡 472000)

摘要:虢国墓地是一处西周至春秋时期规模宏大、等级齐全、排列有序、保存完整的大型邦国公墓。通过金相显微镜与扫描电镜能谱对虢国墓地出土的47件器物分析发现,金相组织有铸造、铸后受热、铸后(局部)热加工等组织形式,合金类型为铅锡青铜与锡青铜两种。铅同位素比值测定表明都为普通铅,且聚集在较小的范围内,推测不同墓葬的青铜器具有相同的矿料来源。

关键词:三门峡;虢国墓地;青铜器;科学分析

中图分类号:K871.3 文献标志码:A 文章编号:1007-7545(2019)01-0077-10

Analysis of Material and Mineral Source of Bronze Unearthed from Cemetery of Guo State in Sanmenxia

WEI Qiang-bing¹, WANG Xin-guang², LI Xiu-hui¹, CHEN Jian-li³, ZHANG Ji³, LI Qing-li⁴

(1. Research Institute of History of Science and Technology and Cultural Heritage, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Henan Provincial Institute of Cultural Heritage and Archaeology, Zhengzhou 450000, China;

3. School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871, China;

4. Guo State Museum, Sanmenxia 472000, Henan, China)

Abstract: The Guo State cemetery is a large scale well preserved state cemetery with complete grade and orderly arrangement from the Western Zhou Dynasty to the Spring and Autumn Period. Fifty bronze samples from the Guo State cemetery were analyzed by metallographic microscope and SEM. The results show that the metallographic structure includes cast, heatness after casting, hot process after casting (local) and so on. The alloy includes lead-tin bronze and tin bronze. Lead isotope ratio measurements indicate common lead concentrated in a small range. It is speculated that the bronzes of different tombs have similar source of minerals.

Key words: Sanmenxia; Cemetery of Guo State; bronze ware; scientific study

三门峡虢国墓地位于河南省三门峡市上村岭一带,北临黄河、南望崤山、南面位于春秋路南100余米处;东以茅津路为界;西至上村沟东口。整个墓地

占地32.45万m²,南北长590m、东西宽550m,是迄今为止中国发现的唯一一处西周至春秋时期规模宏大、等级齐全、排列有序、保存完整的大型邦国公

收稿日期:2018-09-06

基金项目:国家社会科学基金重大项目(17ZDA219)

作者简介:魏强兵(1994-),男,甘肃天水人,硕士研究生。

墓^[1],对研究两周时期的宗法、族葬制度以及虢国的历史、生产力发展水平具有重要作用。

20世纪50年代和90年代对该墓地进行了两次大规模的发掘,出土了大量的青铜器、玉器、铁器、金器等^[1-2],共清理马坑3座、车马坑6座、墓葬252座。其中M2001和M2009先后被评为1990与1991全国十大考古新发现之一。20世纪90年代,对虢国墓地出土的部分铜器的材质和铸造方法及工艺特点进行了研究,取得了一些重要收获^[1]。本文在以往的研究基础上,进一步探究虢国墓地青铜铸造技术及矿料来源,对该墓地青铜器进行了金相组织观察、成分分析、铅同位素检测分析等。

1 样品描述

虢国墓地主体年代为春秋早期,其年代下限为公元前655年(被晋国所灭),关于其年代上限,学术界有西周晚期和春秋早期之初两种看法^[3]。本次分析的50个样品取自6个墓葬的47件器物,根据目前发表的资料,6座墓葬皆为贵族墓葬,其中M2001与2009为虢国国君墓,47件器物包括34件容器、7件兵器、1件车马器、5件乐器。容器种类有鼎、簋、甗、盃、觥、彝、觚、簠、壶、盘、盨、甗,兵器种类有戈、矛、镞,乐器种类有铙、銜铃,车马器种类有车马器。

器样品数量多,种类齐全,基本可以体现虢国墓地出土青铜器的工艺特征。

2 分析方法及结果

2.1 分析方法

金相及成分:样品按照金相样品制备要求制样,使用徕卡DM4000金相显微镜对样品的金相显微组织逐一进行观察并拍照。之后采用VEGA3XMU型扫描电子显微镜,配Bruker Nano GmbH610M型X射线能谱仪,分析设定电压为20 kV,工作距离15 mm。考虑到样品成分偏析,成分分析时选择2~3个不同的区域,取平均值作为检测结果。

铅同位素:采用VG Elemental型MC-ICP-MS测试样品的铅同位素比值。对20件样品进行了铅同位素分析。

2.2 分析结果

成分分析显示,47件器物50个样品中,铅锡青铜三元合金为41件,锡青铜二元合金为9件。总体来看,34件容器中除2件方壶为锡青铜,其余全部为铅锡青铜。7件兵器中除1件矛与1件镞为含铅量较少的铅锡青铜,其它5件为锡青铜,1件车马器为铅锡青铜,5件乐器除1件銜铃及铙为锡青铜,其余为铅锡青铜。详细情况见表1。

表1 三门峡虢国墓地出土青铜器成分及显微组织分析结果

Table 1 Results of composition analysis by SEM-EDS and metallographic structure of bronze artifacts unearth from Guo State Cemetery

