



河南省桐柏县文物管理所藏 商周青铜器的检测分析

张 吉

(北京大学考古文博学院)

陈建立

徐 磊

(河南桐柏县文物管理所)

摘要:对桐柏县文物管理所藏钟鼓堂等地出土春秋青铜器及五里墩商代铜爵进行检测分析。钟鼓堂青铜器的合金成分与铅同位素比值分布同襄阳沈岗 M1022 等春秋中期青铜器高度相似,据此可以细化其年代认识。平氏五里墩铜爵使用了高放射性成因铅,补充了二里岗上层阶段该类铅料在豫南鄂北地区的应用实例。
关键词:桐柏县;青铜器;检测分析

Abstract: Nine bronzes conserved by Tongbai Bureau of Cultural Relics in Henan Province were analyzed. The alloy composition and distribution of lead isotope ratios for bronzes from Zhonggutang are similar to that of Shengang M1022 in Xiangyang as well as the era. High radiogenic lead is found in a Bronze Jue from Pingshi, which was cast in the Upper Erligang Period.

Key Words: Tongbai County; bronze; analysis

桐柏县位于河南省南阳市东南部,自古是南襄盆地、淮河上游及随枣走廊之间的交通要道。桐柏自 20 世纪初以来,多次出土商周青铜器,其中尤以春秋早期的养国青铜器数量众多(表一),研究也较为系统^①。

春秋早中期汉淮地区青铜器具有鲜明的地域特征,对这一时期青铜器风格的转变和楚国礼制的形成起到了相当重要的作用^②。目前针对汉淮地区青铜器的研究主要集中于考古类型学及古文字学方面,科技分析研究相对较少。在汉淮各区域中,桐柏、信

表一 桐柏县重要春秋青铜器群出土情况

出土地	出土时间	容器类别	与“养(昶)”有关铭文	资料出处
月河左庄	1964 年 11 月	鼎 1 罍 1 盘 1 匜 1	昶伯庸	②
	1994 年 2 月	M1:鼎 2 盆 1 浴缶 2 盘 1 匜 1 方壶 2 筒杯 1	养子伯受	③
	2002 年 1 月	M4:鼎 2 鬲 2 罍 2 盘 1 匜 1 M22: 鼎 2 壶 2 盘 1 匜 1		④
平氏张相公庄	1975 年 3 月	鼎 2 盘 1 匜 1	昶仲无龙	⑤
城郊钟鼓堂	1975 年 9 月	鼎 3 簋 4 鬲 2 盘 1 匜 1 方壶 2		⑥

阳等淮河上游地区所出青铜器的科技检测工作尤为不足。2016年12月,北京大学考古文博学院与桐柏县文物管理所合作,对所内保藏的9件青铜器进行取样分析,以期了解其合金工艺及产地信息。

本次取样器物包括钟鼓堂出土的1件立耳鼎(所藏编号00183)、1件附耳鼎(398-72)、两件豆形簋(00193、00194)、一件扁方壶(00231)、一件匜(382-56);平氏张相公庄出土的两件立耳鼎(00184、00185)及平氏五里墩出土的商代铜爵(00181)。所取钟鼓堂器物与简报图版所载青铜器均可对应。取样时遵循最小干预原则,取样位置尽可能选在器物内底的铸缝处。

一、实验分析

青铜器合金成分分析在北京大学考古文博学院

科技考古实验室内完成。样品经过树脂镶嵌、打磨抛光后,使用TM3030超景深电子显微镜观察样品形貌,选取无锈或少锈蚀区域,以SEM-EDS(扫描电镜联用能谱)测定成分,信号采集时间为90秒,结果列于表二。对原子序数较大的元素如Cu、Sn、Pb,EDS测值的相对误差不高于0.5%。

铅同位素比值的制样工作在北京大学考古文博学院科技考古实验室完成,制样方法参见崔剑锋所著《铅同位素考古研究》,溶样中 Pb^{2+} 等各类离子的浓度采用ICP-AES测定^⑥。铅同位素比值的测定在北京大学地球与空间科学学院造山带与地壳演化教育部重点实验室的VG Axiom型多接受双聚焦等离子质谱仪(MC-ICP-MS)上完成,结果与铅同位素国际标样981相比, $^{207}Pb/^{206}Pb$ 及 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 比值误差均小于0.05%,样品分析结果列于表三。

