附录七　随州擂鼓墩二号墓出土青铜器的金相实验研究

黄维　陈建立
（北京大学考古文博学院）

擂鼓墩二号墓出土了数量众多且保存完好的、具有典型楚文化风格的诸侯国国君级别的青铜器群，这在东周时期的墓葬中是不多见的，这批青铜器对研究楚文化影响下的曾国青铜冶铸技术具有重要意义。受随州市博物馆的委托，以不破坏器物完整性为原则，北京大学考古文博学院对其中38件青铜器包括甬钟5件、鼎11件、簋2件、壶2件、尊缶3件、盥缶2件、板形饰件2件以及甗、簠、豆、釜、漏斗、盘、节约、炭盆、鬲、马衔、鸟形饰件各1件，以及2件铅锡合金器物棺构件和鱼形饰件，共计40件器物，在不影响器物外观形貌、纹饰和形制的情况下，在残断处或披缝处取样，其中一些器物选择不同部位取样2～4个，共计采集68个样品，基本包含出土青铜器的所有器类，具有代表性。本文拟通过对青铜器的金相组织观察及合金成分分析，考察曾国青铜器的合金配比及铸造技术水平，以深入探讨其与同时期楚文化中心区域和中原地区青铜冶金技术的联系，为研究长江中游东周时期的青铜冶铸技术与社会发展的关系提供新资料。

一　样品的金相组织观察和成分分析

68个样品经过镶样、打磨、抛光后，用三氯化铁盐酸酒精溶液（$2gFeCl_3+6mlHCl+24mlC_2H_5OH$）浸蚀，在北京大学考古文博学院徕卡DM4000M金相显微镜下观察并拍摄金相组织照片，观察结果见表一。在金相组织观察结果之基础上，根据金相组织特点，兼顾器物种类及不同取样部位，选取23件器物的样品，利用扫描电子显微镜（SEM）及其配备的X射线能谱分析仪（EDS）进行基体与夹杂物的元素组成分析。本分析采用无标样定量分析法（ZAF），即在X射线能谱曲线上扣除背底，将待分析元素的特征X射线峰值面积与显示的所有元素特征射线峰面积和之比归一化处理后，定为该元素的质量分数。所用仪器为北京科技大学材料学院配置英国剑桥S360扫描电镜及

表一　铜器金相组织观察结果

器物名称	器物编号	实验编号	取样部位	金相观察结果	加工工艺
甬钟	M2：81	43027-3	下弧形口沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体细小均匀分布其间，且存在δ相，较多硫化物夹杂，铅颗粒较小，少量（α+δ）共析体锈蚀，偶见自由铜，边界有锈蚀，基体中间有锈蚀孔洞	铸造
甬钟	M2：91	43030-2	下弧形口沿披缝	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体分布于枝晶间连成网状，少量（α+δ）共析体锈蚀严重，较多硫化物夹杂，铅弥散分布且有铸造微孔（图一）	铸造
		43030-3	下弧形口沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体腐蚀程度不一，较多硫化物夹杂，有自由铜沉积，较少铅颗粒，偶见δ相	铸造
甬钟	M2：104	43031-1	内下壁	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体较小沿枝状晶分布，样品有的部位锈蚀严重（包括共析体）有硫化物夹杂及δ相，较多赤铜矿，铅颗粒弥散分布，有铸造缩孔（图二）	铸造
		43031-2	钟内下壁基体	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体较少且分布于一侧，大量硫化物夹杂，有铅颗粒，边缘部位存在锈蚀，并有大量赤铜矿	铸造
甬钟	M2：105	43032	下弧形口沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体连成网状且部分开始锈蚀，有硫化物夹杂且分布不均匀，边界锈蚀中有赤铜矿，存在δ相（图三）	铸造
甬钟	M2：111	43033-1	甬部披缝	样品表面锈蚀严重，α固溶体树枝状晶偏析，有较大颗粒硫化物，依稀可见极少量（α+δ）共析体，锈蚀中有赤铜矿	铸造
		43033-2	钟内底部	样品表面完全锈蚀，α固溶体树枝状晶偏析，存在（α+δ）共析体及δ相，有赤铜矿	铸造
镬鼎	M2：32	43034-1	腹边缘	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体沿枝状晶分布，较多硫化物夹杂，边界锈蚀中有赤铜矿	铸造
		43034-2	腹底沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体分布不均匀且边界部分大量连成网状，硫化物颗粒较大，有较多δ相，部分共析体有锈蚀现象，偶见自由铜沉积（图四）	铸造
		43034-3	耳内边缘	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体细密连成网状，少量硫化物夹杂，存在δ相，部分共析体有锈蚀现象，有赤铜矿（图五）	铸造
		43034-4	焊料	纯铅，ICP-AES分析结果铅含量约为99%，余为铜、锰、铁、硅、铝和钙等杂质	
牛形钮盖鼎	M2：54	43035	底沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体均匀分布，较多硫化物夹杂，部分共析体锈蚀严重，有铸造缩孔，偶见共析体内自由铜	铸造

续表一

器物名称	器物编号	实验编号	取样部位	金相观察结果	加工工艺
牛形钮盖鼎	M2：55	43036–1	耳环	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体沿枝状晶分布连成网状，较多硫化物夹杂，有赤铜矿，偶见δ相，有铸造缩孔及铅颗粒弥散分布	铸造
		43036–3	耳范线披缝	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体细密沿枝状晶分布且部分锈蚀严重，有δ相存在，大量硫化物夹杂（图六）	铸造
牛形钮盖鼎	M2：56	43037–2	盖子上的垫片	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体细密分布且少量开始锈蚀，硫化物颗料较小，边界处有锈蚀且孔洞较多，存在δ相，铅颗粒很少。青铜铸造（图七）	铸造
升鼎	M2：58	43038–1	底部	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体分布其上，铅颗粒弥散分布，较多硫化物夹杂，偶见自由铜，有铸造缩孔	铸造
		43038–2	耳范线披缝	α固溶体树枝状晶偏析不明显，（α+δ）共析体数量极少，偶见δ相，大量硫化物夹杂，铅颗粒弥散分布，有铸造缩孔，偶见自由铜沉积	铸造
升鼎	M2：60	43065		α固溶体树枝状晶偏析，（α+δ）共析体细小均匀分布，大量硫化物夹杂，有锈蚀缩孔，有铅颗粒	铸造
升鼎	M2：62	43039–1	底部范线披缝	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体分布其间，少量开始锈蚀，有硫化物夹杂及铸造缩孔，少量铅颗粒	铸造
		43039–2	腿范线披缝	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体分布其间，大小不一，有的连成网状，硫化物夹杂均匀分布，存在δ相，偶见自由铜，少量铅颗粒（图八）	铸造
升鼎	M2：64	43040–2	底部	α固溶体树枝状晶偏析，（α+δ）共析体细密连成网状，样品表面锈蚀严重，大量赤铜矿，存在δ相（图九）	铸造
		43040–4	耳内下侧	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体细密均匀分布，较多细颗粒硫化物夹杂，大量赤铜矿，存在δ相，组织均匀（图一〇）	铸造
		43040–5	耳	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体细小且沿枝状晶分布，较多硫化物夹杂，铅颗粒弥散分布，偶见自由铜，有铸造缩孔，组织较均匀	铸造
牛形钮盖鼎	M2：68	43041	足底	α固溶体树枝状晶偏析，样品表面锈蚀严重，大量赤铜矿，有铸造缩孔	铸造
小口提链鼎	M2：70	43043–1	外口沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体细小且沿枝状晶分布，硫化物夹杂颗粒细小均匀分布，部分共析体锈蚀，偶见自由铜，铅颗粒较少，基体较纯净（图一一）	铸造