试验号	器名	出土号	取样部位	样品成分/%	金相组织	制作方法及材质
GG001	鼎	M2001:82	口沿下	Cu 76.6、Sn 20.1、 Pb 2.7、S 0.6	α 固溶体树枝晶偏析明显,晶界与 $(\alpha+\delta)$ 共析体严重锈蚀;少许铅呈大球状,小颗粒状不均匀分布且已脱离与锈蚀;大量硫化物夹杂分布在晶界。	铸后受热 Cu-Sn-Pb
GG002	方壶	M2001:92	圈足沿上	Cu 76.8、Sn 20.6、 Pb 1.3、S 1.2	α 固溶体树枝晶偏析不明显,局部存在等轴晶;铅呈小颗粒、球状分布,多数锈蚀。硫化物夹杂分布在晶界(图1a)。	铸后受热 Cu-Sn
GG003	镞	M2001:391-1	残断处	Cu 83、Sn 16.3、 Pb 0.2、S 0.2、Fe 0.3	α 固溶体树枝晶偏析明显,大量的 $(\alpha+\delta)$ 共析体连成网状,少量的硫化物夹杂(图1b)。	铸造 Cu-Sn
GG004	圆壶	M2006:52	耳上焊料	Cu 80.6、Sn 10.2、 Pb 9.2	α 固溶体树枝晶偏析明显, $(\alpha+\delta)$ 共析体呈岛屿状;铅呈颗粒、不规则状弥散分布。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG005	铙	M2009:250	柄部	Cu 77.8、Sn 21.0、 Pb 0.3、S 0.9	α 固溶体树枝晶偏析明显, $(\alpha+\delta)$ 共析体锈蚀;少许铅颗粒呈细小点状及颗粒状弥散分布;大量硫化物夹杂分布于晶界(图1c)。	铸造 Cu-Sn
GG006	矛	M2009:369	残处	Cu 79.4、Sn 16.5、 Pb 3.6、S 0.5	α 固溶体树枝晶偏析明显, $(\alpha+\delta)$ 共析体呈岛屿状,部分被腐蚀,局部晶内存在滑移线;有自由铜沉淀;铅呈球状、椭球状、小颗粒状分布,大量硫化物夹杂分布在晶界(图1d)。	铸造冷加工 Cu-Sn-Pb
GG007	盘	M2009:489	腹部	Cu 85.2、Sn 10.2、 Pb 4.0、Ag 0.3	α 固溶体树枝晶偏析明显,样品腐蚀严重,铅呈大球状,颗粒状不均匀分布,存在铸造痕迹。	铸造 Cu-Sn-Pb

(续表 1)

试验号	器名	出土号	取样部位	样品成分/%	金相组织	制作方法及材质
GG008	盨	M2009:492	足沿	Cu 82.8、Sn 15.1、 Pb 2.1、Fe 0.6	α 固溶体树枝晶偏析明显,部分($\alpha+\delta$)共析体被锈蚀;少许铅颗粒呈细小颗粒及球状均布;存在少量硫化物夹杂。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG009	簋	M2009:501	簋	Cu 74.9、Sn 21.2、 Pb 3.1、S 0.8	α 固溶体树枝晶偏析明显,存在大量($\alpha+\delta$)共析体,局部连接成网状,部分($\alpha+\delta$)共析体被锈蚀;少许铅颗粒呈细小点状均匀分布;存在大量的硫化物夹杂。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG010	戈	M2009:533	中部靠刃处	Cu 83.9、Sn 15.4、 Pb 0.5、S 0.2	α 固溶体树枝晶偏析明显, ($\alpha+\delta$) 共析成岛屿状,部分锈蚀;局部存在滑移线,少许铅颗粒呈颗粒状分布。	铸造冷加工 Cu-Sn
GG011	盘	M2009:564	腰部	Cu 85.8、Sn 8.5、 Pb 5.2、S 0.5、Fe 0.3	α 固溶体树枝晶偏析明显, ($\alpha+\delta$) 共析析出,部分被腐蚀;铅呈小颗粒状弥散分布;大量硫化物夹杂分布于晶界。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG012	戈	M2009:690	戈阑部	Cu 83.0、Sn 16.9、 Pb 0.1	α 固溶体树枝晶偏析不明显,存在 α 大晶粒;部分晶内存在滑移线,及($\alpha+\delta$)共析体(图 1f)。	退火冷加工 Cu-Sn
GG013	方甗	M2010:28	底部	Cu 89.8、Sn 8.0、 Pb 2.2	α 固溶体树枝晶偏析不明显;少许铅呈颗粒状,球状不均匀分布,部分锈蚀;存在少量的硫化物夹杂。	铸后受热 Cu-Sn-Pb
GG014	鼎	M2011:77	腹部	Cu 84.4、Sn 11.7、 Pb 3.9、Fe 0.8	α 固溶体为细小等轴晶;铅呈球状、小颗粒状分布;存在少量的硫化物夹杂。	铸后受热 Cu-Sn-Pb
GG015-1	圆壶	M2011:62	盖口沿上部	Cu 79.2、Sn 10.6、 Pb 10.2	α 固溶体树枝晶偏析明显, ($\alpha+\delta$) 共析体较小且共析组织多被腐蚀;铅呈颗粒状散分布,部分锈蚀。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG015-2	圆壶	M2011:62	盖口沿下部	Cu 78.0、Sn 10.0、 Pb 12.0	α 固溶体树枝晶偏析明显, ($\alpha+\delta$) 共析体较大且共析组织多被腐蚀;铅呈颗粒状散分布,部分锈蚀。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG016	鼎	M2012:1	足	Cu 83.7、Sn 8.4、 Pb 7.5、S 0.4	样品晶界处锈蚀严重, α 固溶体存在明显偏析;铅呈条块状、大球状不均匀分布。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG017	簋	M2001:95	口沿	Cu 83.8、Sn 9.0、 Pb 7.3	α 固溶体树枝晶偏析明显;铅呈颗粒、球状分布;存在大量的硫化物夹杂。	铸后 Cu-Sn-Pb
GG018	镞	M2001:386-1	镞	Cu 77.8、Sn 18.6、 Pb 3.2、Ag 0.4	α 固溶体树枝晶偏析明显;大量的($\alpha+\delta$)共析体连接成网状,部分($\alpha+\delta$)共析体锈蚀,细小的铅颗粒弥散分布。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG019	方壶	M2001:90	耳残片	Cu 90.2、Sn 7.5、 Pb 1.2、Fe 1.2	α 固溶体为等轴晶;细小的铅颗粒弥散分布。大量的铅呈球状、细小颗粒状分布于晶界;存在大量硫化物夹杂(图 1g)。	铸后受热 Cu-Sn
GG020	车𨾏	M2010:77	中部	Cu 75.4、Sn 20.3、 Pb 4.4	α 固溶体偏析树枝晶明显,存在大量($\alpha+\delta$)共析体,多数被锈蚀;细小颗粒状弥散分布;少许硫化物夹杂分布在晶界。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG021	戈	M2001:518	胡部	Cu 82.8、Sn 16.1、 S 0.5、Fe 0.6	α 固溶体偏析树枝晶明显,大量的($\alpha+\delta$)呈岛屿状分布;铅呈细小颗粒状弥散分布。	铸造 Cu-Sn
GG022	戈	M2009:323	底部	Cu 78.8、Sn 20.5、 Pb 0.7	α 固溶体偏析树枝晶明显, ($\alpha+\delta$) 共析体及晶界完全锈蚀。	铸造 Cu-Sn
GG023	銜铃	M2009:386	銜铃中部	Cu 68.4、Sn 24.9、 Pb 6.1、S 0.6	α 固溶体偏析树枝晶明显, ($\alpha+\delta$) 共析体及晶界完全锈蚀;部分晶内存在滑移线;铅呈颗粒状、球状分布。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG024	簋	M2009:474	裆部	Cu 82.5、Sn 14.3、 Pb 2.5、S 0.7	α 固溶体偏析树枝晶明显,存在($\alpha+\delta$)共析体,部分被锈蚀;铅呈颗粒状、球状分布;大量硫化物夹杂分布在晶界。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG025	铜觚	M2009:478	口沿	Cu 85.3、Sn 7.6、 Pb 6.5、S 0.6	α 固溶体偏析树枝晶明显,局部($\alpha+\delta$)共析体及晶界完全锈蚀;铅呈颗粒状、小颗粒状,弥散状分布;存在大量的硫化物夹杂。	铸造 Cu-Sn-Pb