表二 桐柏县文管所藏青铜器合金成分分析结果

出土地	所藏编号	器物名	取样部位	元素质量分数/%					
				O	S	Cu	Sn	Pb	其他
城郊钟鼓堂	183	立耳鼎	底部铸缝	0.8	0.3	85.0	8.8	5.1	
	398-72	附耳鼎	腹部残处	0.4	0.4	80.3	14.2	4.0	Fe 0.7
			折沿残片	0.3	0.2	81.7	14.8	2.5	Fe 0.5
	193	簋	底圈足残处	0.9	0.2	84.9	10.6	2.3	Fe 1.1
			底补铸处	0.5	0.3	88.8	7.0	3.4	
	194	簋	底部铸疤	0.2	0.6	78.9	17.0	2.8	Fe 0.5
			底补铸处	0.8	0.2	76.4	19.5	2.9	Fe 0.2
	382-56	匜	腹部残处	0.6	0.2	83.7	13.6	1.8	Fe 0.1
			底部铸缝	0.6	0.2	85.0	12.5	1.7	
	231	扁方壶	内壁毛刺	0.9	0.5	81.8	13.8	2.0	Fe 1.0
底圈足			0.4	0.4	83.9	12.7	1.6	Fe 1.0	
平氏张相庄	184	立耳鼎	足残处	0.5	0.5	85.8	11.1	1.6	Fe 0.5
	185	立耳鼎	底铸缝	0.8	0.6	85.6	9.4	3.1	Fe 0.2
			底补铸处	0.8	0.6	85.8	7.1	5.4	Fe 0.2
平氏五里墩	181	爵	腹残处	0.2	0.1	92.6	4.0	2.1	Ag 1.0

表三 桐柏县文管所藏青铜器铅同位素比值分析结果

馆藏编号	出土地	器物名	取样部位	铅同位素比值				
				$^{207}Pb/^{206}Pb$	$^{208}Pb/^{206}Pb$	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
183	钟鼓堂	立耳鼎	残处	0.8650	2.1261	18.007	15.576	38.286
398-72		附耳鼎	残处	0.8454	2.0956	18.588	15.715	38.953
193		簋	耳焊料	0.8441	2.0943	18.613	15.710	38.981
194		簋	耳焊料	0.8446	2.0940	18.601	15.709	38.951
231		方壶	焊料	0.8481	2.0996	18.499	15.689	38.842
382-56		匜	残处	0.8519	2.1055	18.392	15.668	38.724
181	五里墩	爵	残处	0.7905	2.0270	19.941	15.763	40.422

二、分析讨论

1、桐柏出土春秋早中期青铜器的合金成分

本次检测的 8 件春秋早中期青铜器皆为青铜材质。器物含锡量介于 9%至 17%之间,其中 13%附近较为集中;含铅量在 1.5%至 5.1%之间连续分布,以至于无法明确区分铅锡青铜与锡青铜的差异。

桐柏春秋早中期青铜器的含锡量均值较高,而含铅量较低,这也是同时期汉淮地区普遍的情形。与钟鼓堂时代相近的襄阳沈岗 M1022,其青铜器的铅、锡含量分布与均值几乎与钟鼓堂所出青铜器完全相同^⑨。汉淮地区锡青铜及低铅的铅锡青铜的工艺源头,应是西周晚期关中地区铸铜业的低铅合金配比,如周原李家遗址及宋家墓地青铜器即具有较低的铅含量^⑩。

本次检测的春秋早中期青铜器,硫和铁元素含量普遍较高。钟鼓堂方壶及簋的铁含量高达 1%,利用超景深显微镜亦观察到大量硫化物夹杂(图一中左侧颜色最深的颗粒状物相)。据此判断,青铜器所用铜料应是冶炼硫化铜矿而得,并且未经反复精炼直接用于铸造。汉淮各地铸铜业在春秋早中期普遍较为活跃,可能与金属原料的充裕有关。同时期西周王