续表一

器物名称	器物编号	实验编号	取样部位	金相观察结果	加工工艺
小口提链鼎	M2：70	43043-2	链子披缝	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α＋δ）共析体细密且沿枝晶分布，少量硫化物夹杂，存在铸造缩孔，铅颗粒很少，偶见自由铜，组织较均匀	铸造
		43043-4	底部	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α＋δ）共析体沿枝状晶分布，少量硫化物夹杂，存在δ相，有少量铅颗粒及铸造缩孔（图一二）	铸造
牛形钮盖鼎	M2：71	43044-2	底部锈蚀	样品表面全部锈蚀。青铜铸造	铸造
炭盆	M2：72	43045-1	口沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α＋δ）共析体均匀分布且有的存在锈蚀，有硫化物夹杂，存在δ相，有大量赤铜矿，有铅颗粒及铸造缩孔，个别部位锈蚀严重	铸造
		43045-2	底部	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α＋δ）共析体沿枝状晶分布，有较多硫化物夹杂，存在δ相	铸造
簠	M2：41	43047-2	盖顶	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α＋δ）共析体细密连成网状，样品表面锈蚀严重，存在硫化物夹杂及铸造缩孔，有少量铅颗粒，偶见δ相	铸造
簠	M2：45	43048-1	底内沿	α固溶体树枝状晶偏析，（α＋δ）共析体数量较少仅沿样品边界分布，大量硫化物夹杂，铅颗粒弥散分布	铸造
		43048-2	盖内沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α＋δ）共析体细密沿枝状晶均匀分布连成网状，硫化物夹杂较小，少量铅颗粒，存在铸造缩孔，基体纯净（图一三）	铸造
簋	M2：50	43049-1	耳	样品表面完全锈蚀，残存极少量（α＋δ）共析体，偶见自由铜颗粒	铸造
		43049-2	底部	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α＋δ）共析体细小沿枝状晶均匀分布，较多硫化物夹杂，铅颗粒弥散分布，锈蚀中有赤铜矿，少量铸造缩孔，边界部分少量锈蚀，组织较均匀（图一四、一五）	铸造
豆	M2：38	43050-1	底沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α＋δ）共析体连成网状且部分锈蚀，存在少量硫化物夹杂，基体较纯净	铸造
		43050-3	底沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α＋δ）共析体沿晶间分布连成网状，有较多硫化物夹杂且中间有黑点，少量共析体有锈蚀，偶见锈蚀中有自由铜，基体较纯净	铸造
壶	M2：4	43051-1	耳与器身结合处	α固溶体树枝状晶偏析不明显，未见（α＋δ）共析体，偶见δ相，有赤铜矿，少量铅颗粒及硫化物	铸造
		43051-2	底沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α＋δ）共析体沿枝状晶分布，较多硫化物夹杂，铅颗粒弥散分布，有铸造缩孔及边界锈蚀，有赤铜矿	铸造

续表一

器物名称	器物编号	实验编号	取样部位	金相观察结果	加工工艺
壶	M2：5	43052-1	外表面纹饰突起	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体分布不均匀，边界共析体粗大且连成网状，有硫化物夹杂和赤铜矿，存在δ相（图一六）	铸造
		43052-2	盖上的毛刺	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体沿枝状晶均匀分布，硫化物夹杂较多，铅颗粒弥散分布，有铸造缩孔，边界锈蚀（图一七）	铸造
		43052-3	底沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体细小且沿枝状晶分布，较多铸造缩孔，存在硫化物夹杂及赤铜矿，铅颗粒较少，样品表面存在较多锈蚀 α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体沿	铸造
		43052-4	耳内披缝	枝状晶分布，少量硫化物夹杂及铅颗粒，部分共析体锈蚀，存在δ相	铸造
尊缶	M2：6	43053-1	底沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体沿枝状晶均匀分布且存在锈蚀，硫化物较多且有的呈细小颗粒状密集分布，有赤铜矿，铅颗粒较少，存在δ相（图一八）	铸造
		43053-2	盖内壁	α固溶体树枝状晶偏析，（α+δ）共析体呈岛状分布，有δ相，大量硫化物夹杂，少量铅颗粒，边界锈蚀中有赤铜矿	铸造
		43053-3	底沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体分布其间，硫化物较少但颗粒较大，有δ相及赤铜矿，样品表面轻微锈蚀	铸造
尊缶	M2：13	43055	耳内侧披缝	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体沿枝晶分布，有的已锈蚀，硫化物夹杂较多，铅颗粒弥散分布，有铸造缩孔，存在滑移线（图一九）	铸造
尊缶	M2：14	43056	盖内口沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体细密连成网状且沿枝状晶分布，部分共析体锈蚀，有赤铜矿，硫化物均匀分布且颗粒较小，铅颗粒很少，组织均匀（图二〇）	铸造
盥缶	M2：76	43057-1	底沿	α固溶体树枝状晶偏析，（α+δ）共析体数量较少，存在δ相，铸造缩孔较多，大量硫化物夹杂，边界有锈蚀，铅颗粒弥散分布	铸造
		43057-2	盖内	α固溶体树枝状晶偏析，（α+δ）共析体沿枝状晶不均匀分布且大小不一，较多硫化物夹杂，存在δ相，少量铅颗粒不均匀分布	铸造
		43057-3	盖内侧毛刺	α固溶体树枝状晶偏析不明显，极少（α+δ）共析体，较多硫化物夹杂，偶见δ相	铸造
盥缶	M2：77	43058-1	耳与器壁结合处	样品表面全部锈蚀，α固溶体树枝状晶偏析，有大量δ相的亮点	铸造

续表一

器物名称	器物编号	实验编号	取样部位	金相观察结果	加工工艺
盥缶	M2：77	43058-2	盖	α固溶体树枝状晶偏析，（α+δ）共析体呈岛状分布，有较多δ相，有硫化物夹杂，偶见自由铜沉积	铸造
甗	M2：53	43059-1	内壁毛刺	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体细密且连成网状，有硫化物夹杂，较多细小共析体开始锈蚀，边界部分共析体锈蚀严重，偶见自由铜，基体较纯净（图二一）	铸造
		43059-2	耳	α固溶体等轴晶及孪晶，存在大量滑移线，（α+δ）共析体细密且大部分锈蚀，大量硫化物夹杂，少量铅颗粒，少量边界锈蚀（图二二）	铸后受热冷加工
鬲	M2：28	43060	底部范缝	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体连成网状，样品表面锈蚀，有少量硫化物夹杂及自由铜沉积，有铸造缩孔	铸造
		43061	内壁	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体呈岛状分布，有硫化物夹杂及铸造缩孔，偶见自由铜沉积，有较多锈蚀裂痕（图二三）	铸造
板形饰件	M2：169-5	43062-2	边缘	α固溶体树枝状晶偏析不明显，较多δ相及硫化物夹杂，偶见自由铜沉积。青铜铸造	铸造
板形饰件	M2：169-6	43062-3	边缘	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体分布其间且有的连成网状，大量硫化物夹杂，存在δ相，偶见自由铜沉积	铸造
釜	M2：11	43063	底沿	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体沿枝状晶呈岛状分布，大量硫化物夹杂，存在δ相，样品表面部分锈蚀，有赤铜矿	铸造
漏斗	M2：31	43064	耳外部	样品表面锈蚀严重，α固溶体树枝状晶偏析，有较多赤铜矿，较多硫化物夹杂	铸造
盘	M2：75	43066	底部金属与锈蚀	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体细密呈网状分布于枝晶间，少量铅颗粒及硫化物夹杂，样品周边有锈蚀（图二四）	铸造
节约	M2：133	43067	边缘碎片	α固溶体树枝状晶偏析，存在δ相，样品表面锈蚀严重，偶见自由铜	铸造
马衔	M2：140	43068	圆环上小刺	α固溶体树枝状晶偏析，（α+δ）共析体呈岛状分布，大量硫化物夹杂，有少量铅颗粒，样品表面有锈蚀	铸造
棺钩件	M2：160	43069	棺钉	样品表面锈蚀严重，铅锡合金	
鸟形饰件	M2：166	43071	边缘	α固溶体树枝状晶偏析明显，（α+δ）共析体细密连成网状，较少铅颗粒，少量硫化物夹杂存在，基体纯净	铸造
鱼形饰件	M2：170	43072	边缘	样品表面锈蚀严重，铅锡合金	铸造

TRACOR NORTHERN 型能谱仪，加速电压 15kV，计数时间以能谱成分显示达到稳定不变为止。根据仪器特点，对原子序数小于30的元素选择K系进行能谱分析，原子序数在30~74之间的选择L系，原子序数大于74的选择M系。另外，有的元素X射线能谱峰有重峰，遇到具体问题需结合各方面信息进行比较，以获得准确的数据。考虑到样品成分偏析和组织结构的不同会引起成分的波动，在分析时尽量选取不同的部位进行扫描2~4次，取平均值为基体成分结果，对于夹杂物则尽量多分析几个处于不同部位的。分析结果见表二。

金相组织观察发现，除棺钩件M2：160（43069）、鱼形饰件M2：170（43072）为表面锈蚀的铅锡合金及甗耳M2：53（43059-2）组织显示为铸后受热冷加工外，其余均为青铜铸造组织，即α固溶体树枝状晶偏析及较多的（α+δ）共析体，它们在数量、分布形态和大小等方面都不一样；游离态的铅呈不规则颗粒状弥散分布，有的呈现为沿枝晶分布的小颗粒；较多样品有大量赤铜矿，偶见自由铜沉积；样品表面存在锈蚀现象，且向基体内（α+δ）共析体优先腐蚀；绝大多数样品在明场下观察含有较多浅灰色硫化物夹杂，少量系深灰色含铁的硫化物。这些铜器的金相组织特点如下。

1. α固溶体树枝状晶及（α+δ）共析体组织的数量和形态

由于锡含量的差异和铸造器物时冷却速度的不同，α固溶体树枝晶及（α+δ）共析体组织形态有如下五种类型:

（1）具有α固溶体树枝状晶及细密的（α+δ）共析体组织（有的呈岛状）。这类铜器有甬钟M2：81和M2：104样品2个，鼎M2：54、M2：55、M2：56、M2：60和M2：64样品5个，另外还有簠M2：50、盥缶M2：77、甗M2：53、鬲M2：28和马衔M2：140样品各1件，共计12个。如图一四、一五。

（2）（α+δ）共析体组织沿α固溶体树枝状晶分布其上。这类铜器有甬钟M2：104、镬鼎M2：32、牛形钮盖鼎M2：55、升鼎M2：58、升鼎M2：64、小口提链鼎M2：70、炭盆M2：72、簋M2：45、簠M2：50、壶M2：4、壶M2：5、尊缶M2：6、尊缶M2：13、尊缶M2：14、盥缶M2：76和釜M2：11等16件。如图二、一二。

（3）（α+δ）共析体细密且连成网状，这类样品的含锡量通常较高，有甬钟M2：91、甬钟M2：105、镬鼎M2：32、牛形钮盖鼎M2：55、升鼎M2：62、升鼎M2：64、簋M2：41、簋M2：45、豆M2：38、壶M2：5、尊缶M2：14、甗M2：53、鬲M2：28、板形饰件M2：169-6、盘M2：75和鸟形饰件M2：166等16件。如图二四。

（4）以α固溶体树枝状晶为主，较少的（α+δ）共析体组织。这类铜器有甬钟M2：104、簋M2：45、尊缶M2：6、盥缶M2：76和节约M2：133等5件。

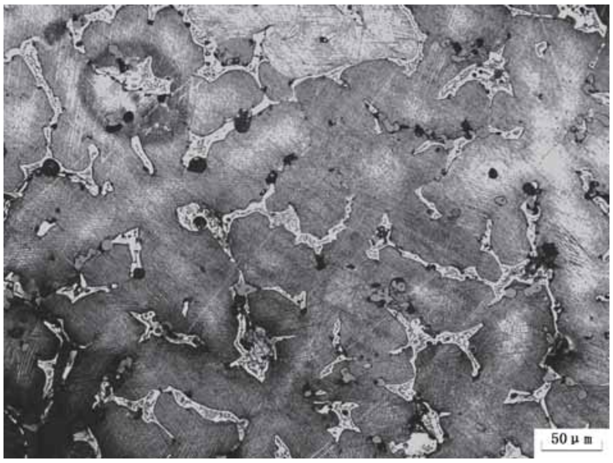
（5）α固溶体树枝状晶偏析不明显，有少量（α+δ）共析体组织。这类铜器有升鼎M2：58、壶M2：4、盥缶M2：76、板形饰件M2：169-5等4件。

2. α等轴晶与孪晶

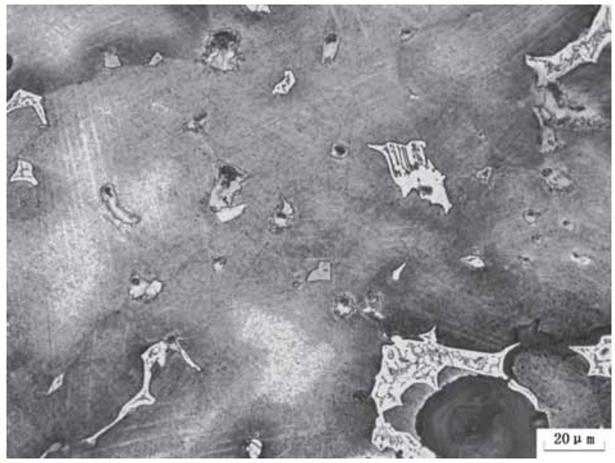
甗M2：53（43059-2耳部）金相组织为α固溶体等轴晶及孪晶，存在大量略带弯曲的滑移线。见图二二。

3. 铅的形态与分布

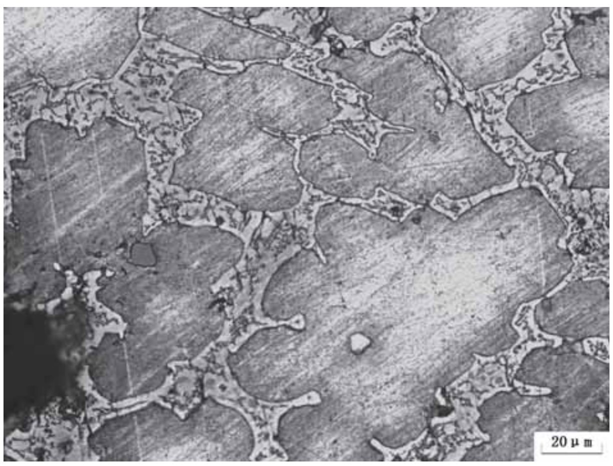
金相组织观察发现，铅主要以颗粒状弥散分布于α树枝晶晶粒间界处，其中甬钟和鼎的铅含