(续表 1)

试验号	器名	出土号	取样部位	样品成分/%	金相组织	制作方法及材质
GG026	簋	M2009:480	足	Cu 81.8, Sn 4.4, Pb 13.8	样品锈蚀严重,存在铸造痕迹。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG027	簋	M2009:482	耳内残片	Cu 76.4, Sn 14.0, Pb 9.6	α 固溶体偏析树枝晶明显,存在($\alpha+\delta$)共析体连接成网状;铅呈颗粒状、小颗粒状、球状分布;存在自由铜;存在少许硫化物夹杂。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG028	铜铃	M2009:483	口沿	Cu 80.8, Sn 15.4, Pb 3.8	α 固溶体偏析树枝晶明显,存在($\alpha+\delta$)共析体连接出网状;铅呈颗粒状弥散均匀分布。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG029	铜簋	M2009:485	足底尖	Cu 85.4, Sn 8.7, Pb 5.3, S 0.6	α 固溶体树枝晶偏析存在;铅呈球状、椭球状、小颗粒状分布;大量硫化物夹杂分布在晶界。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG030	虢仲铜簋	M2009:496-1	口沿处	Cu 79.0, Sn 16.8, Pb 3.8, S 0.5	α 固溶体树枝晶偏析存在;铅呈球状、椭球状、小颗粒状分布;大量硫化物夹杂分布在晶界。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG031	虢仲方觥	M2009:519	底部棱处	Cu 74.6, Sn 19.6, Pb 5.0, S 0.8, Fe 0.3	α 固溶体树枝晶偏析存在;铅呈球状、椭球状、小颗粒状分布;大量硫化物夹杂分布在晶界。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG032	铜簋	M2009-527	捉手残片	Cu 88.2, Sn 9.0, Pb 2.4, S 0.5	α 固溶体树枝晶偏析存在;铅呈球状、椭球状、小颗粒状分布;大量硫化物夹杂与分布在晶界。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG033	有箍铜解	M2009:529	圈足残破处	Cu 91.5, Sn 6.1, Pb 2.4	α 固溶体树枝晶偏析存在;铅呈球状、小颗粒状弥散分布在晶界。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG034	盃	M2009:536	流上部	Cu 71.2, Sn 16.4, Pb 11.5, S 1.0	α 固溶体树枝晶偏析存在,存在($\alpha+\delta$)共析体,部分被锈蚀;铅呈大球状、球状分布,部分锈蚀;大量硫化物分布于晶界。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG035	方彝	M2009:555	腹部正中	Cu 89.7, Sn 6.1, Pb 3.5, S 0.4, Fe 0.3	α 固溶体树枝晶偏析存在;铅呈球状、小颗粒状弥散分布;硫化物夹杂分布在晶界。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG036	盃铃	M2009:585	残片	Cu 83.5, Sn 15.5, Pb 0.9	α 固溶体偏析树枝晶明显, ($\alpha+\delta$) 共析体连接成网状;质地纯净。	铸造 Cu-Sn
GG037-1	铜盃	M2009:614	底部	Cu 78.4, Sn 16.0, Pb 5.6	α 固溶体偏析树枝晶明显; ($\alpha+\delta$) 共析体多数被锈蚀;铅呈小颗粒状弥散分布。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG037-2	虢仲铜盃	M2009:614	口沿处	Cu 78.4, Sn 16.1, Pb 5.5	α 固溶体偏析树枝晶明显, ($\alpha+\delta$) 共析体连接成网状;铅呈小颗粒状弥散分布;存在自由铜(图 1h)。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG038	蝉纹铜鼎	M2009-617	腹底范线处	Cu 79.0, Sn 13.4, Pb 7.6	α 固溶体偏析树枝晶明显,大量($\alpha+\delta$)共析体成岛屿状分布;铅呈小颗粒状弥散分布。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG039	素面铜簋	M2009:634	腹下部靠底	Cu 87.4, Sn 9.5, Pb 2.8, S 0.3	α 固溶体树枝晶偏析不明显; α 与基体固溶体聚合,留存 δ 相;铅呈球状、小颗粒状不均匀分布且多数被锈蚀;大量的硫化物夹杂分布于晶界。	铸后受热 Cu-Sn-Pb
GG040-1	虢仲铜鼎	M2009:639	弦纹上部	Cu 81.8, Sn 13.0, Pb 4.9, S 0.3	α 固溶体树枝晶偏析存在, ($\alpha+\delta$) 存在共析体,部分锈蚀;铅呈球状、小颗粒状不均匀分布;大量硫化物夹杂分布于晶界。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG040-2	虢仲铜鼎	M2009:639	残破处	Cu 84.1, Sn 12.5, Pb 3.4	α 固溶体树枝晶偏析存在, ($\alpha+\delta$) 共析体成岛屿状;铅呈球状、小颗粒状不均匀分布;存在硫化物夹杂。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG041	虢仲铜簋	M2009:656	腹底部	Cu 91.0, Sn 6.0, Pb 2.3, S 0.7	α 固溶体树枝晶偏析不明显,存在再结晶晶粒及孪晶;铅及夹杂物沿加工方向被拉长;大量硫化物夹杂补铸痕迹(图 1e)。	热锻 Cu-Sn-Pb
GG042	虢仲铜簋	M2009:663	盖内侧口沿上	Cu 75.8, Sn 13.0, Pb 11.1	α 固溶体偏析树枝晶明显,大量($\alpha+\delta$)共析体成岛屿状分布,局部成网状;铅呈小球状,小颗粒状弥散分布;少许硫化物夹杂分布于晶界。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG043	虢仲铜盘	M2009:669	口沿残片	Cu 80.2, Sn 16.5, Pb 3.1, Fe 0.2	α 固溶体偏析树枝晶明显,大量($\alpha+\delta$)共析体成岛屿状分布,局部成网状,部分锈蚀;少许铅呈小球状,不均匀分布。	铸造 Cu-Sn-Pb

