

盘龙城遗址小嘴商代冶金遗物的分析与研究

刘思然 邹秋实 路晋东 陈坤龙 陈建立

(北京 海淀 100083) (湖北 武汉 430072) (北京 海淀 100871)

摘要:本研究通过对盘龙城遗址小嘴出土铜冶金渣、坩埚、炉壁残块以及铜器的科学分析,确认了该区域在盘龙城四、五期时存在青铜熔铸活动,并可能延续至六、七期。小嘴发掘区出土坩埚为浅腹侈口型,使用当地高铁易熔黏土加粗砂制成,其形制有别于前人认定的盘龙城“熔铜陶缸”,与郑州商城铸铜遗址出土坩埚也存在差异。小嘴铜器合金类型以铜-锡-铅三元合金为主,兼有少量铜锡和铜铅合金,铜块中部分可能为原料或半成品。小嘴铜器的铅锡含量显著低于以往发表的盘龙城铜器分析结果,可能与两次分析的器物类型差异以及不同实验室间分析数据的系统差异有关,但也显示了盘龙城曾生产低铅、锡器物。综合小嘴与以往发表的盘龙城铜器数据,郑州与盘龙城两地间铜器成分差异不显著,两地是否存在金属工艺与铅锡使用模式上的不同仍需进一步研究。

关键词:商代早期;盘龙城遗址小嘴地点;铜器;冶金渣;熔铜坩埚

中图分类号:K871.3

文献识别号:A

文章编号:1001-0327(2020)06-0126-12

一、引言

盘龙城是商代二里岗期长江中游的重要遗址,出土了数量众多的青铜容器、兵器、工具等。由于盘龙城青铜器的造型风格与郑州二里岗期青铜器高度一致,因此盘龙城是否存在本地青铜生产一直为学界所关注。目前有关这一问题的讨论主要集中在对盘龙城出土铜器风格、类型和工艺细节的考察^[1],对盘龙城、郑州两地铜器合金成分、微量元素含量、铅同位素比值以及泥芯稀土元素含量的比较^[2],以及对盘龙城出土陶缸及灰烬沟等疑似冶铸遗物、遗迹的考古学观察^[3]三个方面。近年来随着盘龙城遗址考古工作的不断开展,与冶铸有关发现的数量也在不断增加^[4]。2015~2017年武汉大学历史学院对盘龙城小嘴进行发掘过程中,清理出数量较多的陶范、坩埚和铜冶金渣等与青铜铸造活动直接相关的遗物。前期便携式荧光仪(pXRF)检测显

示,发掘区多个地点的土壤铜含量明显偏高,可能与青铜冶铸活动产生的污染有关^[5]。本研究对小嘴出土铜冶金渣、坩埚以及小件金属样品进行了科学分析,以期揭示其所代表的冶金活动的技术内涵,并探讨郑盘两地冶金技术的异同。

二、样品与分析方法

本次共选取28件样品进行研究,其中小件金属样品18件,铜冶金渣7件,坩埚和炉壁残块3件(表一;图一、二)。大部分样品年代属小嘴第二组,即盘龙城第四、五期前后,相当于二里岗上层一期偏晚阶段;仅H16、T0315^③和T0114^③出土遗物可能晚至第三组,即盘龙城六、七期前后,相当于二里岗上层二期偏晚。18件青铜小件中2件为铜爵足残块(T0214^⑤:5、T0315^③:1),1件为铜刀残块(T2015G1:8),1件为铜镞(T0116^④:3),1件为扁平状铜器残块(T0116^⑤:6),疑似为铜刀类工具。其余13

作者:刘思然、陈坤龙,北京科技大学科技史与文化遗产研究院;邹秋实、路晋东,武汉大学历史学院;陈建立,北京大学中国考古学研究中心、北京大学考古文博学院。

表一 北科大科技史与文化遗产研究院科技考古实验室扫描电镜能谱分析精度测试结果

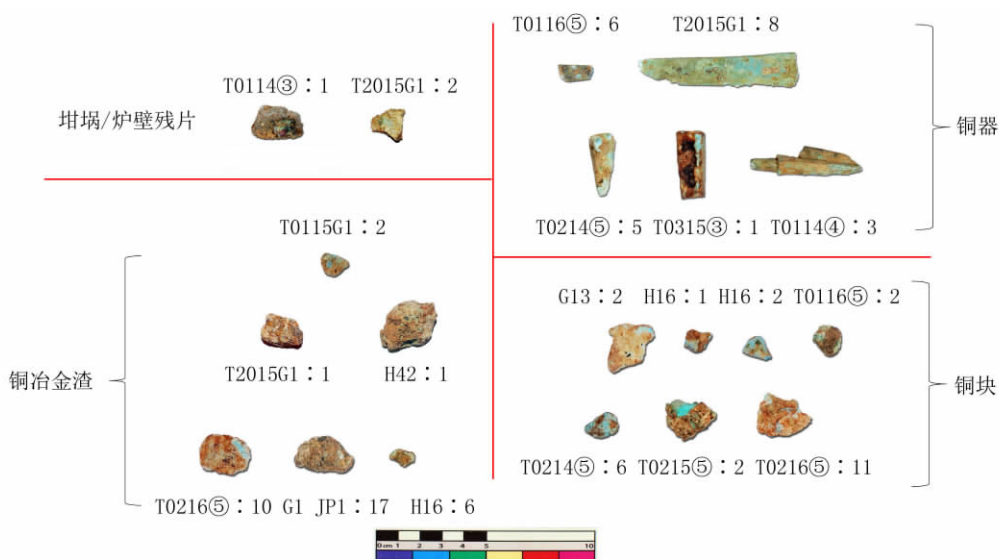
	Cu	Sn	Pb	Zn	As	Co
标样认定值	80.300	12.600	2.600	1.960	1.071	0.443
本实验室测量结果	78.1	12.7	2.8	2.0	1.1	0.5
相对误差%	2.7	-0.8	-7.7	-2.0	-2.7	-12.9