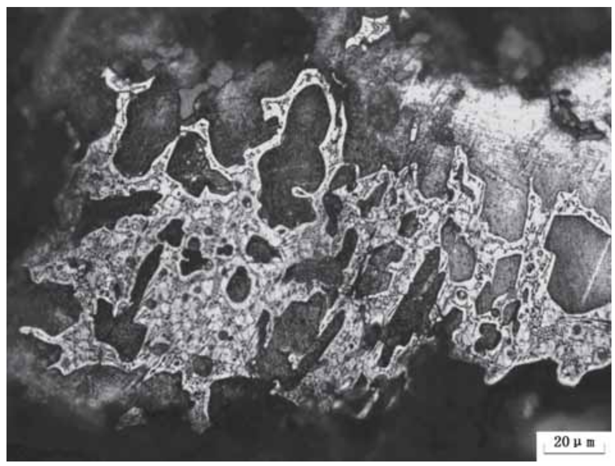
图一　甬钟（M2：91）下弧形口沿披缝金相组织



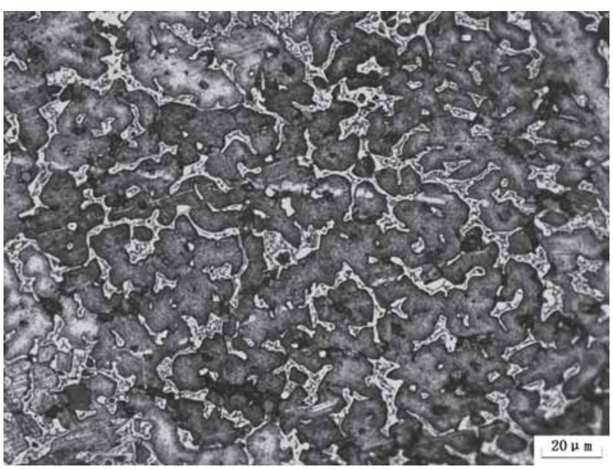
图二　甬钟（M2：104）内下壁金相组织



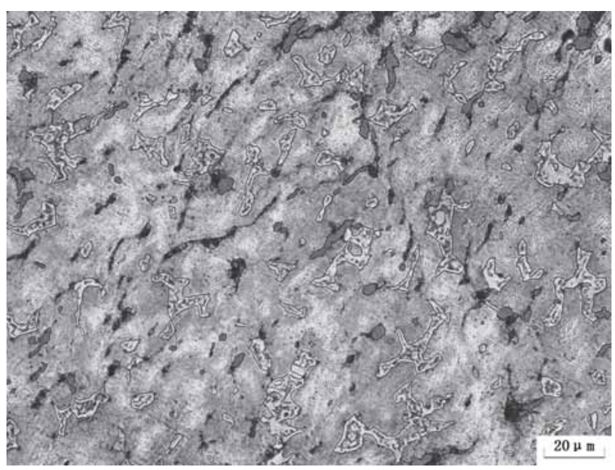
图三　甬钟（M2：105）下弧形口沿金相组织



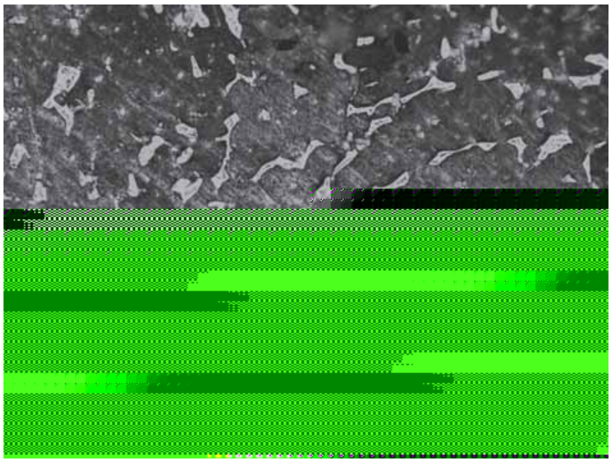
图四　镬鼎（M2：32）腹底沿金相组织



图五　镬鼎（M2：32）耳内边缘金相组织



图六　牛形钮盖鼎（M2：55）耳范线披缝金相组织



图七　牛形钮盖鼎（M2：56）盖（上）垫片金相组织

图八　升鼎（M2：62）腿范线披缝金相组织

图九　升鼎（M2：64）底部金相组织

图一〇　升鼎（M2：64）耳内下侧金相组织

图一一　小口提链鼎（M2：70）外口沿金相组织

图一二　小口提链鼎（M2：70）底部金相组织

表二　擂鼓墩二号墓青铜器平均成分及夹杂物成分分析结果

实验编号	样品名称及编号	分析方式	元素含量（wt%）						备注
			Cu	Sn	Pb	S	Fe	As	
43027-3	甬钟 M2：81	平均成分	80.2	14.2	4.6				铅锡青铜
43030-2	甬钟 M2：91	平均成分	84.6	13.2	1.8				锡青铜
		夹杂物 A	84.2	1.2		12.2		1.8	
		点扫描 B	71.2	26.0				2.2	
		夹杂物 C	82.5	3.2	3.4	10.5			
43031-1	甬钟 M2：104	平均成分	89.2	8.3	1.7				锡青铜
		夹杂物 A	77.7		8.1	13.6			
		夹杂物 B	83.9		1.9	13.2			
43034-2	镬鼎 M2：32	平均成分	74.9	8.7	15.5				铅锡青铜
		夹杂物 1	84.2			14.8			
		夹杂物 2	81.9			12.7	1.7		
43036-1	牛形钮盖鼎 M2：55	平均成分	63.6	25.7	8.6				高锡铅青铜
		夹杂物 1	70.1	3.5	11.9	10.6	3.1		
		夹杂物 2	75.6		3.7	14.4	5.8		
43038-1	升鼎 M2：58	平均成分	83.3	8.2	7.2				铅锡青铜
		点扫描 1	79.3	3.2	4.7	11.9			
43040-4	升鼎 M2：64	平均成分	73.7	19.0	6.6				高锡铅青铜
		夹杂物 1	7.0	59.3	27.9		4.7		
		夹杂物 2	80.5			15.3	3.7		
43041	牛形钮盖鼎 M2：68	平均成分	82.0	11.0	5.1			0.7	铅锡青铜
43045-1	炭盆 M2：72	平均成分	83.3	12.0	2.9				铅锡青铜
		夹杂物	78.9		6.0	14.2			
43047-2	簋 M2：41	平均成分	46.1	41.2	9.8	1.1			高锡铅青铜
43048-1	簋 M2：45	平均成分	86.8	8.7	3.8				铅锡青铜
		夹杂物	69.2	1.5	16.0	11.7			
43049-2	簠 M2：50	平均成分	83.0	10.7	6.0				铅锡青铜
		夹杂物 1	7.2	59.7			29.9		
		夹杂物 2	18.9	30.6			50.2		
43050-3	豆 M2：38	平均成分	82.5	13.1	4.1				锡青铜（铅比重偏析）
		夹杂物 1	85.4			13.4			
		夹杂物 2	84.1		1.1	13.5			
43051-2	壶 M2：4	平均成分	87.5	11.1					锡青铜
		夹杂物	83.5		2.0	14.1			
43053-3	尊缶 M2：6	基体面扫 1	83.9	10.5	5.2				铅锡青铜
		基体面扫 2	84.5	12.3	2.8				
		平均成分	84.2	11.4	4.0				
		夹杂物	82.5		4.2	12.3			
43057-2	盥缶 M2：76	平均成分	83.9	9.3	6.3				铅锡青铜
		夹杂物 1	78.2	1.2	7.6	12.7			
		夹杂物 2	85.9			14.0			

续表二

实验编号	样品名称及编号	分析方式	元素含量（wt%）						备注
			Cu	Sn	Pb	S	Fe	As	
43058-2	盥缶 M2：77	平均成分	86.0	12.6					锡青铜
		夹杂物 1	82.8	3.1	3.8	9.5			
		夹杂物 2	82.4		3.9	12.7			
43059-2	甗 M2：53	平均成分	90.6	5.3	3.6				铅锡青铜
43062-2	板形饰件 M2：169-5	平均成分	84.9	9.3	4.6				铅锡青铜
		夹杂物 1	78.4	1.9		13.6	5.6		
		夹杂物 2	77.0			16.0	6.5		
		夹杂物 3	82.4	1.2		13.4	2.6		
43063	釜 M2：11	平均成分	84.2	11.8	2.8				铅锡青铜
		夹杂物	82.0		4.7	12.8			
43069	棺钩件 M2：160	平均成分		2.3	96.2				铅锡合金
43071	鸟形饰件 M2：166	平均成分	68.5	18.8	11.0		0.4		高锡铅青铜
43072	鱼形饰件 M2：170	平均成分	1.7	59.5	36.4				铅锡合金

量稍高，器物有甬钟 M2：91、牛形钮盖鼎 M2：55、升鼎 M2：58、升鼎 M2：64、簠 M2：50、盥缶 M2：76 等。其他样品铅含量较低。

4. 赤铜矿锈蚀产物

检测的样品中发现有常见的青铜器锈蚀产物——赤铜矿，其中甬钟M2：104、牛形钮盖鼎M2：55、牛形钮盖鼎 M2：68、升鼎 M2：64、炭盆 M2：72、簠 M2：50、釜 M2：11、漏斗 M2：31 等样品中赤铜矿相对较多，如图九、一五。

5. 硫化物

多数器物含有硫化物夹杂，其中夹杂较多的器物有：甬钟 M2：81、甬钟 M2：104、甬钟 M2：111、镬鼎 M2：32、牛形钮盖鼎 M2：54、牛形钮盖鼎 M2：55、升鼎 M2：58、升鼎 M2：64、炭盆 M2：72、簋 M2：45、簠 M2：50、豆 M2：38、壶 M2：4、壶 M2：5、尊缶 M2：6、尊缶 M2：13、尊缶 M2：14、盥缶 M2：76、盥缶 M2：77、甗 M2：53、板形饰件 M2：169-5、板形饰件 M2：169-6、釜 M2：11、漏斗 M2：31、升鼎 M2：60 和马衔 M2：140 等 26 件，见图一、六、一八。其余器物夹杂物相对较少。

6. 铸造缩孔及锈蚀状况

检测的铜器中，铸造缩孔是一常见现象，存在于大型器物中，如甬钟、鼎、簋、簠、壶、鬲、尊缶、盥缶等，其中壶 M2：5 和盥缶 M2：76 缩孔较多。

根据金相组织观察，检测的68件样品的锈蚀状态有一特点，即大部分锈蚀自（α + δ）共析体开始锈蚀，其中甬钟 M2：91、甬钟 M2：104 和甗 M2：53 等 3 件样品共析体锈蚀严重，甬钟 M2：104、牛形钮盖鼎 M2：56 和鬲 M2：28 存在边缘锈蚀及孔洞，甬钟 M2：81 和鬲 M2：28 的基体中间有锈蚀孔洞或裂痕，甬钟 M2：111、升鼎 M2：64、牛形钮盖鼎 M2：68、牛形钮盖鼎 M2：71、簋 M2：41、簠 M2：50、盥缶 M2：77、漏斗 M2：31、节约 M2：133 等样品锈蚀严重。

7. 青铜器合金成分

青铜器材质的划分，虽然存在不同的意见[1]，在此仍按目前学术界普遍采用的合金元素含量2%为标准，即合金元素含量大于2%的视为有意加入。锡青铜的划分以17%为标准，锡含量小于17%视为低锡青铜、大于17%视为高锡青铜[2]。铅锡青铜和锡青铜的区别以青铜合金含铅量2%为界，样品成分中铅含量小于2%视为锡青铜、大于2%视为铅锡青铜。

从成分分析结果来看：

铅锡青铜有甬钟M2：81、鑊鼎M2：32、升鼎M2：58、牛形钮盖鼎M2：68、炭盆M2：72、簋M2：45、簠M2：50、尊缶M2：6、盥缶M2：76、甗M2：53、板形饰件M2：169–5和釜M2：11。另外，簋M2：41因锈蚀严重，所测锡、铅含量偏高，亦可归为此类。

锡青铜有甬钟M2：91、甬钟M2：104、豆M2：38、壶M2：4、盥缶M2：77。

高锡铅青铜有牛形钮盖鼎M2：55、升鼎M2：64、鸟形饰件M2：166。

铅锡合金有棺钩件M2：160、鱼形饰件M2：170。

二　铜器金相组织与合金成分反映的金属技术特点

进行金相观察的铜器共38件，包括乐器、礼器、容器、车马器及附饰件等，全部为典型的青铜铸造组织，仅甗耳M2：53（43059–2）组织为铸后受热冷加工，成分分析表明均为铜、锡、铅三元合金，铅锡含量大小不一，总的来看锡含量较铅含量高。另有2件器物，棺钩件M2：160（43069）、鱼形饰件M2：170（43072）为表面锈蚀的铅锡合金。反映了当时曾国青铜器的制作技术水平。