(续表 1)

试验号	器名	出土号	取样部位	样品成分/%	金相组织	制作方法及材质
GG044	簋	M2009:670	口沿处	Cu 72.1, Sn 10.1, Pb 17.7	α 固溶体偏析树枝晶明显, 大存在 $(\alpha + \delta)$ 共析体; 大量的铅呈大球状、小球状、小颗粒状不均匀分布。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG045	素面铜盘	M2009:677	腹部	Cu 94.1, Sn 2.5, Pb 3.4	样品锈蚀严重, 存在铸造痕迹。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG046	素面铜盘	M2009:702	圈足处	Cu 79.9, Sn 6.6, Pb 13.5	α 固溶体偏析树枝晶明显; 大量的铅呈大球状、小球状、小颗粒状、条状、不均匀分布。	铸造 Cu-Sn-Pb
GG048	銜铃	M2009:1068-2	中部	Cu 76.7, Sn 17.8, Pb 5.6	α 固溶体偏析树枝晶明显, 存在 $(\alpha + \delta)$ 共析体; 铅呈小球状、小颗粒状不均匀分布。	铸造 Cu-Sn-Pb

金相组织观察显示, 47 件青铜器物 50 个样品中, 49 个样品是铸造而成, 1 件簋为热锻组织, 存在补铸痕迹。大部分组织的基本特点为 α 固溶体树枝晶偏析明显, 树枝晶间分布有共析体, 并且一部分铜器的显微结构中共析体连成网状, 证明其锡含量较高。5 个样品枝晶偏析不明显, 部分组织呈现均匀化, 说明铸后受热; 铅的形状多呈球状、椭球状、颗粒状以及条状。金相观察的结果如下:

1) 铸后受热组织: 壶 (M2001: 92)、方甗 (M2010: 28)、鼎 (M2011: 77)、鼎 (M2001: 82)、虢季方壶 (M2001: 90) 的金相组织呈枝晶偏析不明显, 局部或大部分组织均匀化 (图 1a、图 1g)。这些样品都取自器物的底部或者腹部, 器物可能铸造后经过长

时间的使用加热, 在之前也可能作为实用器。

2) 滑移带: 矛 (M2009: 369)、戈 (M2009: 533)、戈 (M2009: 690) 样品局部存在滑移线。其中戈 (M2009: 690) 取自戈阑部, 金相组织为等轴晶, 虽然样品未取自样品的刃部, 但从内部组织来看, 该器物可能是采用了热加工的方式, 在加热过程中导致了整个器身的退火, 滑移线可能是在使用过程中或者器物修整造成的 (图 1f)。张利洁等^[4]在检测琉璃河西周燕国墓地出土的铜器时, 发现 5 件铜戈的刃部是加工成型的, 韩炳华等^[5]发现长治分水岭东周墓地的戈也是经过加工成型的, 与该墓地戈的加工形式相同。

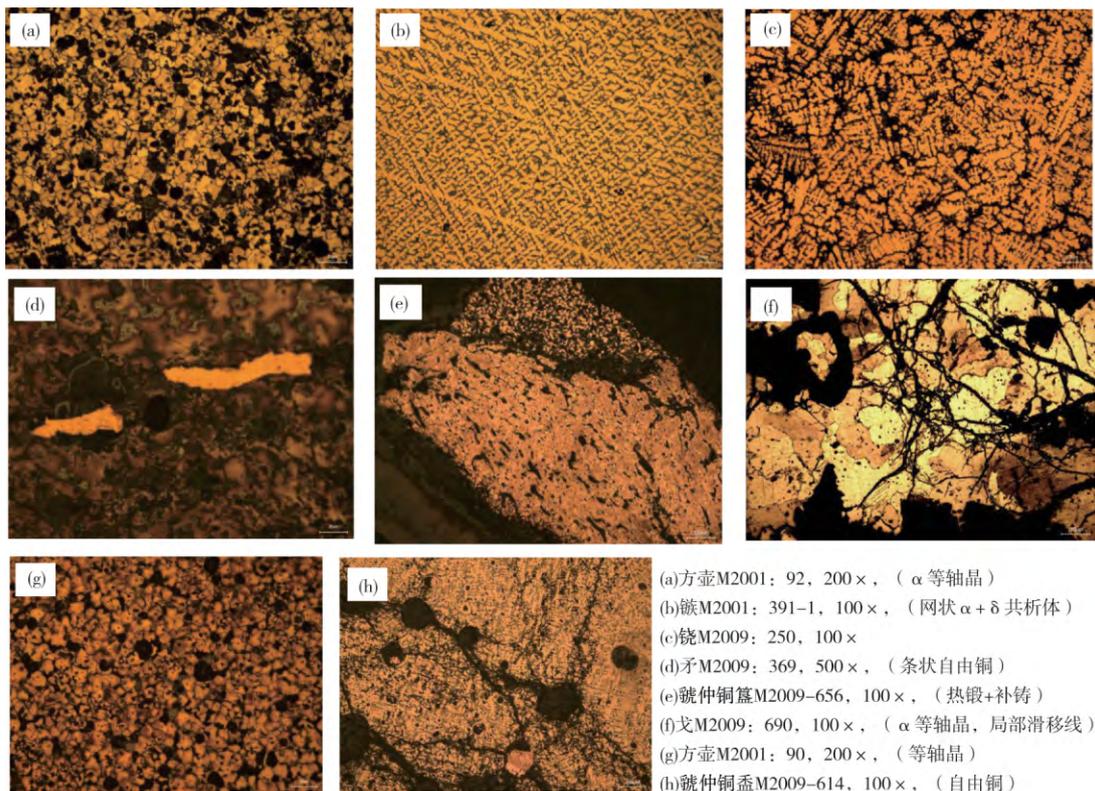


图 1 虢国墓地出土部分青铜器的金相组织

Fig. 1 Metallographic structure of different bronze artifacts from the Guo State Cemetery