表二 盘龙城遗址小嘴铸铜遗物检测样品信息表

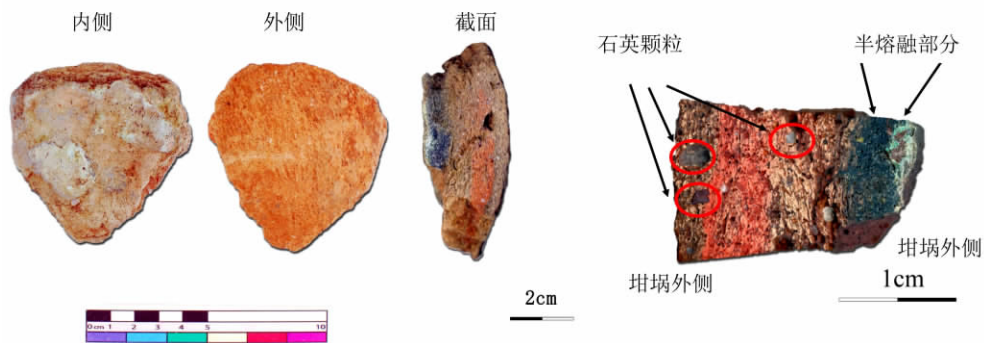
编号	样品号	名称	分期	描述
1	G13:2	铜块	第二组	长 2.6cm, 宽 2.1cm, 不规则长圆状
2	T0115G1:2	铜块	第二组	长 1.2cm, 宽 1.1cm, 不规则三角形状
3	T0116④:11	铜块	第二组	长 1.0cm, 宽 0.4cm, 长条状
4	T0116④:3	铜箭镞	第二组	长 5.1cm, 一侧翼残
5	T0116⑤:2	铜块	第二组	长 1.4cm, 宽 1.3cm, 不规则球状
6	T0116⑤:6	铜器残片	第二组	其中铜器残块长约 1.9cm, 呈扁平片状, 截面呈三角形, 疑似为一铜刀残块
7	T0214⑤:5	铜爵足残块	第二组	残长 2.9cm, 为足跟尖部
8	T0214⑤:6	铜块	第二组	长 1.6cm, 宽 1.1cm, 不规则长圆状
9	T2015G1:15	铜粒	第二组	长 1.5cm, 宽 1.1cm, 不规则三角形状
10	T0215⑤:2	铜块	第二组	长 2.2cm, 宽 1.8cm, 不规则三角形状
11	T0216⑤:5	铜块	第二组	长 2.4cm, 宽 1.8cm, 不规则长圆状
12	T0216⑤:11	铜块	第二组	长 2.5cm, 宽 1.7cm, 不规则长圆状
13	T2015G1:8	铜刀	第二组	残长 7.1cm, 最宽处 1.5cm, 直背弧刃
14	T2016G1:2	铜块	第二组	长 1.6cm, 宽 0.8cm, 长条状
15	T0315③:1	铜爵足残块	第三组	残长 3.1cm, 为足部中断, 断口平整, 似人为加工
16	H16:1	铜块	第三组	长 1.2cm, 宽 1.0cm, 不规则长圆状
17	H16:2	铜块	第三组	长 1.4cm, 宽 1.0cm, 三角形状
18	H16:5	铜块	第三组	长 0.8cm, 宽 0.6cm, 不规则球状
19	H42:1	铜冶金渣	第二组	长 1.6cm, 宽 1.6cm, 三角形状, 表面青灰色, 多孔
20	H42:8	铜冶金渣	第二组	直径 0.6cm, 颗粒状, 多孔, 表面有少量绿色铜锈
21	T0216⑤:10	铜冶金渣	第二组	长 1.8cm, 宽 1.4cm, 不规则长圆状
22	T2015G1:1	铜冶金渣	第二组	长 1.9cm, 宽 1.2cm, 不规则长方形, 表面呈黑色, 多孔, 附有少量绿色铜锈
23	T1916G1:2	铜冶金渣	第二组	长 1.3cm, 宽 1.2cm, 不规则球状
24	G1 JP1:17	铜冶金渣	第二组	长 2.7cm, 宽 1.6cm, 不规则长圆状
25	H16:6	铜冶金渣	第三组	长 1.2cm, 宽 0.7cm, 不规则长圆状
26	G1 JP3:18	坩埚	第二组	残长 7.4cm, 宽 7.3cm, 残片成三角形, 内表面粘有渣层, 外表面饰有绳纹, 侧面呈弧形内凹
27	T2015G1:2	坩埚/炉壁	第二组	长 1.7cm, 宽 1.6cm, 呈三角形, 内表面粘有绿色渣层, 外表面呈青灰色
28	T0114③:1	坩埚/炉壁	第三组	长 2.3cm, 宽 1.5cm, 长方形, 内表面粘有一颗呈红色和绿色的铜渣, 内侧陶质呈黑色, 外侧青灰色

件铜块样品器型不可辨识, 样品多呈不规则状。7件铜冶金渣直径在2~5cm之间, 外表为黑色或青灰色, 质地疏松多孔, 密度较低, 表面附有灰绿色锈蚀。3件坩埚/炉壁样品中G1 JP3:18残长10、残宽6、厚约3cm, 内壁附着一层厚度约1~5mm的渣层, 不见分层现象; 渣层表面可见灰绿色锈蚀, 显示其可能为青铜冶铸活动中用于熔化或盛放铜液的坩埚^⑥(图二)。

本次发掘中出土了多件与其类似的坩埚残片, 从截面观察, 其内侧与铜液接触区域呈灰黑色, 且有部分熔融现象, 中间部分为黄色至浅红色, 最外侧再次变为浅黄色, 未见熔融现象(图二)。推测坩埚内侧受热温度较高, 使用时为内加热。坩埚剖面的颜色变化说明其曾进行过预烧, 外侧因经历高温而呈黄色, 中间部分因未烧透仍呈红色; 坩埚外侧绳纹装饰



图一 小嘴出土部分金属小件、铜冶金渣与坩埚/炉壁残块照片



图二 小嘴出土坩埚残片G1 JP3:18内侧、外侧及剖面照片

保存完好也支持坩埚经过预烧这一判断。T0114③:1整体呈青灰色,疏松多孔,断口处可见大量较大的石英颗粒,内侧呈灰黑色,附有绿色和暗红色渣层。T2015G1:2为灰色陶质残片,表面附一薄层灰绿色渣层。这两件样品可能为坩埚或熔炉内侧与铜液接触部分脱落的残块。

利用北京科技大学科技史与文化遗产研究院Leica DM4000金相显微镜,Tescan Vega III扫描电镜配备Bruker XFlash能谱仪对样品的金相结构、物相组成和化学成分进行分析。扫描电镜能谱分析条件为加速电压20kV,采集活时间60s。以MBH 32XN7A作为标准参考样品,元素含量低于检出限时数据表中以bdl

(below detection limit)表示,含量在0.5%以上元素的分析相对误差在10%以下,含量在0.1%~0.5%之间的元素分析相对误差在20%以下。对小件金属样品进行扫描电镜能谱分析时主要选取样品内部未经锈蚀的区域进行分析,分析结果中给出氧元素的半定量结果,以便评估所分析区域的锈蚀程度。

三、分析结果

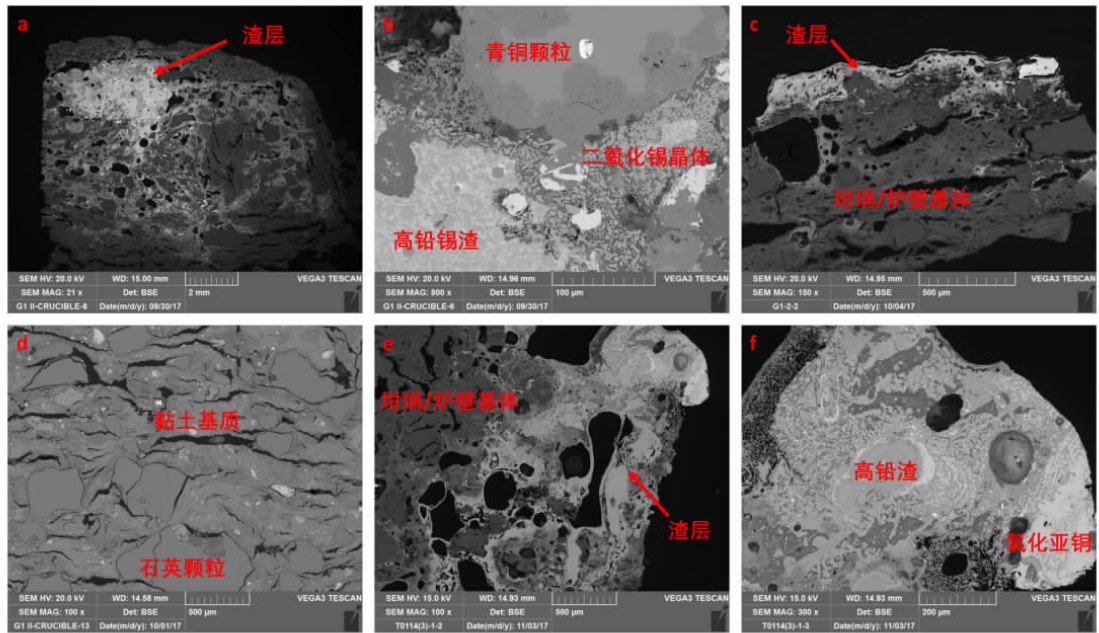
(一) 坩埚和炉壁

扫描电镜能谱面扫描分析显示坩埚G1 JP3:18渣层中SnO₂ (41.0%)、PbO (23.1%)和CuO (11.5%)含量较高。渣基体中含有大量弥散分布的针状、棒状和菱形二氧化锡(SnO₂)