畿旧地的合金配比有所不同,中小型墓所出青铜容器普遍低锡、低铁^⑪,这暗示关中、晋南地区在进入春秋后,铜、锡等金属原料变得匮乏,并影响了铸铜业的技术选择。

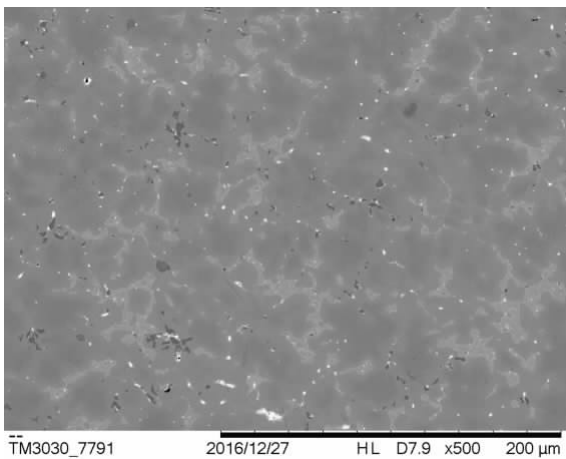
桐柏钟鼓堂及张相公庄出土青铜器的补铸现象十分普遍。本次检测了四件经过补铸的器物。补铸料的合金成分波动很大,但都与器物的基体成分相近,如簋(00194)底部含锡 17%,而补铸处含锡 19%,彼此接近,但与其他器物的成分则差异甚大。器物与补铸料成分之间的密切关系,暗示补铸在铸造后针对缺陷立即进行,而非日常修补所致。

2、桐柏钟鼓堂青铜器的铅同位素比值及年代

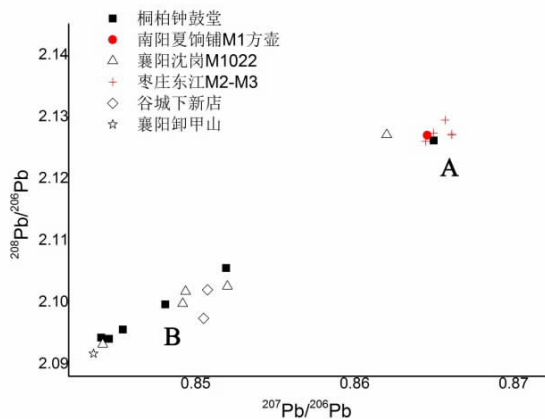
钟鼓堂青铜器为 1975 年当地生产队取土时发现,虽为墓葬出土,但墓圻形制、是否有附葬坑及封土等信息已无从考证,仅知墓向朝东。简报执笔者当时将遗物全部征回,但也提及不排除墓葬被早期盗扰的可能性^⑫。钟鼓堂墓(以下简称 75M)所见的容器包括三鼎、四簋、二方壶、一盘一匜,组合十分完备,极有可能并未阙佚。

关于钟鼓堂 75M 的时代,简报初步定为春秋中晚期,徐少华、黄锦前认为当在春秋早期后段,或能晚至春秋早中期之际。在汉淮地区,与钟鼓堂器类组合较为相近的是湖北应城孙堰 1991M,孙堰壶为长颈圆壶,簋则模仿同期陶簋,折肩鬲颈部饰重环纹,均比钟鼓堂同类器物要早^⑬。另一个在随葬组合上可资比较的实例是南阳西关彭宇墓,该墓随葬三鼎两簋,并且三件鼎中包括一件附耳鼎与两件立耳半球腹鼎,与钟鼓堂 75M 的情形相同^⑭。两墓所出的附耳折沿无盖鼎,或是耳部轻薄外撇,或是鼎腹宽扁,都是较晚的形制,与春秋早期同类器物已有一定差别,正处于向楚式孟鼎过渡的阶段。彭宇墓的铜簋与浙川下寺 M8 的何次簋形制相近,而南阳彭氏墓地与浙川葛氏墓地中时代稍晚的彭无所墓及下寺 M36 所出铜簋均已变成厚直壁带双卡口状^⑮。据此可知,钟鼓堂 75M 和彭宇墓及下寺 M8 一样,要早于彭无所墓及下寺 M36 一个阶段。按照春秋中期晚段楚墓建立的年代标尺^⑯,钟鼓堂 75M 绝对年代的下限大约在公元前 600 年,不致晚到春秋中期晚段。