3)铅的存在形态:青铜器中加入铅是为了在铸造时增加铜熔液的满流率和充型性。合金中铅的尺寸、形态及分布状态对器物的性能影响很大,最理想的状态是颗粒状和细晶状。经分析,铅在组织中存在5种形态:较细小的颗粒,较大的圆颗粒、椭圆圆粒,条块状弥散分布,以条块状、大球状存在,此外还存在铅的密度偏析。

4)自由铜沉淀:矛(M2009:369)铸造冷加工而成,在加工过程中出现开裂现象,裂隙中沉积有条状自由铜(图1d)。重环纹铜簋(M2009-482)铅呈颗粒状,球状分布,球状铅被腐蚀,被自由铜填充(图

1h)。HANSON等^[6]认为,自由铜的沉淀是遵循电化学腐蚀原理,铅和铜合金的 δ 相优先腐蚀,其中包含的铜以离子形式释放于介质中,以自由铜形式在裂隙通道或铅腐蚀区聚集析出。

铅同位素比值分析显示,20件分析样品都是 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} > 0.84$ 的普通铅, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 在38.216~38.822之间, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 在15.557~15.640之间, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 在17.944~18.518之间, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 在2.097~2.133之间, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 在0.845~0.868之间。铅同位素测定结果及比值散点分布图分别见表2、图2。

表2 虢国墓地出土部分青铜器的铅同位素测定结果

Table 2 Lead isotopes ratio of bronze artifacts unearthed from Guo State Cemetery

试验编号	出土号	器名	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
GG01	M2001:82	鼎	38.292	15.593	18.005	2.127	0.866
GG02	M2001:92	方壶	38.314	15.588	18.152	2.111	0.859
GG03	M2001:391-1	镞	38.283	15.585	18.042	2.122	0.864
GG04	M2001:518	戈	38.280	15.579	17.944	2.133	0.868
GG05	M2009:250	铙	38.315	15.591	17.987	2.130	0.867
GG06	M2009:478	重环纹铜觚	38.332	15.604	18.038	2.125	0.865
GG07	M2009:489	盘(明器)	38.404	15.610	18.052	2.127	0.865
GG08	M2009:519	虢仲铜方甗	38.294	15.590	18.014	2.126	0.865
GG09	M2009-527	重环纹铜簋	38.280	15.582	18.017	2.125	0.865
GG10	M2009:529	有箍铜解	38.332	15.584	18.013	2.128	0.865
GG11	M2009-555	方彝	38.283	15.578	18.044	2.122	0.863
GG12	M2009:564	盘	38.216	15.557	17.975	2.126	0.865
GG13	M2009:585	銜铃	38.342	15.588	18.006	2.129	0.866
GG14	M2009:614	虢仲铜盃	38.353	15.602	18.063	2.123	0.864
GG15	M2009:656	虢仲铜簋	38.283	15.569	17.999	2.127	0.865
GG16	M2009:690	戈	38.822	15.640	18.518	2.097	0.845
GG17	M2010:28	甗	38.385	15.612	18.201	2.109	0.858
GG18	M2011:62	铜壶	38.405	15.619	18.046	2.128	0.865
GG19	M2011:77	鼎	38.287	15.581	17.992	2.128	0.866
GG20	M2012:1	鼎腿	38.309	15.594	18.054	2.122	0.864

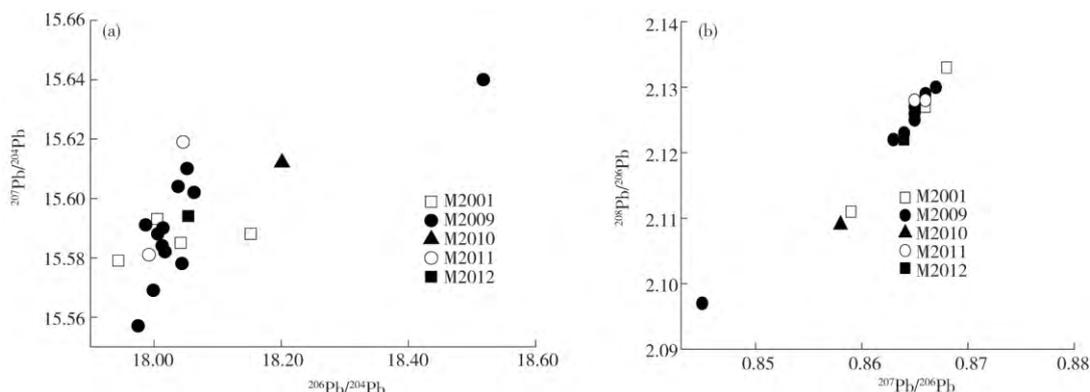


图2 虢国墓地出土部分铜器铅同位素比值散点图

Fig. 2 Scatter diagram of lead isotope ratio of bronze artifacts unearthed from Guo State Cemetery

3 相关问题讨论

3.1 铜器的制作工艺

从合金与器物类型来看,有一定的规律。7件兵器中,镞(M2001:386-1)与矛(M2009:369)铅含量为3%左右,其它都低于1%,普遍低于其它器物,而锡含量在15.4%~20.5%。从锡铅含量分布频次图(图3)来看,兵器的铅含量明显低于其它器物,而锡含量明显高于其它器物。铸造锡青铜的机械性能主要取决于组织中($\alpha+\delta$)共析体的数量,含锡量10%~17%的锡青铜具有高的抗拉强度、较高的硬