表三

小嘴坩埚与炉壁残块渣层化学成分表

序号	编号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	SnO ₂	CuO	PbO
1	G1 JP3:18	bdl	0.9	6.1	9.4	2.7	bdl	4.3	bdl	1.0	41.0	11.5	23.1
2	T2015G1:2-1	0.8	0.6	27.7	19.7	15.8	2.8	1.4	0.6	4.2	bdl	2.8	23.5
3	T2015G1:2-2	1.7	bdl	6.0	46.5	bdl	4.8	1.3	bdl	3.2	bdl	2.7	33.8
4	T0114③:2-1	bdl	0.7	14.4	37.1	bdl	1.4	2.9	bdl	1.6	1.1	27.6	13.2
5	T0114③:2-2	bdl	bdl	6.8	2.5	23.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	59.3	8.3
6	T0114③:2-3	bdl	0.7	15.4	42.6	0.7	2.1	4.0	bdl	2.6	bdl	17.9	13.9
7	T0114③:2-4	bdl	0.9	17.2	4.6	15.1	bdl	3.0	bdl	3.2	31.1	2.9	22.1



图三 小嘴坩埚及炉壁残块的扫描电镜背散射电子照片

(a:G1 JP3:18坩埚渣层照片;b:G1 JP3:18坩埚渣层中青铜颗粒;c:T2015G1:2渣层与陶质基体;d:G1 JP3:18坩埚陶质基体照片;e:T0114③:2渣层与陶质基体照片;f:T0114③:2渣层照片)

晶体、菱形马来亚石(锡榴石)($\text{CaSnO}(\text{SiO}_4)$)晶体和方形氧化亚铜(Cu_2O)晶体。渣玻璃基质中PbO(60%)含量较高(图三)。渣层中夹有许多金属颗粒,大部分铜颗粒锈蚀较为严重,多为纯铜或铅锡青铜。T2015G1:2渣层中含大量PbO(23.5%)和少量CuO(2.8%),不含 SnO_2 。渣玻璃基体主要成分为 SiO_2 、PbO和CaO。T0114③:1渣层不均匀,PbO含量(8.3%~22.1%)、CuO含量(2.9%~27.6%) and SnO_2 (bdl-31.1%)均有较大波动,部分区域可见高PbO玻璃中包含大量聚集的氧化亚铜晶体(图三,d,此外也可见含有大量二氧化锡晶体的青铜颗粒。

三件样品陶质部分均夹有大量磨圆度中等的石英颗粒,粒径大部分在 $300\mu\text{m}$ 以上,较大者粒径可达 0.5cm 左右(图二),应为制陶过程中加入的廐和料。黏土基质本身较为纯净,可观察到氧化铁颗粒,化学分析显示黏土的FeO和 Al_2O_3 含量较高,成分与本地红土的化学成分接近,属易熔黏土。G1 JP3:18坩埚黏土基质中FeO含量(10.1%)高于另外两样品(4.8%~5.6%),靠近渣层处烧结严重并受到渣层侵蚀(图三,a)。

(二) 铜冶金渣

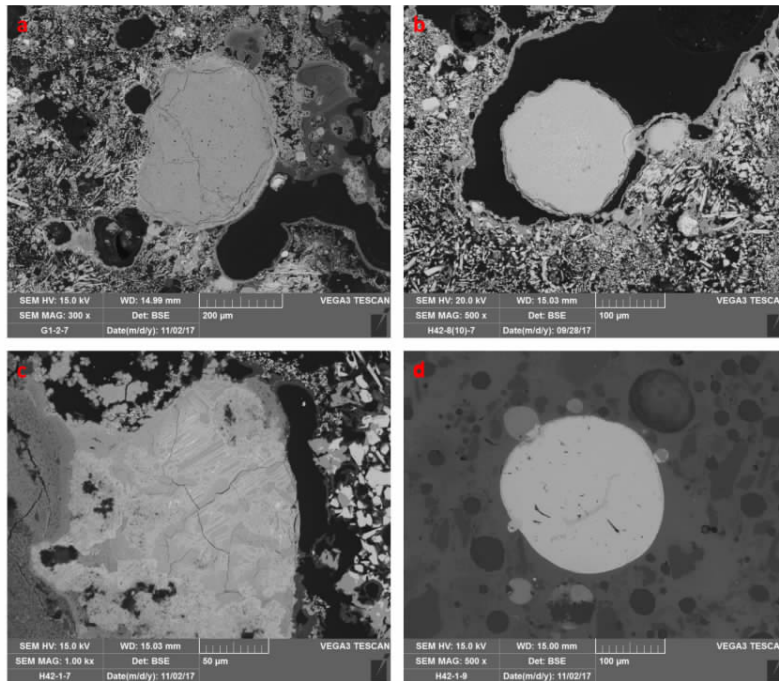
7件铜冶金渣样品中3件(T2015G1:1, H42:1, H42:8)以硅酸盐基质为主,其中 SnO_2 ,

表四 小嘴坩埚和炉壁残块陶质基体的平均化学成分与黏土基质化学成分

序号	编号	种类	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO
1	G1 JP3:18	平均成分	0.8	29.5	54.9	2.1	1.3	0.9	1.2	9.5
2	T2015G1:2	平均成分	0.7	22.0	72.6	bdl	bdl	bdl	bdl	4.7
3	T0114③:2	平均成分	0.6	27.5	65.6	bdl	0.8	0.5	bdl	4.9
4	G1 JP3:18	黏土基质	0.8	31.8	51.4	2.2	1.4	1.0	1.3	10.0
5	T2015G1:2	黏土基质	1.1	30.8	62.3	bdl	0.4	0.6	bdl	4.8
6	T0114③:2	黏土基质	0.5	30.7	62.2	bdl	0.8	0.3	bdl	5.6

表五 小嘴铜冶金渣化学成分表

序号	编号	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	FeO	SnO ₂	CuO	PbO
1	T2015G1:1	0.8	13.4	11.9	3.1	5.5	0.5	3.9	54.9	2.5	3.5
2	H42:1	0.4	12.0	11.7	7.5	3.6	bdl	3.2	47.0	5.7	8.9
3	H42:8	bdl	11.2	3.1	6.0	bdl	bdl	4.0	62.9	1.3	11.5