1. 金相组织和成分特征

甬钟样品不同部位的含铜量均在80%以上，且内下壁较下弧形口沿处含铜量稍高；而含锡量正好相反，口沿处较内壁高；铅的分布不均匀，同一部位不同的取样点其成分差异也较大。金相组织均表现为明显的α固溶体偏析，下弧形口沿取样处的金相组织多表现为细密的（α＋δ）共析体或连成网状，其他部位的共析体数量相对较少，且有的存在锈蚀现象。

鼎的不同部位含铜量不均匀，分布在60%～84%之间，其中底部、足底、口沿等处样品的铜含量高于腹部和耳部；锡含量与上述规律相反，耳部含锡量最高（25.7%和19.0%，也存在差异），其次是口沿、足和底部；铅偏析明显，腹部含铅量最高，耳部和底部其次（7%～8%），口沿和足部含铅量相对较小。金相组织α固溶体偏析均明显，不同部位共析体数量、分布不一样：腹部和腿范线处（α＋δ）共析体分布不均匀，其他部位如耳、底沿、盖子垫片、链子披缝等处（α＋δ）共析体均匀分布且有的细密并连成网状。

经成分分析的两件簋（M2：41盖顶和M2：45底内沿），平均含铜分别为46.1%、86.8%，锡41.2%、8.7%，铅9.8%、3.8%，铜含量底部高于盖顶，而锡、铅含量与此相反。金相组织为α固溶体明显偏析，盖部位的（α＋δ）共析体细密连成网状，底内沿（α＋δ）共析体数量较少且

[1] 王昌燧、邱平等：《文物断源研究之成果、心得和思考》，《科技考古论丛（第三辑）》，中国科技大学出版社，2003年。

[2] David A. Scott. Metallography and microstructure of ancient and historic metals. *The Getty Conservation Institute*，1991: p25.

样品边界存在。

簋 M2∶50（底部）经成分分析，含铜 83.0%、锡 10.7%、铅 6.0%。底部和耳部的金相组织表明，耳部锈蚀严重，仅残存少量（α + δ）共析体；底部样品的 α 固溶体树枝状晶偏析明显，（α + δ）共析体细小沿枝状晶均匀分布。

豆 M2∶38（底沿）经成分分析，含铜 82.5%、锡 13.1%，铅成分偏析较大。经金相观察的豆底沿另一样品亦表现为明显的 α 固溶体偏析和连成网状的（α + δ）共析体。

壶 M2∶4 和尊缶 M2∶6（均为底沿）分别含铜 87.5%、84.2%，锡 11.1%、11.4%，铅 0、4.0%，铜锡含量相近，铅含量差异大。经金相观察的诸多部位，均为较明显的 α 固溶体偏析，其中外表面纹饰处和盖内壁毛刺（α + δ）共析体分布不均匀，且前者在边界处存在、形态粗大连成网状；底沿和耳部的（α + δ）共析体分布较均匀且形态细小，盖内壁的（α + δ）共析体呈岛状分布。

2 件盥缶 M2∶76 和 M2∶77（均为盖部）平均含铜 83.9%、86.0%，锡 9.3%、12.6%，铅 6.3%、0，铜、锡含量相差不大，铅含量差异甚大。金相观察各部位（底沿、盖）表明，存在 α 固溶体偏析，且（α + δ）共析体较少且分布不均匀。

甗 M2∶53（耳部）经成分分析，含铜 90.6%、锡 5.3%、铅 3.6%。对内壁毛刺和耳部的金相观察发现，前者为 α 固溶体树枝状晶偏析明显，（α + δ）共析体细密且连成网状，后者为铸后冷加工 α 固溶体等轴晶及孪晶。

鬲 M2∶28 的底部范缝与内壁的金相组织均为明显 α 固溶体偏析，前者（α + δ）共析体连成网状，而后者则呈岛状分布。

板形饰件 M2∶169–5 边缘含铜 84.9%、锡 9.3%、铅 4.6%。边缘部位金相组织 α 固溶体偏析不明显，有较多 δ 相。板形饰件 M2∶169–6 金相组织显示 α 固溶体树枝状晶偏析明显，（α + δ）共析体分布其间且有的连成网状。

釜 M2∶11 底沿含铜 84.2%、锡 11.8%、铅 2.8%，金相组织为 α 固溶体树枝状晶偏析明显，（α + δ）共析体沿枝状晶呈岛状分布。

鸟形饰件 M2∶166 平均含铜 68.5%、锡 18.8%、铅 11.0%，金相组织为 α 固溶体树枝状晶偏析明显，（α + δ）共析体细密连成网状。

甬钟、鼎、簋铜含量下部较上部高，锡含量规律是下部较上部高，铅成分偏析较大，不同器物铅含量分布无明显规律，不同部位的共析体分布没有一致规律，这可能是器物不同部位成分不一致和冷却速度不同所致。簠、豆、壶、尊缶、盥缶、板形饰件和釜的铜、锡含量较为接近，铅含量存在明显的成分偏析，且金相组织状态各异，这可能与铸造过程中的温度、冷却速度及合金成分等多种因素有关。甗（耳）具有典型的铸造组织特征，且铜含量较其他器物高。鸟形饰件铅、锡含量均较高，具有典型的铸造组织特征，可能与铸造过程中有意加入铅、锡有关。总的看来，同一器物不同部位及不同器物之间在合金成分上存在一定差异，微区金相组织也不尽一致。

擂鼓墩二号墓青铜器的这些特征与曾侯乙墓青铜器有显著差别。曾侯乙甬钟、钮钟的化学定量分析与金相组织研究表明[3]，铜含量分布在 73% ~ 78%，锡含量分布在 12% ~ 15%，铅含量在

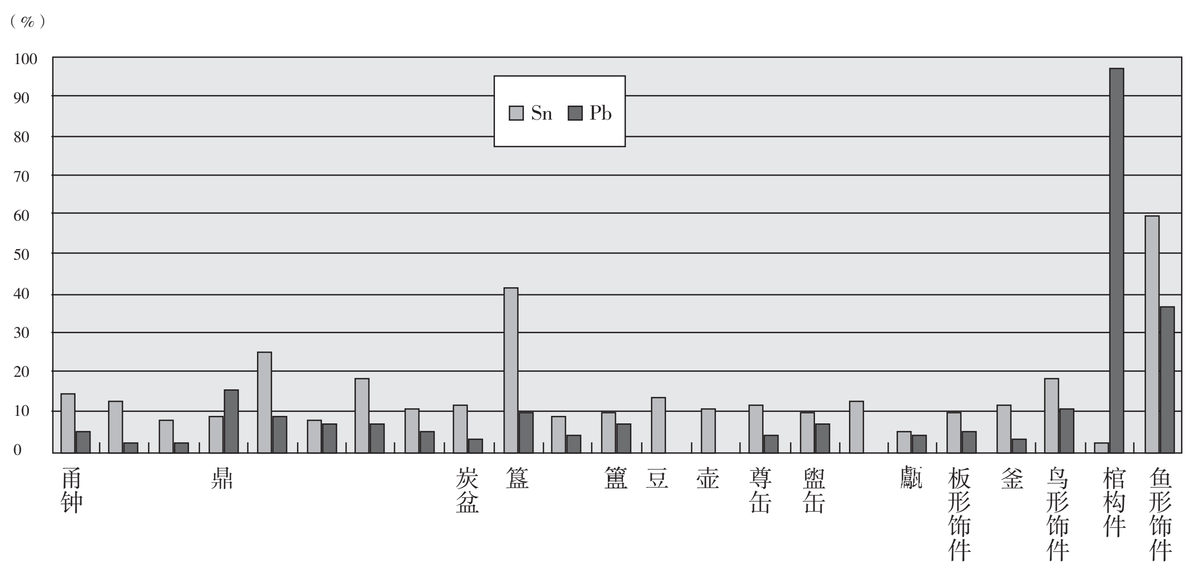
[3] 贾云福、华觉明：《曾侯乙编钟的化学成分及金相组织分析》，《曾侯乙墓》（上），文物出版社，1989 年。

1% 左右，合金成分比擂鼓墩二号墓青铜编钟更稳定；金相组织为 α 固溶体、多边形的（ α + δ ）共析体，这与擂鼓墩二号墓青铜编钟相差不大。曾侯乙墓其他青铜器如鼎、鬲、簋、盒、缶、盘等的化学成分分析表明[4]，铜含量在 80% 左右，锡含量大多数分布在 11% ~ 16%，铅含量大多数分布在 3% ~ 5% 之间，具有相对稳定的合金配比，而擂鼓墩二号墓青铜器合金配比较为分散。