钟鼓堂出土青铜器相对可靠的年代上限,则可借助铅同位素比值来探讨。本次对钟鼓堂出土的六件器物进行了铅同位素比值测定,基本涵盖了器群中的各类器物,样品中包括铜器基体和低熔点钎焊料,具有很好的代表性。本次测定的 6 件钟鼓堂铜器中,附耳鼎的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 在 2.12 以上,而其余五件为则在 2.09~2.11 之间。将 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 在 2.12~2.13 间记为 A 类比值,2.09~2.11 间记为 B 类比值,2.15 以上记为 C 类比值以方便讨论^⑰,则附耳鼎为 A 类,立耳鼎、簋、方壶及匜为 B 类。



图一 钟鼓堂簋(00194)背散射电子像照片



图二 钟鼓堂与春秋早中期汉淮青铜器的铅同位素比值

春秋早中期,青铜器所用矿料变化有序,自汉淮至中原的广大地区规律相同。A类比值是春秋早期各地几乎仅见的类型,由于南阳夏饷铺M1所出昶伯方壶比值为A类,暗示淮河上游的养国铜器所用矿料也与当时其他地区完全相同^⑧。目前所见最晚的纯A类比值铜器群为南阳夏饷铺M1和枣庄东江M2、M3,绝对年代可以晚至春秋早中期之际(图二)。春秋中期早段,青铜器群中最主要的比值类型突然变为B类,一些器群如襄阳沈岗M1022中还有个别的A类的器物,另一些器群如谷城下新店77M中则全部为B类^⑨。春秋中期晚段的典型器群如枣庄徐楼M1及M2、山西隰县瓦窑坡M29及M30等,仅见B类矿料^⑩;及至春秋中晚期之际,以郟阳乔家院M4为代表的青铜器群中,在B类之外又开始出现零星的C类矿料,发生了另一次矿料的相替。由这一时期标准器群的铅同位素比值特征,可以总结出B类矿料取代A类的时间节点大致在春秋中期之初,流行的最盛期则在春秋中期晚段(表四)。

地用东江M2、M3与夏饷铺M1来确定钟鼓堂75M和沈岗M1022的年代上限。由于时代上下限的间距并不大,钟鼓堂青铜器的年代认识已经足够精确,即铸于春秋中期早段,尤其可能在公元前七世纪的后三十年^⑪。

在未来的铅同位素比值研究中,对钟鼓堂75M这样的器物群应当给予更多关注。在利用类型学判断器物群的同期性后,若发现器群内存在两种铅同位素比值,就可将其设定为潜在的分期节点。春秋早中期之际,青铜器形制的变化相对缓慢,而铅同位素比值则存在一次剧烈变化,并且这种变化在各地基本同步发生,无论何地出土了新的纪年标准器,都可迅速地为其他地区的铜器提供比值的参照。在缺乏明确的纪年器物时,也可以通过类型学观察,挑出时代意味更加接近分期节点的器物群,不断夹紧两类比值相替的年代区间,以获取直观的年代认识^⑫。

3、桐柏钟鼓堂青铜器的低熔点焊料

钟鼓堂所取的样品中包括三件钎焊料,在制备铅

表四 春秋中期前后重要青铜器群的铅同位素比值

时代	器群	铅同位素比值类别
春秋早中期之际	枣庄东江 M2、M3; 南阳夏饷铺 M1	A类
春秋中期早段	襄阳沈岗 M1022; 桐柏钟鼓堂 75M	B类+个别A类
	谷城下新店 77M	B类
春秋中期晚段	隰县瓦窑坡 M29、M30; 枣庄徐楼 M1、M2	B类
春秋中晚期之际	郟县乔家院 M4	B类+个别C类

A、B两类比值共存是桐柏钟鼓堂75M器群的一大特点,具有重要的研究意义,目前类似的情形仅见于襄阳沈岗M1022。春秋早中期大部分青铜器群中只出现一类比值,说明两类比值相替的时间段较为短暂,若青铜器群中同时兼有早晚两类比值,除两类矿料使用时间有交集外,也可能是两类器物的时代有早晚之分,需要结合具体情况而定。钟鼓堂附耳鼎的铅同位素比值虽然属于A类,但从形制上并不能断定其比同出的B类器物如立耳鼎、匜的时代更早,故而笔者倾向于把钟鼓堂所出青铜器作为一个整体,将其中铅同位素比值的差异理解为两类矿料的短暂共存。那么,通过比值类型的差异就可以很直观