图四 小嘴铜冶金渣中的部分铜颗粒

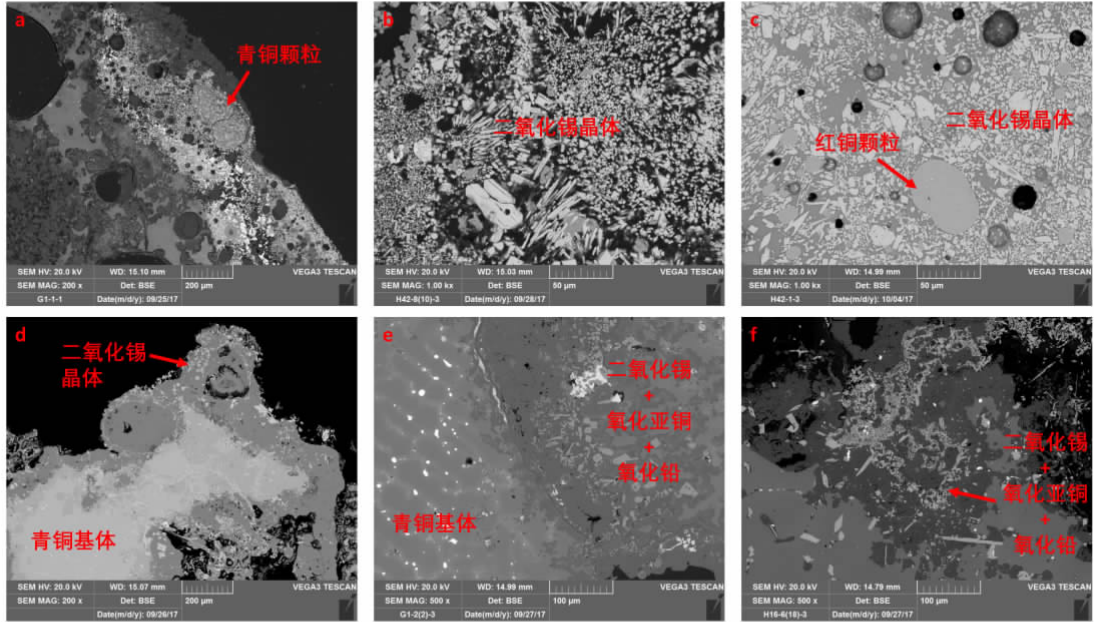
(a: 完全锈蚀的锡青铜颗粒;b: 铅锡青铜颗粒;c: 完全锈蚀青铜颗粒,但从颗粒中残留的假晶可以判断其中含有大量δ相,锡含量可能达到20%~30%;d: 红铜颗粒)

PbO和CuO含量较高,炉渣中常见棒状及菱形二氧化锡晶体,四方形马来亚石以及氧化亚铜晶体,玻璃态基质中PbO含量较高(表四,图五)。与坩埚和炉壁残块的渣层相比,这3件冶金渣的SnO₂含量较高(47%~62.9%)而PbO含量则相对较低(3.5%~11.5%)。渣中常见青铜颗粒,但大部分青铜颗粒已经锈蚀,无法确定

其化学成分。从锈蚀颗粒中残留的假晶组织可初步判断其锡含量波动很大,部分颗粒的锡含量较高(图四)。

另外4件样品(T0216⑤:10, H16:6, T1916G1:2, G1 JP1:17)的截面有金属光泽,而显微分析显示其金属基体以及周围锈蚀层中含有大量菱形的二氧化锡晶体,与土壤埋藏环境中形成的二氧化锡锈蚀有显著差异,而与前述冶金渣样品相似(图五),其形成与高温氧化过程有关。模拟实验研究显示青铜在熔融浇铸过程中会因坩埚/熔炉内气氛的波动而发生氧化,冷却后可在金属基体上观察到二氧化锡

晶体^[7]。因此这几件样品可能为熔铜浇铸时铜液表层或飞溅的铜液滴与空气接触后形成的浮渣(dross)或流铜、溅铜(spillage),本文中统称为浮渣/流铜。对几件样品未遭氧化的金属基体进行扫描电镜微区分析发现其锡含量在4.9%~10.3%之间,其中3件的铅含量在1%以下,1件铅含量为3.7%(表六)。



图五 小嘴铜冶金渣及浮渣/流铜扫描电镜背散射电子照片

(a: T2015G1:1渣中青铜颗粒; b: H42:8渣中二氧化锡晶体; c: H42:1渣中二氧化锡晶体及红铜颗粒; d: G1 JP1:17浮渣中金属基体与渣相; e: T1916G1:2浮渣中金属基体与渣相; f: H16:6浮渣)

表六 小嘴熔铜浮渣/流铜样品中未氧化部分的化学成分表

序号	编号	种类	Cu	Sn	Pb	O
1	G1 JP1:17	浮渣/流铜	90.1	7.2	0.7	2.0
2	T0216⑤:10	浮渣/流铜	84.8	10.3	0.5	bdl
3	T1916G1:2	浮渣/流铜	89.0	6.7	3.7	0.6
4	H16:6	浮渣/流铜	91.8	4.9	0.2	3.1

(三) 金属小件

18件金属小件样品均为铸造组织，部分样品中可见尺寸较大的铅颗粒，大部分样品中含有硫化亚铜夹杂。2件爵足残块(T0214⑤:5, T0315③:1)中含有大量铅颗粒，扫描电镜能谱分析显示其成分接近，均为铅锡青铜，铅含量较高(15.7%, 10.4%)而锡含量相对较低(5.1%, 6.4%)。铜刀(T2015G1:8)，铜箭簇(T0116④:3)和铜器残片(T0116⑤:6)的锡含量均较高(11.4%, 14.6%, 14.4%)，金相组织中(α+δ)共析体析出明显，而铅含量在1.0%至6.1%之间，明显低于爵足样品。器型不可辨识的13件铜块样品中T0116⑤:2的锡(bdl)、铅(0.5%)均较低，其金相组织显示为红铜铸造α等轴晶基体，在晶界处可见数量很少的铅颗

粒。T0215⑤:2和T0115G1:2两件样品的锡含量较低，而铅含量分别为4.0%和18.2%，为铅青铜，金相组织中出现大量铅颗粒沿α等轴晶晶界分布的现象。

Pb-Sn二元散点图显示，小嘴第二组和第三组金属小件的化学成分没有显著差异。按器物类型进行区分则可观察到，铜容器与铜刀/铜箭簇的铅、锡含量差别较为显著，而铜块样品成分变化范围较大，不仅存在高铅和高锡样品，还有部分样品的铅、锡含量均低于5%，与铜器样品差异显著。