2. 铜器中的锡

锡的加入既降低了纯铜的熔点，又增强了合金的抗拉强度。擂鼓墩二号墓出土青铜器的铸造组织反映的一个共同特点是绝大多数器物含锡较高，能见到明显数量的共析体分布，有的器物还见 δ 相存在。23 件经成分分析的器物中，铅锡青铜有 12 件，锡青铜有 5 件，高锡铅青铜有 4 件，铅锡合金有 2 件。从金相观察和合金成分数据可以看出，这批青铜器以含锡较高的铅锡青铜为主。图二五是经过电镜能谱成分分析的青铜器铅锡含量比较图，从图中可以看出，除铅锡合金外，绝大多数器物锡含量在 10% 左右，但有一件簋和鼎的含锡量异常高，分别为 41.2% 和 25.7%；大部分器物铅含量在 10% 以下，但有一件鼎含铅为 15.5%，一件鸟形饰件含铅为 11.0%。

在此出现的具有一定合金配比规律的高锡含量器物说明，青铜器中的锡可以认为是纯锡配加的。Charles 认为用天然矿物冶炼很难得到含锡量在 6% 以上的青铜，只有用适当的锡或锡矿与铜按一定比例混合才可能得到高锡青铜[5]。对此，学术界存在不同的观点，有学者认为早期青铜器的合金材料可能是使用锡石（ SnO_2 ），当金属铜熔化时锡石被还原进入到铜中形成青铜[6]；还有学者认为青铜中的锡可以通过冶炼铜锡共生矿或加入青铜碎片得到[7]。关于用何种锡矿才能得到锡青铜的问题，曾有剑桥大学的研究人员做过模拟实验，其结果表明，往铜中加入黝锡矿



图二五　擂鼓墩二号墓 23 件青铜器锡铅含量比较图

[4] 贾云福：《曾侯乙墓部分青铜器及金属弹簧的化学成分检测》,《曾侯乙墓》(上)，文物出版社，1989 年。

[5] J.A.Charles. Determinative mineralogy and the origins of mineralogy，in *British Museum Occasional Paper* No. 48，pp21-28.

[6] 李秀辉、韩汝玢：《朱开沟遗址出土铜器的金相学研究》,《朱开沟——青铜时代早期遗址发掘报告》第 445 页，文物出版社，2000 年。

[7] R.F.Tylecote. A History of metallurgy（second edition）. *The Institute of Materials*, 1992, p18.

（SnCuFeS）比加入锡石更容易得到锡青铜[8]。Tylecote认为，即使加入黝锡矿也很难得到含锡8%的青铜[9]。

在两周之际的中原及周边地区包括当时的楚地，有很多纯锡器出土，有部分器物经过科学检测，如出土于陕西宝鸡強国墓地，即竹园沟M9出土的1件锡鼎（BZM9：2）和2件锡簋（BZM9：3、BZM9：4），还有茹家庄井姬墓BRM2出土的8件锡鱼饰（BRM2：76）。鼎的足部含锡90.96%，铅0.94%；簋的腹部含锡87.13%，铅0.82%；鱼饰前半部含锡98.95%，铅0.13%[10]。山西天马—曲村墓葬中曾发现锡器33件（西周早期至春秋中期），出于24座墓。能看出器形的有礼器9件，其中鼎3件、簋5件、盘1件；兵器戈1件。能复原者仅1鼎、1簋[11]。韩汝玢先生用扫描电镜能谱分析测定的M7165：4和M6372：5两件器物均为纯锡器，样品中有的地方有微量的铁和铜，矿相下观察为SnO_2，但有白色带褐色调的相；X射线衍射（XRD）分析表明，其物相组成有SnO_2、SnO、SiO_2及Al_2O_3；此两件由纯锡制成的明器，由于埋葬条件而氧化腐蚀，仅残留极少量金属颗粒[12]。云南楚雄万家坝曾出土春秋晚期的纯锡器，圆形锡饰（标本M23：34）经光谱分析，锡含量在95%以上，铜0.03%、铁0.8%、铝0.1%，其余有砷、铅、锑、锰、硅等，含量均不超过0.06%；锡管（标本M75：1）的定量分析结果是，锡95.75%，铜0.77%，铁0.33%，铅0.027%；锡片（标本M23：425）的含锡量为92.47%[13]。楚地出土的经科学检测的锡器有：湖北荆州城北纪南城附近的雨台山楚墓曾出土锡块一件[14]，还有一件圆头柱状镞（M158）经化学分析含锡99.54%[15]。湖北当阳赵家湖（赵家湖今在沮漳河之东，而古代在沮漳河之西[16]）楚墓（时代从西周晚期至战国晚期早段止）出土锡器4件，其中锡簋2件（ZHM8：13，赵家塝8号墓），马衔2件（LM13：1，李家洼子13号墓）；年代约为春秋中期的锡簋（ZHM8：13）由北京科技大学冶金与材料史研究所经化学分析鉴定，含锡95.51%[17]。湖北当阳曹家岗5号楚墓是一座较大型春秋晚期楚墓，出土的外棺接缝处有锡套环8件，还出土弹簧丝约300件，经化学分析，以锡为主，含少量的硅、铜、铅、铋、砷等金属和非金属[18]。

上述纯锡器的发现，强有力地证明了当时中原及楚文化区的炼锡技术已较为发达。在受东周

[8] P. Stickland. The recovery of tin into copper by surface additions of tin-bearing minerals. Undergraduate dissertation, Dept. of Metallurgy, Cambridge, 1975.

[9] R.F.Tylecote. A History of metallurgy (second edition), *The Institute of Materials*, 1992, p19.

[10] 苏荣誉、卢连成、胡智生等:《強国墓地青铜器铸造工艺考察和金属器物检测》,《宝鸡強国墓地》, 文物出版社，1988年。

[11] 北京大学考古学系商周组、山西省考古研究所编著:《天马—曲村（1980～1989）》第二册第308页，科学出版社，2000年。

[12] 韩汝玢:《天马—曲村遗址出土铁器的鉴定》,《天马—曲村（1980～1989）》第1179页，科学出版社，2000年。

[13] 邱宣充、黄德荣:《楚雄万家坝出土锡器的初步研究——兼谈云南古代冶金的一些问题》,《文物》1983年第8期第62页。

[14] 湖北省荆州地区博物馆:《江陵雨台山楚墓》第90页，文物出版社，1984年。

[15] 何堂坤、陈跃钧:《江陵战国青铜器科学分析》,《自然科学史研究》1999年第18卷第2期第160页。

[16] 杨权喜:《楚文化》第66页，文物出版社，2000年。

[17] 湖北省宜昌地区博物馆、北京大学考古系:《当阳赵家湖楚墓》第148、248页，文物出版社，1992年。

[18] 湖北省宜昌地区博物馆:《当阳曹家岗5号楚墓》,《考古学报》1988年第4期第488页。

时期科学技术发达的楚国影响下，曾国应当已经掌握利用金属锡配制青铜技术，但是否掌握炼锡技术以及锡料来源问题，还应从锡矿、纯锡器以及冶炼技术等多方面入手。但从文献调研看，古代楚国地区锡料来源并不缺乏，所以进一步研究是十分有意义的。

3. 铜器中的铅

铅与铜既不形成固溶体也不组成新的化合物，而是以独立相存在。由于铅的熔点低，它是在合金凝固的后期填充在枝晶间的。青铜器中铅的加入提高了铜液的充型能力，更有利于浇铸，但铅的密度大，容易造成比重偏析，这已在擂鼓墩二号墓铜器金相观察结果中有所体现。铅在铜器中沿枝晶分布或小颗粒弥散分布，有的以较大颗粒状态存在硫化物夹杂附近，且绝大多数器物铅含量均在10%以下，总体水平较锡含量低。在同一器物的不同部位铅含量不一样，特别是在器物底部容易沉积较多的铅。表二中铜器的成分分析结果清楚地揭示了这一特点，甬钟 M2：81 不同微区分析的铅含量相差约 5%，簠 M2：50 铅含量相差约 7%，豆 M2：38 铅含量在 0 ~ 8.2% 之间，鸟形饰件 M2：166 含铅在 5% ~ 16.8% 之间，鋬 M2：11 铅含量相差 11.0%，鑊鼎 M2：32 铅含量相差达 17.0%。铅的偏析说明青铜器中的铅很难均匀分布，而且对基体造成一定程度的割裂，使器物的抗拉强度和冲击值降低。对于青铜礼器来说，铅的主要作用是提高铜液的流动性和填充率，无益于降低熔点和提高铜器的机械性能。近年来有学者通过范铸模拟实验研究，对此提出了一些补充看法，认为铅的加入量与季节变化有关[19]，而且铅的加入主要是为了控制铜液的结晶速度，事关浇铸的成败[20]。因此，对青铜器铸造过程中铅的加入这一问题，还值得深入研究。