同位素样品时,利用ICP-AES测定了溶样中数种元素的浓度(表五),据此粗略判断两件簠耳焊料为高铅低锡,方壶焊料则接近纯铅。由于低铅青铜基体样品与纯铅焊料样品的铅同位素比值相当接近,可以认为 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 在2.09~2.11的B类比值区间,指示的就是钟鼓堂方壶耳焊料所用的这类铅。在东周时期流行的几类矿料中,B、C1、C2类均可与同时期纯铅或高铅样品相对应^⑬,进而利用简单的数学模型讨论二元或三元铅料混合对测值的影响。但A类样品仅见于青铜合金,其指示的是某类铅矿,还是铜矿中共生的铅,目前尚无法确定。

从钟鼓堂青铜器的钎焊料的成分可知,B类铅料

表五 桐柏商周青铜器基体及焊料样品溶样部分元素含量 ICP-AES 分析结果

器物	取样位置	Cu(mg/ml)	Sn(mg/ml)	Pb(mg/ml)	Sb(mg/ml)	Ag(mg/ml)
立耳鼎(00183)	残处	357.7	53.6	48.7	2.2	4.5
簠(00193)	耳部焊料	6.3	134.2	564.5	0.5	<0.1
簠(00194)	耳部焊料	9.6	178.4	854.5	0.8	<0.1
方壶(00231)	耳部焊料	11.4	25.4	965.0	0.6	0.7
爵(00181)	残处	415.5	10.1	17.8	0.6	13.5

几乎不含银。表五中,三件焊料样品银元素含量均低于铅含量的千分之一。这一值得寻味的特征具有特殊的指示意义,即讨论锡料的来源。B类比值区间与周代出土锡器的铅同位素比值高度重合^④,另外B类铅料开始使用的同时,低熔点铅锡焊料也开始得到大规模应用,故而春秋中期的铅与锡无论从产源还是使用上都存在密切的联系^⑤。B类比值的高铅钎焊料虽然含银量极低,但是同类比值的青铜基体中却含有较高的银含量,由于可以排除由铅、锡中引入银的可能,据此可知这一时期的铜料是富硫、铁,且含一定量银的。

钟鼓堂出土的豆形簋和方壶器体上都预留出榫头(图三),用于分铸焊接器耳,从榫头附近残余钎焊料的成分分析可知为低熔点的铅锡合金。张昌平认为高熔点铜焊流行的时代早于低熔点铅锡焊,春秋早中期低熔点钎焊技术在中原地区开始出现,其后变得非常盛行^⑥。在春秋中期的中原以外,汉水以北的南襄盆地和随枣地区出现了较多的低熔点钎焊实例,如浙川下寺M7簋、新野小西关簋、谷城邱家楼及下新店的簋与圆壶、随州均川刘家崖佟叔升鼎及圆壶均可见器耳脱落后露出的铸榫,有些还可见其上粘附的焊料^⑦。同一时期,淮河上游则仍然主要沿用浑铸技术,部分器物采用铜焊,低熔点钎焊则较为罕见^⑧。故而桐柏钟鼓堂的簋与方壶采用分铸焊接成型,应当是外来做法,很有可能是受到邻近的汉水以北诸国的影响。



图三 钟鼓堂出土铜簋(馆藏号 00193)纹饰及凸榫

钟鼓堂 75M 所见汉水以北地区的影响还体现在青铜器的组合上。该墓礼容器组合的核心为三鼎四簋,符合周文化的礼制,与同一时期申、邓、曾等国墓葬类似,而不同于淮河流域常见的偶鼎制度^⑨。钟鼓堂随葬豆形簋的数量也不见于淮河上中游地区,豆形簋在淮夷墓中一般为两件成对,即使是国君墓中也一般不超过此数^⑩;而同时期南襄盆地乃至中原地区,随葬四簋的墓相当常见,如南阳万家园 M199^⑪。桐柏正处汉淮间的交通孔道,县域跨汉水与淮河分水岭两侧,是淮夷文化的西界,南面则与曾国所据的淝水流域密迩相接。钟鼓堂 75M 所处的时代,楚人