四、讨论

与铜器不同，铜冶金渣与坩埚、炉壁、陶范等冶金废弃物一般不会发生大范围的

表七

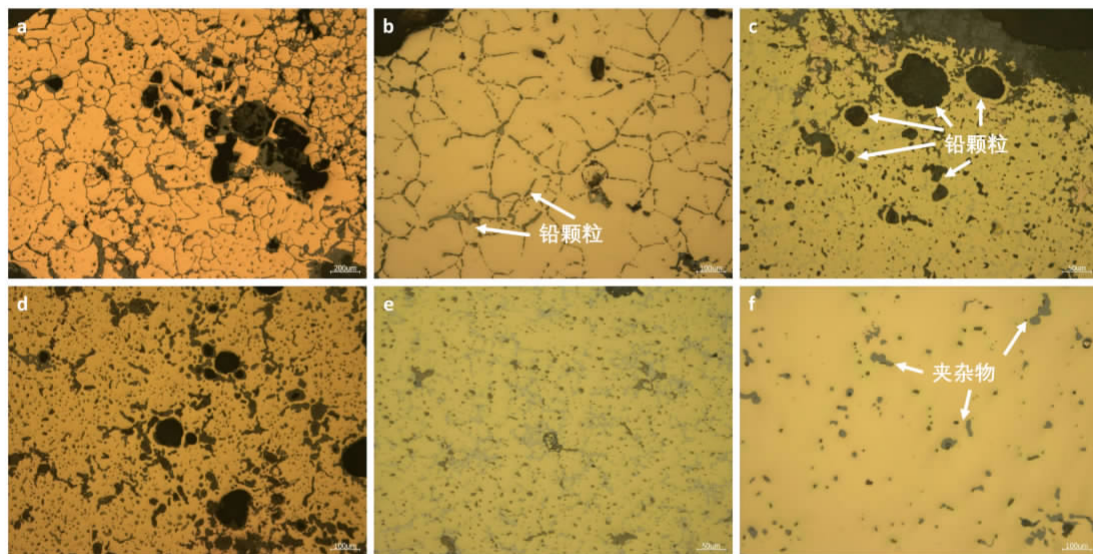
小嘴金属小件器物的金相组织与化学成分表

序号	编号	种类	金相组织	Cu	Sn	Pb	O
1	G13:2	铜块	α 树枝晶, 岛屿状($\alpha+\delta$) 共析体, 铅颗粒和夹杂物弥散分布	91.9	3.9	2.9	1.3
2	T0115G1:2	铜块	α 树枝晶, 少量岛屿状($\alpha+\delta$) 共析体, 大量铅颗粒, 较大尺寸铅颗粒弥散分布, 小铅颗粒沿晶粒间界分布, 铅颗粒内部可见少量夹杂物	79.1	1.5	18.2	1.2
3	T0116④:11	铜块	α 树枝晶, 大量岛屿状($\alpha+\delta$) 共析体, 少量铅颗粒弥散分布	89.6	5.3	4.1	1.2
4	T0116④:3	铜箭簇	α 树枝晶, 网状($\alpha+\delta$) 共析体, 少量夹杂物弥散分布, 样品内部共析体部分锈蚀	83.7	14.6	1.1	0.5
5	T0116⑤:2	铜块	α 等轴晶, 晶间腐蚀, 晶粒内部可见四方形氧化亚铜晶体。	97.8	bdl	0.5	1.8
6	T0116⑤:6	铜器残块	α 树枝晶, 网状($\alpha+\delta$) 共析体, 较大尺寸铅颗粒与夹杂物弥散分布	78.5	14.4	6.1	1.0
7	T0214⑤:5	爵足残块	α 树枝晶, 少量岛屿状($\alpha+\delta$) 共析体, 铅颗粒与少量夹杂物弥散分布, 共析体锈蚀严重	78.3	5.1	15.7	0.9
8	T0214⑤:6	铜块	α 树枝晶, 少量岛屿状($\alpha+\delta$) 共析体, 少量铅颗粒与夹杂物弥散分布	91.7	3.7	3.2	1.4
9	T0215⑤:2	铜块	α 等轴晶, 大量铅颗粒沿晶界分布	94.9	bdl	4.0	1.2
10	T0216⑤:5	铜块	α 树枝晶, 晶间腐蚀严重	79.7	11.3	0.4	8.6
11	T0216⑤:11	铜块	α 树枝晶, 少量岛屿状($\alpha+\delta$) 共析体, 少量夹杂物弥散分布	94.7	3.0	0.8	1.1
12	T2015G1:8	铜刀残块	α 树枝晶, 岛屿状($\alpha+\delta$) 共析体, 少量铅颗粒和夹杂物弥散分布	86.0	11.4	2.5	0.2
13	T2016G1:2	铜块	α 树枝晶, 网状($\alpha+\delta$) 共析体, 大量铅颗粒弥散分布, 可见直径 $50\mu\text{m}$ 以上的大铅颗粒, 锈蚀区域见自由铜沉积	74.2	11.3	12.8	1.1
14	T0315③:1	爵足残块	α 树枝晶, 少量岛屿状($\alpha+\delta$) 共析体, 大量铅颗粒弥散分布, 部分大尺寸铅颗粒脱落	81.6	6.4	10.4	1.5
15	H16:1	铜块	α 树枝晶, 网状($\alpha+\delta$) 共析体, 铅颗粒和夹杂物弥散分布	81.8	10.7	6.2	1.3
16	H16:2	铜块	α 树枝晶, 岛屿状($\alpha+\delta$) 共析体, 大量铅颗粒弥散分布, 铅颗粒锈蚀严重	78.7	4.1	15.6	2.1
17	H16:5	铜块	α 树枝晶, 少量岛屿状铅颗粒	96.4	2.3	0.7	0.6

搬运, 是判断古代铜冶铸生产的重要标志, 也是复原冶金活动的关键依据。先秦时期铸铜遗址中最为常见的冶金遗物是熔铜/合金渣, 渣体中常见团簇状分布的菱形和棒状二氧化锡晶体、方形氧化亚铜晶体、马来亚石晶体以及成分各异的铜颗粒。此类渣可在熔铜和配制合金两种冶金过程种产生。锡青铜熔化过程中如果坩埚或熔炉内的气氛氧化性较强, 青铜中的锡、铅甚至部分铜会氧化进入渣中, 在冷却过程中则析出形成晶体, 如果氧化过程较为彻底则青铜中的所有合金元素均会氧化而只余纯铜颗粒^[8]。反之当向金属铜中有意识添加金属锡、铅或其氧化物配制青铜合金时, 由于反应物的残留和反应产物的二次氧化, 也会形成含有铜、锡等金属氧化物的冶金渣。学界虽对如何分辨此两种过程进行过大量讨论, 但目前为止仍无具有普适性的判别标准^[9], 因而此类冶金渣统称为熔铜/合金渣。此外, 铸铜遗址还可能出现熔铜浮渣和流铜、溅铜, 后者一般仍保有金属内核, 但因受到高

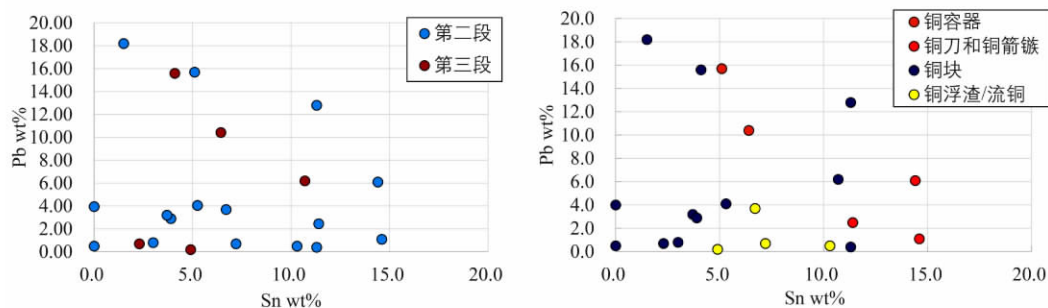
温氧化基体内部及周围出现菱形及棒状二氧化锡晶体^[10]。小嘴发现的铜冶金渣以及坩埚/炉壁内侧渣层, 从化学成分到物相组成均与熔铜/合金渣相符, 并发现了少量浮渣和陶范残块, 确证了这一区域曾发生熔铜、铸造活动。