度和一定的延伸率,因此具有良好的机械性能。在出土时,大部分戈因断裂成数截,有的局部残缺磨损,说明这些可能作为实用器,成分也符合实用器的性能。对比相同类型器物的铅锡含量发现,锡铅含量均有较大变化的器物为簠、鼎、盘、銜铃。11件簠都为铅锡青铜,5件鼎都为铅锡青铜,5件盘都为铅锡青铜,4件銜铃1件为锡青铜,其余3件都为铅锡青铜。5件壶样品中,2件方壶样品为锡青铜,3件圆壶样品为铅锡青铜。同类器物铅锡含量变化见表3。

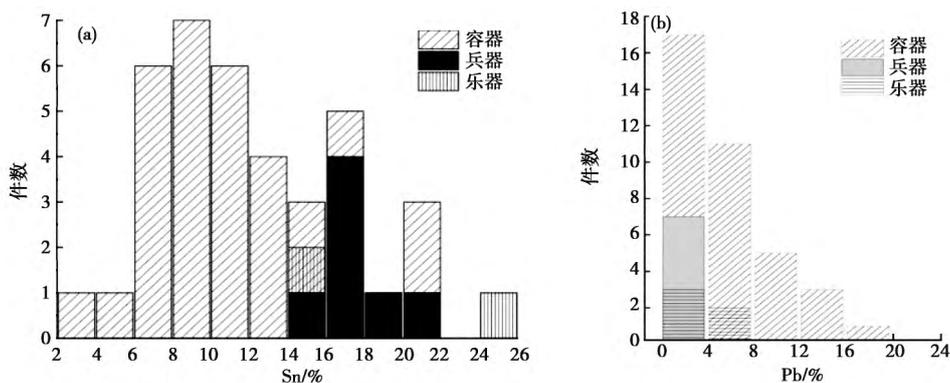


图3 虢国墓地出土青铜器锡铅含量的分布频次图

Fig. 3 Frequency distribution of tin and lead content in bronzes unearthed from Guo State Cemetery

表3 本次检测的同类铜器物锡铅含量变化表

Table 3 Tin and lead content of similar copper objects detected by this test

器物	件数	锡/%	铅/%
簠	11	4.4~21.2	2.3~17.7
鼎	5	8.4~20.1	2.7~7.6
盘	5	2.5~16.5	3.1~13.5
戈	4	16.1~20.5	0~0.7
銜铃	4	15.4~24.9	0.9~6.1
方壶	2	7.6~20.6	1.3~1.4
圆壶	2	10.2~10.6	9.2~12.0
盃	2	16.1~16.4	5.5~11.5
镞	2	16.6~18.7	0.3~3.3

从器物所属墓葬来看,不同墓葬中除兵器外合金类型存在差异,但存在着一定的规律。M2001与M2009为虢季墓与虢仲国君墓,M2011为太子墓。M2012墓为虢国国君夫人梁姬墓。M2006为贵族大夫孟菇墓,M2010为贵族大夫墓,虽然都为贵族墓葬,但是规格最高的M2001与M2009中器物为锡青铜及含铅较低的铅锡青铜,等级次之的M2006、M2010、M2011、M2012这些墓葬的青铜合

金类型为含铅相对于M2001与M2009较高的铅锡青铜,并且李秀辉在分析虢国墓地铜器材质时发现,不同等级的墓葬中出土铜器的数量和质量有差别。似乎表明铜器材质的选择及制作质量受到了墓主身份的影响,在殷墟青铜器^[7]、晋文化青铜器^[8]、曾侯乙墓出土铜器^[9]、临潼新丰秦墓^[10]上均发现此种现象,根据墓葬等级选择青铜器材质和制作质量上受到墓主地位的影响。

3.2 矿料来源

青铜器合金中的铅有的是将单独冶炼的铅直接加入,有的可能是随着其它的合金元素被带入,不管是哪种方法带入的,铅同位素比值作为矿料溯源的手段,反映的是铅的来源^[12]。铅同位素指示的是青铜合金中的何种合金元素存在着争议。崔剑锋等^[11]认为中国铜铅共生矿比较普遍,铅含量多少不会直接影响铅同位素比值,铅同位素比值可能是指示了某一铜铅共生矿。马克·波拉德等^[13]认为青铜器铅同位素比值是各类元素引入的铅加权后的结果。郁永彬^[14]在分析湖北叶家山墓地青铜器时,发现锡青铜和铅锡青铜具有不同的比值,锡青铜接近

锡器的值,铅青铜接近铅焊料的值,故而铜料带入的铅与合金配制时加入的铅具有不同的同位素比值。

基于上述争议,对于虢国墓地青铜器铅同位素分合金类型讨论是有必要的。图4分别为不同合金类型的铅同位素比值数据箱式图,可以发现,铅锡青铜的铅同位素比值与锡青铜重叠,不能区分开。为进一步探讨铅同位素比值分布的内在意义,绘制了

所有样品的钍铅—铀铅及铀铅—铀铅的比率关系图(图5),从图5可以看出,锡青铜的比值分布范围基本在铅锡青铜的分布范围内,说明不同合金类型的铅同位素难以区别开,由于中国地质上铜铅共生矿和锡铅共生矿均较常见,在这种前提下,回避指示的是哪种类型的矿料元素是可行的。