已经完全控制南襄盆地及淮河上游,并以此为根据大力开拓东国,但尚未形成自身鲜明系统的文化特征,故而钟鼓堂青铜器的组合方式与制作技术兼有汉水以北及淮河上游的文化因素,呈现复杂的面貌亦在情理之中。

3、桐柏平氏五里墩商代铜爵的相关讨论

平氏五里墩出土的商代铜爵,馆藏号为 00181,开口较扁,流部及爵柱已残,束腰饰三道凸弦纹,外接细长鏊,鼓腹平底,下接三根长锥足(图四)。李维明在《豫南及邻境地区青铜文化》中有简要介绍,认为可与郑州铭功路 M2:22 爵相比,时代为二里岗上层阶段^⑫。



图四 平氏五里墩出土铜爵

平氏五里墩铜爵的合金配比与郑州商城及盘龙城出土青铜容器有所差异。平氏铜爵的材质为铅锡青铜,但铅、锡含量均不超过 5%,锡含量显著低于郑州商城及盘龙城所出青铜器的平均水平,而与郑州商城含锡最低的器物大致相当^⑬。陈坤龙对汉中盆地商代青铜器的分析表明,商代中原周边如汉中、关中地区出土红铜器的比例要高于中原^⑭。红铜及低锡青铜在二里岗时期已经不再是铜器的主流材质,其制作工艺及时空分布值得进一步总结思考。

铅锡以外的元素成分及铅同位素比值则更多地显示平氏爵与其他二里岗上层阶段青铜器的共性。平氏爵中银含量高达 1%以上,可能是使用了富含银的铜料,ICP-AES 的测定结果亦表明银与锡、铅含量处于同一数量级(表五)。田建花利用 ICP-AES 测定了郑州商城出土青铜器的微量元素含量,其中部分器物的银含量折算后可达 0.5%以上,其余器物也普遍具有高银、铋、砷而低铁的特征;陈建立采用中子活化分析(NAA)对盘龙城青铜器的测定结果,也得出类似规律^⑮。

平氏爵的铅同位素比值属高放射性成因类型。二里头至二里岗时期高比值铅(²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 比值在 0.9 及以上)较为流行;二里岗至殷墟早期,高放射性成

因的低比值铅 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值在 0.8 以下) 十分常见。对二里岗上层阶段的青铜器群而言, 两类铅共存是非常鲜明的时代特征。长江中游地区如黄陂盘龙城^⑧、岳阳铜鼓山^⑨均同时可见这两类比值。豫西南及鄂北地区二里岗上层及稍晚的青铜器, 经过科技分析的很少, 桐柏平氏铜爵为高放射性成因铅, 与之邻近的湖北随州浙河梁家畷所出铜爵则为高比值铅^⑩, 与其他地区同时期商文化青铜器的铅同位素比值特征大致相同。

目前二里岗上层阶段青铜器已有相当出土数量, 但分析工作主要集中于郑州商城及盘龙城等高等级聚落。若能够对汉水及淮河流域出土的成组合早、中商铜器进行更多检测研究, 当有助于探讨商代金属材料来源、王都对金属资源及青铜器的分配与控制等重要问题。

三、总结

桐柏平氏五里墩铜爵是豫南鄂北地区少数经过分析的早于殷墟时期的青铜容器, 与郑州商城同类器物相近的器形、特定元素如银的异常含量、高放射性成因铅的使用等特征从多个角度反映了该器物与郑州商城、盘龙城等早商时期高等级都邑出土青铜器的密切关联。

桐柏县所出春秋青铜器见证了春秋早中期淮夷养国与周边的密切互动, 从器用组合及器物风格上可以看出淮河上游淮夷文化及汉水以北诸国文化的影响, 体现复杂的面貌, 合金工艺折射出汉淮地区金属资源的充裕, 铅同位素比值则单纯地反映时代共性。

桐柏钟鼓堂青铜器中存在两类铅同位素比值, 可以用于侦测两类矿料短暂相替的时间节点。从这种关键的节点出发, 可以构建起较为精确的先秦金属物料的时空框架, 进而从金属资源及其分布研究古代社会。无论是商文化全面扩张的二里岗上层时期, 还是东周王权岌岌可危的春秋初年, 当时各地的金属资源都具有广泛的同性, 从而保证青铜礼容器所承载的礼制的稳定延续。自金正耀先生对商代高放射性成因铅的研究以来^⑪, 通过铅同位素比值分析及合金技术的综合研究, 这一认识将会得到不断深化。