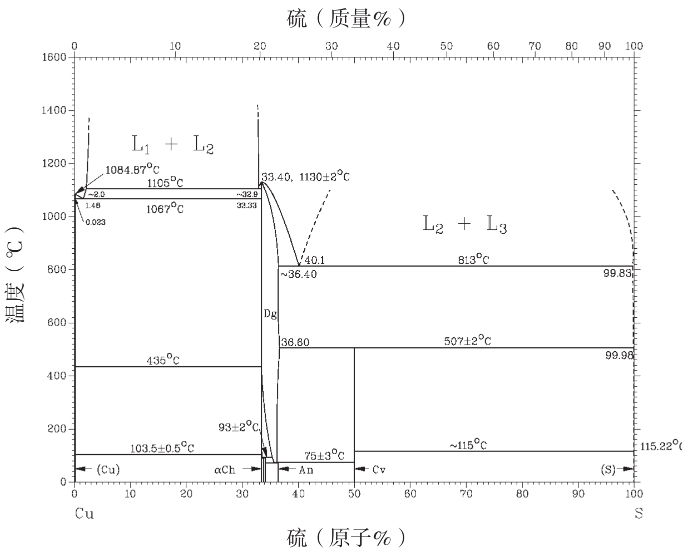
4. 铅锡合金

铅锡合金器在先秦墓葬中多有出现，且以棺钉为多，擂鼓墩二号墓出土的铅锡合金棺钩件（棺钉）M2：160 含铅 96.2%、锡 2.3%，应视为铅器；鑊鼎 M2：32 的焊料经 ICP-AES 分析结果铅含量约为 99%，余为铜、锰、铁、硅、铝和钙等杂质；鱼形饰件 M2：170 含铜 1.7%、锡 59.5%、铅 36.4%，为铅锡合金。李敏生先生曾总结20世纪80年代以前中原及周边地区出土的铅器及研究情况[21]，认为商代中期已普遍利用铅，而到商晚期开始出现大量纯铅器。除中原地区外，在东周时期的楚地也有较多铅锡合金器，如湖北随县战国曾侯乙墓发现的锡镴[22] 及铅鱼，经测定，锡镴含铅 58.48%、锡 36.68%，铅鱼含铅 71.91%、锡 26.3%[23]；湖南长沙和衡南出土铅鼎、铅戈、铅块等[24]；湖北江陵太晖观春秋末至战国早中期楚墓中 M6 出土铅饼 7 件，背面凸凹不平，直径 3 ~ 3.2 厘米[25]，此地还出土有外包金银箔的铅冥币[26]；湖北江陵望山战国中期晚段 2 号墓出土铅片 8 件（WM2：T188-1 ~ 8）[27]；据报道，河南新蔡县城西北 26 公里处的葛陵村大型战国中期楚墓，

---

[19] 董亚巍：《从铅含量看古铜镜的铸造月份》，《全国第五届科技考古会议论文集》，2000 年 5 月。
[20] 董亚巍：《范铸青铜》第 51 ~ 52 页，北京艺术与科学电子出版社，2006 年。
[21] 李敏生：《先秦用铅的历史概况》，《文物》1984 年第 10 期。
[22] 华觉明等：《曾侯乙墓青铜器群的铸焊技术和失蜡法》，《文物》1979 年第 7 期第 46 页。
[23] 李敏生：《先秦用铅的历史概况》，《文物》1984 年第 10 期第 86 页。
[24] 湖南省文物管理委员会：《湖南长沙园冲工地古墓清理小结》，《考古》1957 年第 5 期第 40 页。
[25] 湖北省博物馆：《湖北江陵太晖观楚墓清理简报》，《考古》1973 年第 6 期第 342 页。
[26] 湖北省文化局文物工作队：《湖北江陵三座楚墓出土大批重要文物》，《文物》1966 年第 5 期第 33 页。
[27] 湖北省文物考古研究所：《江陵望山沙冢楚墓》第 159 页，文物出版社，1996 年。

内棺底板、挡板、盖板用铅条和燕尾榫现场套接而成[28]；河南叶县旧县（楚叶城遗址[29]）1号战国早期墓，出土铅器20件，铅马饰15件（M1：30），外棺四周有5枚铅质棺钉（M1：63）[30]；离擂鼓墩二号墓不远的随州市安居镇徐家嘴的汪家湾春秋晚期一曾国墓，出土残铅方壶2件[31]，等等。这些铅锡合金器的发现，表明东周时期楚文化区的铅锡冶炼技术已十分成熟，而且器物形式多样，有礼器、容器、货币，还有作为焊料的铅锡合金及冶炼半成品的铅、锡块，可能用作它途。在这些发掘品当中，只有为数不多的器物经过了科学检测，由于铅与锡在发掘出土时不易分清，也不排除将铅、锡器误判的可能，因此应对发掘报告中的更多铅、锡器物进行科学分析以明确其具体合金组成，从而为考古研究提供更为科学的论据。到目前为止，对先秦铅锡金属技术的研究都是从青铜器中的铅锡合金组成及铅锡器物分析入手的，而关于具体的铅、锡冶炼技术还没有，这也与铅、锡冶炼遗址难以发现有关，如果要更进一步地探讨这一问题，考古发掘工作者应更多地重视金属冶炼渣，通过炼渣的分析或许能为铅锡冶炼技术提供新的证据。



图二六　铜－硫系平衡相图

5. 铜器中的夹杂物

经金相观察的绝大部分青铜器普遍存在硫化物夹杂，且将近一半存在大量硫化物夹杂。这些硫化物的形态多为粒状或块状的灰色颗粒，大小不等，有的在铅颗粒附近，形状不规整，多分布于晶粒间界，较多细小的颗粒分布在晶粒中（见铜器金相照片）。在进行电镜能谱成分分析的23件铜器中，有16件器物被检测到硫化物颗粒，约占分析总数的70%，这类器物包括：甬钟2件，鼎4件，炭盆1件，簋2件，豆1件，壶1件，尊缶1件，盥缶2件，板形饰件1件，釜1件。

从分析结果来看，簋M2：41的硫含量最高，平均成分为1.1%，其他器物均未能达到平均含硫1%的水平。根据点分析结果，硫化物含铜、锡（或铅）、铁、砷、硫，其中硫含量分布在9%～16%之间，多数集中在10%～14%。如果这些硫化物是硫化亚铜（Cu_2S），其铜与硫质量比应为4：1，然而铜的质量分数多为70%～86%，显然硫化物的点分析结果中铜与硫的质量比要远大于这个数，因此这些硫化物不是简单的硫化亚铜化合物。根据铜—硫平衡相图（图二六），在液态时铜与硫能有限互溶地形成两种液相L1和L2；固态下，铜与硫形成硫化亚铜（Cu_2S）。当铜硫系中

[28] 宋国定等：《新蔡发掘一座大型楚墓》，《中国文物报》1994年10月23日。
[29] 马世之：《中原楚文化研究》第210页，湖北教育出版社，1995年。
[30] 河南省文物研究所、平顶山市文物管理委员会、叶县文化馆：《河南省叶县旧县1号墓的清理》，《华夏考古》1988年第3期第16页。
[31] 随州市博物馆：《湖北随州市安居镇发现春秋曾国墓》，《江汉考古》1990年第1期第10页。

硫的质量分数达到0.84%时，发生共晶反应，在1068℃下分解为铜的α固溶体和Cu_2S；当硫的含量超过0.84%时，Cu_2S从液相中析出，且分布于铜的晶界周围。因此，上述铜器中的硫化物夹杂不是硫化亚铜，而是铜与硫化亚铜的中间相，即$Cu-Cu_2S$共晶化合物。

在这些硫化物夹杂中，除铜和硫外，还含有不等量的锡和铅。硫化物中的锡，应是结晶过程中与铜结合形成的，而铅作为单独相易与硫化亚铜低熔点相存在于晶界间，硫化物的点分析结果中多数伴随有一定量的铅含量。

铜器中普遍存在的硫化物夹杂现象，反映了当时的炼铜技术。中国至迟在春秋早期已经掌握了"硫化矿—冰铜—铜"工艺[32]，战国时期可能开采的铜矿更多是硫化矿，从时代特征和技术发展水平上来说，曾国青铜器中的硫化物夹杂可能是用硫化矿炼铜所致，而非来自不纯的氧化矿。残留在器物中的大量硫化物夹杂，也说明铜的纯度不高，或许粗铜锭未经过提纯即用来铸造青铜器。最近的研究表明，擂鼓墩二号墓青铜器铸造质量低劣，器物造型缺乏生气且有变形，铸件错缝现象普遍，脱范较差，与曾侯乙墓造型复杂且工艺精湛的青铜器相比，擂鼓墩二号墓青铜器铸造质量较为粗糙[33]。由此看来，擂鼓墩二号墓青铜器不仅本身的青铜材质质量不高，而且铸造技术也远不如曾侯乙墓青铜器群，这种现象或许与一定的技术与社会因素有关。