盘龙城发掘报告及研究文章中多见有关“熔铜坩埚”的讨论, 此类坩埚主要指一类器壁上薄下厚, 器内作漏斗状的陶缸。徐劲松等将这些陶缸分为A、B、C三型, 通过模拟实验认为A型和B型可用于铸铜^[11]。但这些陶缸内壁大多未见因熔化铜液而产生的渣层, 少数报道粘有铜渣的陶缸也未经科技检测, 因此对其功能的判定尚存一定争议。小嘴出土了多件内壁附有灰绿色铜冶金渣的坩埚样品, 其形制与陶缸不同, 为浅腹侈口容器。本文的检测结果显示, 制作坩埚/炉壁的材料为掺入了大量粗石英颗粒的高铁易熔黏土, FeO和Al₂O₃较高而SiO₂含量偏低, 与盘龙城遗址出土陶器和本地生土的化学成分相似^[12]。这类浅腹侈口坩埚曾发现于郟县李营遗址二里头时期



图六 小嘴金属小件金相照片

(a:T0116⑤:2红铜组织;b:T0215⑤:2铅青铜组织,大量铅颗粒沿境界分布;c:T2016G1:2铅锡青铜组织,含有大尺寸铅颗粒;d:T0315③:1铅锡青铜组织;e:T0116⑤:6铅锡青铜组织,($\alpha+\delta$)共析体连接成网;f:T0216⑤:11铅锡青铜组织中含有大量夹杂物)

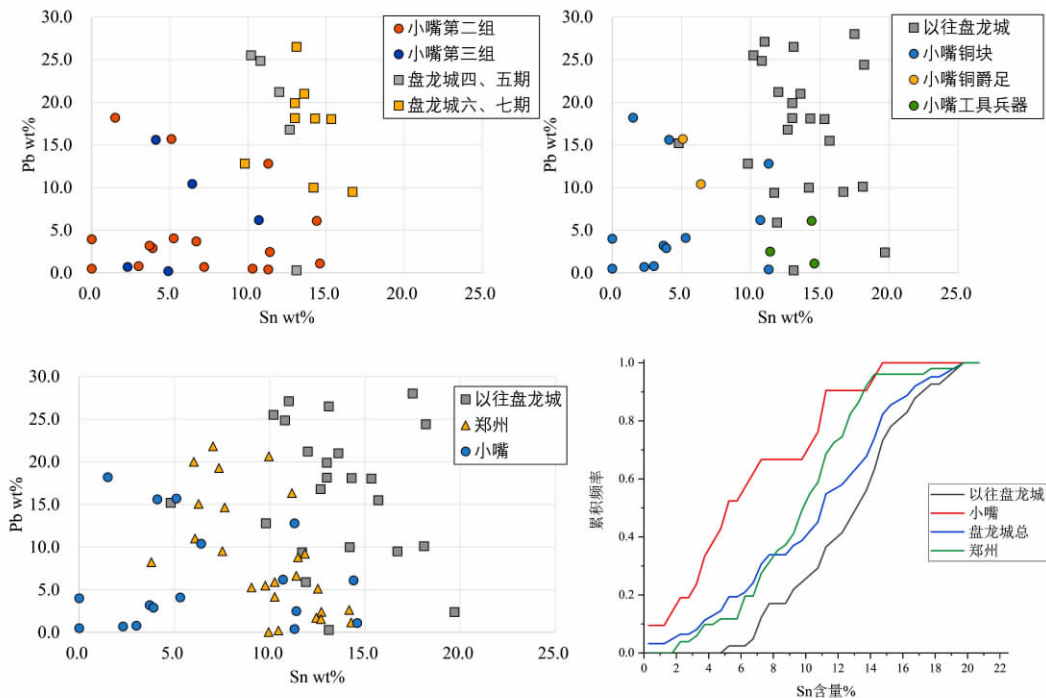


图七 小嘴出土金属小件的铅锡二元散点图

灰坑中^[13],但似与郑州商城南关外以及紫荆山北铸铜作坊发现的坩埚存在差异。根据发掘报告郑州商城坩埚可分为三类^[14],第一类为大口尊打掉口沿后改造而成的坩埚,内外壁均涂泥并附有较厚铜渣层,经检测确认为熔铜渣,且坩埚存在多次修补现象。第二类为粗砂质陶缸改造成的坩埚,形制为侈口、斜壁、平底或附加圈足,内壁涂泥,有渣层附着。第三类为泥质坩埚,数量很少,外壁糊草拌泥,或由草拌泥堆制而成,底径可达30~36厘米。郑州商城所见多为深腹坩埚,尺寸较大,常在内外壁进行涂泥,并有反复使用和修补形成的多层结构。笔者对南关外铸铜作坊几件坩埚

内衬“泥”层的分析显示其为低黏土高粉砂质材料。这些特点均不见于小嘴坩埚,两地间坩埚制作工艺间可能存在差异。

以往已有多位学者通过郑州地区二里冈期铜器和盘龙城铜器成分的对比,探讨郑盘两地铜器生产工艺及合金元素使用模式的差异。郑州铜器数据主要来源为田建花等分析的郑州市博物馆24件二里岗期青铜容器^[15],这批容器的大部为调查采集所得,该作者认为部分铜器的年代可早至二里岗下层阶段^[16]。此外,回族食品厂和南顺城街出土的部分铜器也经过检测^[17],但其年代可能晚至高代白家庄期^[18]。郝欣与孙淑云观察到盘龙城高铅铜器



图八 小嘴铜器与盘龙城青铜器及郑州二里岗期青铜器主量元素对比

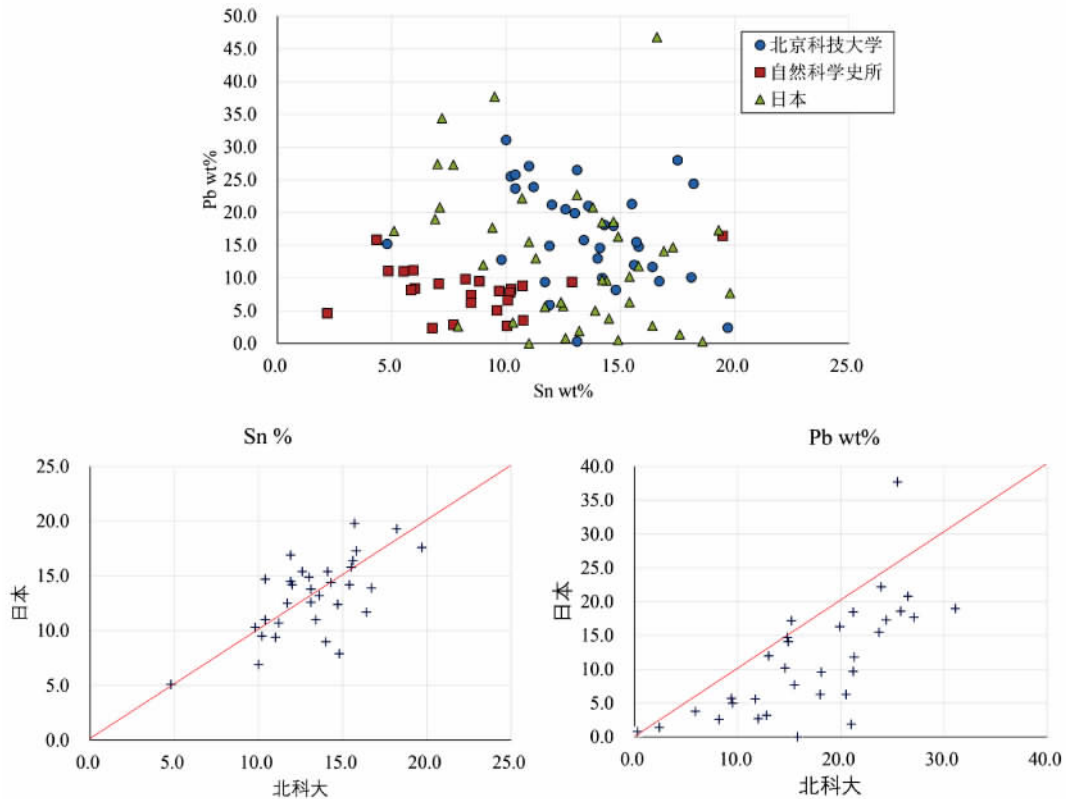
(右下图为各组器物锡含量的累积概率曲线,其中盘龙城总为以往盘龙城数据和小嘴铜器数据的总和)