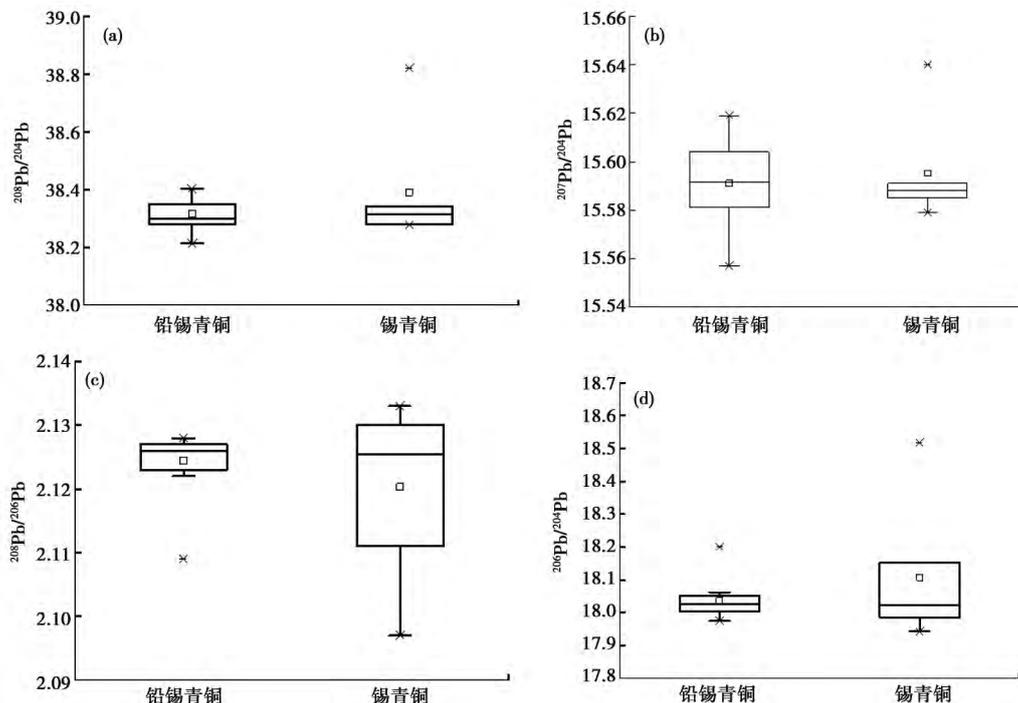


图4 虢国墓地出土青铜器的铅同位素箱式图

Fig.4 Lead isotope box diagram of bronzes unearthed from the Guo State Cemetery

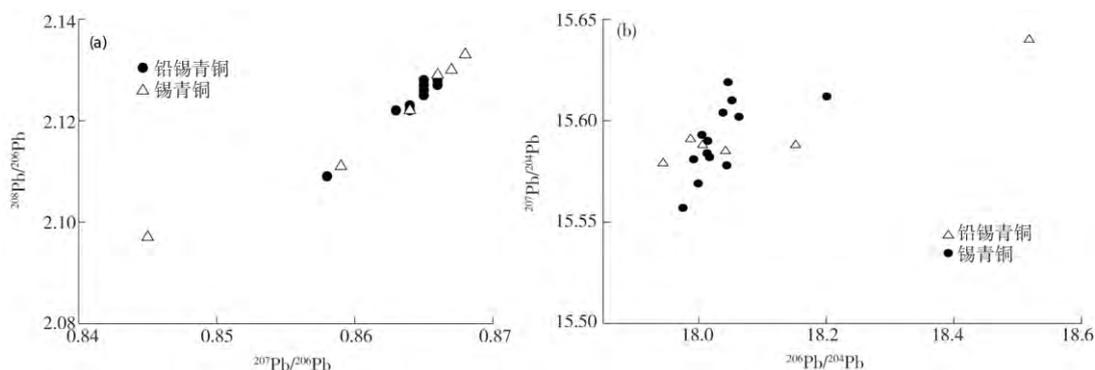


图5 虢国墓地出土青铜器的钍铅—铀铅图

Fig.5 Lead-uranium lead diagram of bronzes unearthed from the Guo State Cemetery

从虢国墓地青铜器的铅同位素散点图(图2)可以看出,除戈(M2009:690)外,其它的19个样品都聚集在一起。这19个样品分别来自先后埋葬的5个墓葬,说明虢国墓地先后埋葬的不同墓葬使用了相同的矿料。

将虢国墓地的部分青铜器的铅同位素比值与河南西部及南部地区的铅矿或铜矿的同位素比值进行对比分析(矿产铅同位素来自于发表的地质资料),可以判断是否采用了当地及附近的矿产。与河南西部及南部地区的铅矿与铜矿铅同位素比值进行对比

发现(图6),虢国墓地青铜器与河南豫西及南部地区矿产基本上只是零星的重合,但主体上差别很大,说明虢国墓地主要使用的矿料来自于豫西南之外的其它地区。

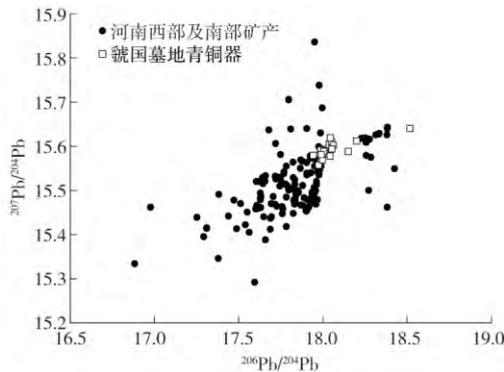


图6 虢国墓地青铜器与河南西部及南部地区铅同位素比值

Fig. 6 Ratio of lead isotope in bronze wares in the cemetery of the Guo State and southwestern Henan

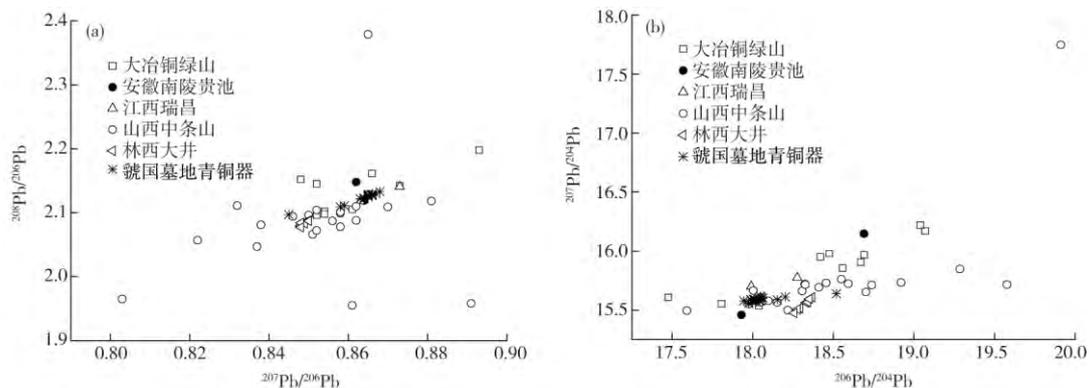


图7 虢国墓地与各古铜矿及铅矿铅同位素比值分布图

Fig. 7 Distribution of lead isotope ratios of the Guo State Cemetery and the ancient copper mines and lead mines