6. 铜器中出现的铁和砷等其他微量元素

在铜器成分分析结果中，还发现部分样品含微量铁或砷。其中2件样品的铁含量超过1%，分别是牛形钮盖鼎M2：55局部区域存在铁偏析，面扫描含铁量为1.4%；鸟形饰件M2：166微区面扫描平均含铁3.4%，还有6件样品有含铁的硫化物，这些样品是镬鼎M2：32、牛形钮盖鼎M2：55、升鼎M2：64、簋M2：45、簠M2：50和板形饰件M2：169-5，铁与硫不一定同时存在，有部分含铁的点不含硫。在含铁的硫化物夹杂中，铁的成分几乎都在1%～9%之间，且集中分布在3%～8%，只有一件器物例外，即簠M2：50的两个点分析显示含铁29.9%和50.2%。铜器中铁的引入有两种方式：（1）炼铜原料是品位不高的铜矿石，这种矿石含铁，晚期炼炉温度较高，在较强的还原氛下铜矿中的铁被还原进入铜中。（2）冶炼时加入熔剂（铁矿石）造渣，也会使铁还原进入铜中。这种现象在楚文化区的其他地方也存在，如湖北大冶铜绿山古矿冶遗址出土的铜锭含铁5.4%[34]，当阳赵家湖楚墓出土的春秋中期的鼎、战国中期的削刀、战国晚期的剑都含有少量的铁[35]。铜器中铁的出现是青铜时代晚期的一个特点，由于未能分析冶炼炉渣，因此对于这批铜器的具体冶炼工艺还难以判定。

在检测的擂鼓墩二号墓青铜器中有2件样品含微量砷，分别是牛形钮盖鼎M2：68微区面扫描平均含砷0.7%，甬钟M2：91点分析发现有两个点含砷，其砷含量分别为1.8%（同时含硫12.2%，不含铁）、2.2%（不含硫和铁）。在青铜时代晚期的曾国青铜器中，砷的出现，有可能是由炼铅所含杂质带入青铜中的，这种杂质可能是与方铅矿共生的硫砷铁矿（FeAsS）[36]。

---

[32] 李延祥、韩汝玢、柯俊：《铜绿山Ⅺ号矿体古代炼铜炉渣研究》，《铜绿山古矿冶遗址》第233页，文物出版社，1999年。

[33] 张昌平：《曾国青铜器研究》第147～148页，北京大学博士研究生学位论文，2007年。

[34] 冶军：《铜绿山古矿井遗址出土铁制及铜制工具的初步鉴定》，《文物》1975年第2期第21页。

[35] 孙淑云：《当阳赵家湖楚墓金属器的鉴定》，《当阳赵家湖楚墓》，文物出版社，1992年。

[36] 孙淑云、王大道：《广西、云南铜鼓合金成分及金属材质的研究》，《中国冶金史论文集》（二）第205页，北京科技大学学报编辑部，1994年。

7. 铜器的锈蚀状况与自由铜沉积

经分析的铜器样品，绝大多数存在锈蚀现象，且有11件器物锈蚀严重，锈蚀通常发生在（α＋δ）共析体。铜器锈蚀区域存在大量赤铜矿及少量自由铜沉积。赤铜矿是青铜器腐蚀过程中铜被氧化形成的，系常见的锈蚀产物，在潮湿的空气中还可能进一步转化为孔雀石或蓝铜矿，如果环境中含有氯离子或氯化物，还有可能形成粉状锈。观察到的这批铜器样品，并无有害锈，但锈蚀现象的出现应引起重视。对于这批馆藏青铜器，应尽量给予相对密闭和干燥的保存环境，以防止氧化的进一步加剧和有害锈的生成。对于自由铜产生的原因，有学者认为是青铜合金电化学腐蚀造成的：当电化学腐蚀发生时，部分δ相被侵蚀，其中的铜被溶解到电解液中以铜离子形式存在，电化学作用使铜离子重新得到电子形成纯铜颗粒留在铸造缩孔、裂隙中[37]。还有观点认为，铜晶粒的形成是反合金作用，（α＋δ）相中锡被氧化析出铜[38]；铜晶粒的出现是铜锡合金扩散相变的结果[39]。最近几年，有学者总结了这些研究成果，并就吴国青铜兵器中出现的铜晶粒进行了分析，认为自出铜的析出是一种相当复杂的矿化过程，与合金成分、加工工艺、埋藏环境、季节变化等诸多因素有关[40]。从目前的研究来看，对于自由铜形成机理没有达成共识，但不论如何，自由铜的出现是一个复杂的过程,可能以上所列的诸多因素会共同或部分地起作用从而导致产生这一现象。青铜器中自由铜的出现是铜器的长期时效组织，在实验室模拟的条件下很难得到，可以作为判定古物的因素之一，但并非所有的古代铜器都会有自由铜出现。

8. 青铜器合金成分与“六齐·钟鼎之齐”的关系

《考工记》记载“金有六齐。六分其金而锡居一，谓之钟鼎之齐；五分其金而锡居一，谓之斧斤之齐；四分其金而锡居一，谓之戈戟之齐；参分其金而锡居一，谓之大刃之齐；五分其金而锡居二，谓之削杀矢之齐；金锡半，谓之鉴燧之齐。”但近些年来，通过科学检测商周时期青铜器的合金配比与《考工记》记载的相差甚远[41]。郭沫若考证为春秋年间齐国的官书[42]，另有学者认为“内容绝大部分是战国初年所作，有些材料属于春秋末期或更早，编者间或引用周制遗文以壮声威，在流传过程中免不了有所增益或修订。尽管如此，今本《考工记》大体上能和战国初期的出土文物相互印证，表明其基本内容未变，它作为我国上古至战国的手工艺科技知识的结晶，是可以信赖的”[43]。

目前对《周礼·考工记》中钟鼎之齐的合金配比有两种理解：①“金”指青铜，“六分其金而锡居一”指青铜合金六等分，铜占五分，锡占一分，即铜锡比为5∶1；②“金”指纯铜，“六分其金而锡居一”指青铜合金分为六等分，铜占六分而锡占一分，即铜锡比为6∶1。根据表二青铜

[37] 孙淑云：《太原晋国赵卿墓青铜器的分析鉴定》，《太原晋国赵卿墓》第266页，文物出版社，1996年。
[38] 万家保：《关于中国古代青铜器中“纯铜晶粒”的问题》，《文物保护与考古科学》1989年第1卷第2期。
[39] 王昌燧、吴佑实、范崇政等：《古铜镜表面层内纯铜晶粒的形成机理》，《科学通报》1993年第38卷第5期。
[40] 贾莹、苏荣誉、毛颖：《吴国青铜兵器中的铜晶粒及其成因的探讨》，《吴国青铜器综合研究》，科学出版社，2004年。
[41] 吴来明：《“六齐”、商周青铜器化学成分及其演变的研究》，《文物》1986年第11期第83页；陈铁梅：《定量考古学》，北京大学出版社，2006年。
[42] 郭沫若：《古代研究的自我批判》，《十批判书》，科学出版社，1956年。
[43] 闻人军：《考工记导读》第138页，巴蜀书社，1988年。

礼器的成分数据，只有甬钟 M2：81、M2：91 与《考工记》所述“钟鼎之齐”较接近（“金”按纯铜理解），其余的钟鼎包括青铜容器均与“钟鼎之齐”的铜锡比相差甚大，且绝大多数器物铜锡比偏高。另有一件釜（M2：11）其铜锡比为 7.1：1，按上述理解“五分其金而锡居一，谓之斧斤之齐”，铜锡比应为 4：1 或 5：1，显然两者相差较远。因此本次经过检测的擂鼓墩二号墓青铜礼器的铜锡成分与“六齐”也是不一致的。

三　结 论

综上，通过对擂鼓墩二号墓出土38件青铜器的金相组织观察和元素组成分析，发现除一件甗（耳部）为铸后冷加工外，其他铜器的金相组织均为典型的青铜铸造组织，材质为铅锡青铜、锡青铜、高锡铅青铜，绝大多数器物平均成分锡含量高于铅含量，但其合金配比与《考工记》记载相差甚远，没有体现出明显的规律性，表明这批青铜的合金配比不太严格，铸制工艺较为粗糙。从青铜合金配比及铸制工艺上均不能与邻近的曾侯乙墓出土青铜器相比，这可能与墓主人所处的时代有关。

擂鼓墩二号墓出土的2件铅锡合金制品、纯铅焊料以及青铜器的合金成分分析结果，表明当时锡、铅冶炼技术已较为发达，已能用纯锡、纯铅来有意识地进行青铜合金配比，并用作焊料，且锡料来源较为丰富。目前鄂西北地区已出土一定数量的纯锡器，并且据文献记载当地有锡矿资源，但深入的科学分析尚未进行，希望得到学界的充分重视。

致谢：本文得到国家自然科学基金（10405003）资助。随州市博物馆馆长黄建勋先生，鄂州博物馆名誉馆长董亚巍先生，北京大学吴小红教授、崔剑锋博士、硕士生周文丽，北京科技大学李延祥教授及博士生黄全胜、李建西等为样品选取、实验工作提供大力指导与帮助，作者对此表示感谢。