显著多于郑州和晚期的殷墟铜器,可能显示了盘龙城在使用铅料方面的特殊性^[19]。刘睿良等比较了郑盘两地铜器的主微量元素含量,并通过K-S检验证明与郑州铜器相比,盘龙城铜器的锡含量显著偏高,可能显示郑盘两地工匠在锡料获取难易程度与使用模式上的差异^[20]。

将小嘴金属小件与以往发表的盘龙城青铜器化学成分进行铅锡散点作图^[21](图八),结果显示小嘴二、三组铜器的铅、锡含量整体低于相对应的盘龙城四至七期青铜器。将小嘴铜器与以往分析的盘龙城铜器和郑州地区二里岗期铜器进行对比可发现,郑州铜器的铅、锡含量大体上介于小嘴铜器和盘龙城铜器之间,且与小嘴铜器更为接近。若整体考虑小嘴和已发表的盘龙城铜器数据,郑州和盘龙城两地铜器的成分差异似乎并不明显,盘龙城铜器的总体锡含量累积概率曲线与郑州铜器较为接近(图八)。

对于这一结果可有多方面解读。小嘴铜

块部分可能为原料或半成品,其合金成分与成品铜器间可能存在差异。T0116⑤:2为不含合金元素的红铜,T0116④:11、T0214⑤:6、T0215⑤:2、T0216⑤:11、G13:2、H16:5几件铜块的铅、锡含量均小于5%,而T0115G1:2为低锡高铅青铜(Sn<2%,Pb>10%),这些合金类型在商代二里岗期青铜器中罕见(图八)。因此不排除这些铜块尚未完成合金配置,在铸造前还需向其中添加铅、锡料以调整其合金元素含量。T2015G1:2-1炉壁/炉壁残块的渣层分析结果只含铜、铅两种金属,可能与处理这类低锡高铅的半成品合金有关。第二,小嘴所生产的铜器类型与之前分析的盘龙城青铜器可能存在差异。小嘴铜块中两件爵足残块的铅含量明显高于铜刀、铜箭镞等工具和兵器残块,说明工匠可能针对不同类型器物使用不同的合金配比。目前已发表的盘龙城青铜器数据大部分为青铜礼容器,而小嘴铜块的器型大多无法辨识,考虑到其铅含量普遍偏低,可能部分为兵器和工具类制品的残块。第三,



图九 以往盘龙城三组分析数据对比图

(下图中红色斜线斜率为1,如两组分析数据较为接近,数据点应接近该斜线,反之则远离该直线。)

以往分析的盘龙城青铜器样品可能尚未涵盖盘龙城遗址铜器铅、锡含量的整体分布区间。两件爵足残块(T0214⑤:5,T0315③:1)的锡含量均低于7%,与以往分析的盘龙城铜礼容器存在显著差异(图八),证明盘龙城可能存在锡含量较低的铜容器。

最后,不同分析仪器间的系统误差以及器物锈蚀程度对于最终结果准确性的影响也值得注意。盘龙城发掘报告附录中铜器化学成分分析数据分别由北京科技大学、中国科学院自然科学史研究所和日本武藏工业大学三个研究组使用扫描电镜能谱测得^[22]。三组数据的在铅锡含量散点图上差异明显,其中北科大数据铅锡含量最高,自然科学史所最低,而日本数据介于二者之间(图九)。考虑到三组分析样品均以铜容器为主,但数据依不同实验室产生聚团,可能说明各实验室分析方

法间存在系统误差。实际上北科大组与日本组分析样品中有32件完全相同,考察这些样品的铅、锡含量数据发现两组结果间存在显著差异。锡含量的差异较为随机,数据点均匀分布在1:1斜线的两侧,少量样品的差异达5%以上,而铅含量作图显示北科大数据系统性高于日本数据,部分样品的差异可达10%以上。以上讨论中“以往盘龙城数据”均为北科大组数据,如更换成自然科学史所数据则其与小嘴数据间的差异明显缩小,与郑州数据几乎完全吻合。由于各组均未公布仪器数据质量评估结果,目前尚无法判断哪一组数据的准确度更高。扫描电镜能谱在分析古代高铅锡青铜器时受到缺少标准参考物质、微观组织偏析严重以及样品锈蚀等诸多因素的影响,在进行不同实验室间数据的相互比较时应充分考虑分析结果本身的误差对于结论的

影响。

虽然现有数据可能仍未完全概括两地铜器的成分特征,但至少可显示盘龙城也有生产低铅、锡含量铜器的可能。盘龙城与郑州在铅、锡料使用模式上的差异可能无法直接通过铜器的铅、锡含量进行判断。盘龙城是否具有独立于郑州的本地铜器生产技术传统仍然是一个值得探讨的问题,除依靠铜器本身的铅锡含量数据进行比较外还需要结合铸铜活动操作链的其他环节进行考察,利用坩埚、陶范等多种遗物反映的技术信息比较两地铸铜技术的异同。

五、结论

本研究通过对盘龙城小嘴出土铜器、铜块、冶金渣和坩埚/炉壁的分析,确认了小嘴发掘区第二组阶段存在青铜熔铸活动,且可能延续至第三组阶段。小嘴坩埚为本地易熔黏土掺入石英质粗砂制成,浅腹侈口,内加热使用,其形制有别于前人认定的盘龙城“熔铜陶缸”,与郑州商城出土坩埚也存在差异。小嘴铜器中工具兵器类样品的锡含量高于容器类,而容器的铅含量明显更高,显示工匠对于不同种类器物合金成分的有意识控制。小嘴铜块中部分铅锡含量显著低于其他二里岗期器物,它们可能为铸铜原料或半成品。与以往分析的盘龙城铜器相比,小嘴铜器的铅锡含量偏低,显示盘龙城有生产这类合金元素含量较低器物的可能,盘龙城与郑州商城在合金技术与铅锡使用方式上是否存在差异仍需继续研究。比较不同研究组以往发表的盘龙城铜器成分分析数据,不同实验室间的数据存在系统差异,现有数据的准确性仍需验证,在类似的比较研究中需要特别关注不同实验室间数据的可通约性。

致谢:本研究受到国家社会科学基金重大项目“中国冶金史”(17ZDA178)、“先秦时期中原与边疆地区冶金手工业考古资料整理与研究”(17ZDA219),国家自然科学基金项目“古代铁还原银铅冶炼技术研究”(51704023),国

家万人计划青年拔尖人才项目“商代青铜冶铸生产的技术图景”(ZYZZ2019008)和中央高校基本科研业务费(FRF-IDRY-19-001)资助。实验分析和论文写作过程中受到北京科技大学李延祥教授,潜伟教授和邹桂森博士的帮助,在此一并感谢。