参考文献

[1]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(第一卷)[M].北京:文物出版社,1999:1-12.
 [2]中国科学院考古研究所.上村岭虢国墓地[M].北京:科学出版社,1959:6-10.
 [3]贾洪波.关于虢国墓地的年代和M2001、M2009的墓主问题[J].中原文物,2014(6):17-25.
 [4]张利洁,赵福生,孙淑云,等.北京琉璃河燕国墓地出土铜器的成分和金相研究[J].文物,2005(6):82-91.
 [5]韩炳华,崔剑锋.山西长治分水岭东周墓地出土青铜器的科学分析[J].考古,2009(7):80-88.

将虢国墓地与长江中下游地区的湖北铜绿山^[15]、江西瑞昌^[16]、皖南南陵^[17]的铜矿石和铜锭、以及林西大井矿^[18]的方铅矿及山西南部中条山地区铜矿^[19]的铅同位素比值对比发现(图7),虢国墓地与山西中条山及铜绿山都有重叠,与安徽南陵地区相接近,虢国墓地的矿料来源于哪个地方还需结合微量元素等其它手段以及考古上的发现来进一步判断。

4 结论

虢国墓地青铜器的合金成分为铅锡青铜和锡青铜两种。器物主要成型工艺为铸造成型,部分器物局部铸后受热,可能为实用器。国君墓的青铜器具有高锡低铅的特征,铜器材质的选择可能受到了墓主身份的影响。铅同位素比值都为普通铅,且聚集在较小的范围内,推测不同墓葬的青铜器具有相同的矿料来源。

[6] HANSON D, DELL-WAPOLE W T. Chill-Cast Tin Bronzes [M]. London: Edward Arnold & Co, 1951: 242-243.
 [7] 刘煜. 殷墟青铜礼器铸造工艺研究综述[J]. 华夏考古, 2009(1):102-113.
 [8] WANG Q. Metallworking technology and deterioration of Jin bronzes from the Tianma-Qucun Site, Shanxi, China[M]. Basingstoke Press, Oxford, 2002:63-80.
 [9] 湖北省博物馆. 曾侯乙墓:上[M]. 北京:文物出版社, 1989:618-620.
 [10] 邵安定,宋俊荣,孙伟刚,等. 陕西临潼新丰秦墓出土青铜器的初步科学分析研究[J]. 文博,2017(2):77-84.

- [11]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[D]. 北京:北京大学, 2005.
- [12]张吉, 陈建立. 东周青铜器铅同位素比值的初步研究[J]. 南方文物, 2017(2): 94-102.
- [13]马克·波拉德, 彼得·布睿, 彼得·荷马, 等. 牛津研究体系在中国古代青铜器研究中的应用[J]. 考古, 2017(1): 95-106.
- [14]郁永彬, 陈建立, 梅建军, 等. 关于叶家山青铜器铅同位素比值研究的几个问题[J]. 南方文物, 2016(1): 94-102.
- [15]彭子成, 刘永刚, 刘诗中, 等. 赣鄂豫地区商代青铜器和部分铜铅矿料来源的初探[J]. 自然科学史研究, 1999, 18(3): 241-249.
- [16]彭子成, 孙卫东, 黄允兰, 等. 赣鄂皖诸地古代矿料去向的初步研究[J]. 考古, 1997(7): 53-61.
- [17]金正耀. 中国铅同位素考古[M]. 合肥: 中国科学技术出版社, 2008: 267-269.
- [18]储雪蕾, 张翼. 内蒙古林西县大井铜多金属矿床的硫、碳和铅同位素及成矿物质来源[J]. 岩石学报, 2002(4): 566-574.
- [19]徐文忻, 汪礼明, 李衡, 等. 中条山铜矿床同位素化学研究[J]. 地球学报, 2005, 26(增刊 1): 130-133.

~~~~~

(上接第 67 页)

- [12]盛洪超, 熊翔, 姚萍屏. 烧结温度对铜基粉末冶金航空刹车材料摩擦磨损行为的影响[J]. 非金属矿, 2006, 29(1): 52-55.
- [13]王天国, 覃群. 烧结温度对铜基粉末冶金摩擦材料组织和性能的影响[J]. 机械工程材料, 2016, 40(1): 39-42.
- [14]毛凯, 燕青芝, 葛昌纯, 等. 烧结气氛对铜基粉末冶金摩擦材料性能的影响[J]. 粉末冶金工业, 2011, 21(2): 25-29.
- [15]盛洪超, 姚萍屏, 熊翔. 烧结压力对铜基粉末冶金航空刹车材料的影响[J]. 润滑与密封, 2006, 31(11): 44-49.
- [16]樊毅, 刘伯威. 烧结压力对湿式铜基烧结摩擦材料性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2002, 7(3): 228-233.
- [17]王培, 陈跃, 张永振. 压制压力对铜基粉末冶金闸片材料的摩擦特性的影响[J]. 润滑与密封, 2013, 38(4): 23-26.
- [18]蒋世文, 张兆森, 严深浪, 等. 孔隙度对湿式铜基摩擦材料摩擦磨损性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17(1): 109-114.
- [19]谢友柏. 摩擦学的三个公理[J]. 摩擦学报, 2001, 21(3): 161-165.
- [20]姚萍屏, 樊坤阳, 孟康龙, 等. 不同晶型 SiCp 对铜基粉末冶金摩擦材料的摩擦磨损性能的影响[J]. 润滑与密封, 2011, 36(3): 74-78.
- [21]赵翔, 郝俊杰, 彭坤, 等. Cr-Fe 为摩擦组元的铜基粉末冶金摩擦材料的摩擦磨损性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2014, 19(6): 935-939.
- [22]周海滨, 姚萍屏, 肖叶龙, 等. SiC 颗粒强化铜基粉末冶金摩擦材料的表面形貌特征及磨损机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2272-2279.