注释:

[1]张昌平:《盘龙城商代青铜容器的初步考察》,《江汉考古》2003年第1期。

[2]刘睿良、马克·波拉德、杰西卡·罗森、唐小佳、张昌平:《共性、差异与解读:运用牛津研究体系探究早商郑州与盘龙城之间的金属流通》,《江汉考古》2017年第3期;黎海超:《试论盘龙城遗址的区域特征》,《南方文物》2016年第1期;南普恒、秦颖、李桃元、董亚巍:《湖北盘龙城出土部分商代青铜器铸造地的分析》,《文物》2008年第8期。

[3]邱诗莹:《浅谈盘龙城灰烜沟遗迹》,《南方文物》2016年第4期;徐劲松、董亚巍、李桃元:《盘龙城出土大口陶缸的性质及用途》,《盘龙城:一九六三至一九九四年发掘报告》,文物出版社,2001年,第599~607页。

[4]韩用祥:《盘龙城遗址首次发现铸造遗物及遗迹》,《江汉考古》2016年第2期。

[5]武汉大学历史学院、湖北省文物考古研究所、盘龙城遗址博物院:《武汉市盘龙城遗址小嘴2015~2017年发掘简报》,《考古》2019年第6期。

[6]本文中的坩埚定义为可移动的陶制冶金器具,一般从顶部鼓风加热。与之相对,熔炉则为不可移动的冶金器具,可从底部或顶部鼓风加热。参见周文丽、刘思然、陈建立:《中国古代冶金用坩埚的发现和与研究》,《自然科学史研究》2016年第3期。

[7]Dungworth, D. 2000. Serendipity in the foundry? Tin oxide inclusions in copper and copper alloys as an indicator of production process. *Bulletin of the Metals Museum* 32, 1~5.

[8]李延祥、许宏:《二里头遗址出土冶铸遗物初步研究》,《科技考古》(第二辑),科学出版社,2007年,第59~82页。

[9]目前一般认为如渣中存在超高锡青铜颗粒(Sn含量大于30%)其更可能与合金配置有关,相关讨论见以下文献及其中的参考文献。梁宏刚、孙淑云、李延祥、佟伟华:《垣曲商城出土炉渣炉壁内金属颗粒及矿物组成的初步研究》,《文物保护与考古科学》2009年第4期;Rademakers, F. 2015. *Into the Crucible: Methodological approaches to reconstructing crucible metallurgy, from New Kingdom Egypt to Late Roman Thrace*. Unpublished PhD thesis, UCL IoA, 443~448.

[10]Liu, S., Rehren, Th., Pernicka, E., Hausleiter, A. 2015. Copper processing in the oases of northwest Arabia: technology, alloys and provenance. *Journal of Archaeological Science* 53, 492~503.

[11]徐劲松、董亚巍、李桃元:《盘龙城出土大口陶缸的性质及用途》,《盘龙城:一九六三至一九九四年发掘报告》,文物出版社,2001年,第599~607页。

[12]李文杰:《盘龙城遗址普通陶器、硬陶、釉陶工艺研究》,《盘龙城:一九六三至一九九四年发掘报告》,文物出版社,2001年,第608~623页;南普恒、秦颖、李桃元、董亚巍:《湖北盘龙城出土部分商代青铜器铸造地的分析》,《文物》2008年第8期。

[13]张昌平、陈晖:《湖北郟县李营发现的铸铜遗存》,《考古》2016年第6期。

[14]河南省文物考古研究所:《郑州商城——1953~1985年考古发掘报告》,文物出版社,2001年,第348~349页。

[15]田建花、金正耀、齐迎萍、李功、汪海港、李瑞亮:《郑州二里岗期青铜礼器的合金成分研究》,《中原文物》2013年第2期。

[16]田建花:《郑州地区出土二里岗期铜器研究》,中国科学技术大学博士学位论文,2013年,第52~56页。

[17]河南省文物考古研究所、郑州市博物馆:《郑州新发现商代窖藏青铜器》,《文物》1983年第3期;河南省文物考古研究所、郑州市文物考古研究所:《郑州南顺城街青铜器窖藏发掘简报》,《华夏考古》1998年第3期。

[18]李维明:《郑州早商铜礼器年代辨识》,《故宫博物院院刊》2001年第2期。

[19]郝欣、孙淑云:《盘龙城商代青铜器的检验与初步研究》,《盘龙城:一九六三至一九九四年发掘报告》,文物出版社,2001年,第517~538页。

[20]刘睿良、马克·波拉德、杰西卡·罗森、唐小佳、张昌平:《共性、差异与解读:运用牛津研究体系探究早商郑州与盘龙城之间的金属流通》,《江汉考古》2017年第3期。

[21]以往盘龙城数据来源为:郝欣、孙淑云:《盘龙城商代青铜器的检验与初步研究》,《盘龙城:一九六三至一九九四年发掘报告》,文物出版社,2001年,第517~538页。

[22]郝欣、孙淑云:《盘龙城商代青铜器的检验与初步研究》,《盘龙城:一九六三至一九九四年发掘报告》,文物出版社,2001年,第517~538页;何堂坤:《盘龙城青铜器合金成分分析》,《盘龙城:一九六三至一九九四年发掘报告》,文物出版社,2001年,第539~544;陈建立、孙淑云、韩汝珍、陈铁梅、斋藤努、坂本埜、田口勇:《盘龙城遗址出土铜器的微量元素分析报告》,《盘龙城:一九六三至一九九四年发掘报告》,文物出版社,2001年,第559~573页。

Scientific Analysis and Investigation of Metallurgy-related Remains of the Shang Dynasty at Xiaozui of the Panlongcheng site

Liu Siran, Chen Kunlong (Beijing 100083)

Zou Qiushi, Lu Jindong (Wuhan, Hubei 430072)

Chen Jianli (Beijing 100871)

Abstract: The present paper reports analytical results of slag, crucible/furnace fragments and bronze artifacts unearthed from the Xiaozui site, which confirm bronze processing activities at Panlongcheng during its 4th and 5th stages (and possibly 6th and 7th stages as well). The crucibles revealed at Xiaozui all have a shallow belly and a wide flared mouth, manufactured with iron-rich non-refractory clay and coarse sand temper. They are stylistically different from those from the Shang City of Zhengzhou as well as the large ceramic jars from Panlongcheng previously speculated as bronze melting vessels. The bronze artifacts from Xiaozui are mainly copper-tin-lead (Cu-Sn-Pb) ternary alloy with a small proportion of copper-tin (Cu-Sn) and copper-lead (Cu-Pb) alloys. Bronze fragments might have served as raw materials or semi-products. The lead and tin contents of Xiaozui artefacts are considerably lower than those of previously analyzed Panlongcheng ritual vessels. Though the inter-lab analytical errors need to be further assessed, it clearly demonstrates that bronze artifacts with low tin or lead were indeed produced at Panlongcheng. A combined dataset of Xiaozui and previously published Panlongcheng bronze suggests no significant difference between Zhengzhou and Panlongcheng in bronze composition. Further study is needed to understand to what extent the two early Shang sites differ in metallurgical technologies and tin/lead use.

Keywords: the Early Shang Dynasty, the Xiaozui locality at the Panlongcheng site, bronze artifacts, slag, bronze processing crucible

(责任编辑、校对:许静思)