致谢: 本文得到国家社科基金重大项目《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(项目编号: 17ZDA219)》资助。取样工作得到桐柏县文物管理所(原桐柏县文物管理委员会)前主任郑大宇先生的大力支持, 铅同位素比值的 MC-ICP-MS 测定由北京大学地球与空间科学学院黄宝玲副教授完成, 研究工作得到北京大学考古文博学院曹大志助理教授的指导, 特致谢忱!

注释:

①徐少华:《莱国铜器及其历史地理试析》,《考古学报》2008年第1期。

②王儒林:《河南桐柏发现周代铜器》,《考古》1965年第7期。

③南阳市文物研究所、桐柏县文管办:《桐柏月河一号春秋墓发掘简报》,《中原文物》1997年第4期。

④河南省文物考古研究所、桐柏县文物管理委员会:《河南桐柏月河墓地第二次发掘》,《文物》2005年第8期。

⑤a 河南省冶金建材工业厅冶金志编辑室编:《河南冶金志资料汇编 1 古代冶金工业》,第194页,河南省冶金建材工业厅冶金志编辑室,1987年;b 黄锦前:谈几件新著录的养国有铭铜器,《中原文物》,2018年第1期。

⑥a 黄运甫、曾光勋:桐柏钟鼓堂出土一批春秋铜器,《河南文博通讯》,1980年第4期;b 南阳地区文物工作队:河南桐柏县发现一批春秋铜器,《考古》1983年第8期。

⑦张闻捷:《汉淮诸国青铜礼制初探》,《国家博物馆馆刊》2014年第11期。

⑧崔剑锋、吴小红:《铅同位素考古研究》,第57页,文物出版社,2008年。

⑨沈岗 M1022 青铜器合金成分的分析数据由笔者测定,待近期沈岗春秋墓考古报告出版发表。

⑩a 魏国锋、秦颖等:《若干地区出土部分商周青铜器的矿料来源研究》,《地质学报》2011年第3期;b 刘思然、陈建立等:《周原孔头沟遗址宋家墓地铜器的科学分析与研究》,《南方文物》2017年第2期。

⑪以山西曲沃羊舌 M4 为例,90%青铜器含锡量均不及10%,约50%的器物含锡更在7%以下,见南普恒:《春秋时期晋国青铜器制作技术研究》,第163页,北京科技大学博士学位论文,2017年。

⑫南阳地区文物工作队:《河南桐柏县发现一批春秋铜器》,《考古》1983年第8期。

⑬李怡南、汪艳明:《应城市孙堰村发现一座两周之际墓葬》,《江汉考古》1996年第4期。

⑭王儒林、崔庆明:《南阳市西关出土一批春秋青铜器》,《中原文物》1982年第1期。

⑮a 董全生、李长周:《南阳市物资城一号墓及其相关问题》,《中原文物》2004年第2期;b 林丽霞、王凤剑:南阳市近年出土的四件春秋有铭铜器,《中原文物》2006年第5期。

⑯冯峰:《郟县乔家院春秋墓初识》,《南方文物》2009年第4期。

⑰张吉、陈建立:《东周青铜器铅同位素比值的初步研究》,《南方文物》2017年第2期。

⑱数据待发表,夏饷辅 M1 昶伯方壶盖见刘新、刘小磊主编:《吉金墨影 南阳出土青铜器全形拓》,第22至23页,河南美术出版社,2016年。

⑲数据待发表。襄阳沈岗 M1022 中簠、匜、浴缶及车马的测值均为 B 类,盘则为 A 类。2015 年北京大学考古文博学院与襄阳市文物考古研究所合作,对这批青铜器进行 X 射线成像分析,发现 M1022 盘中带有“曾子…媵盘”铭文。盘的铅同位素比值及考古背景皆反映与同墓其他容器有所差别。

⑳南普恒:《春秋时期晋国青铜器制作技术研究》,第255页,北京科技大学博士学位论文,2017年。

㉑襄阳沈岗 M1022 简报认为墓葬年代为春秋中期中

段,认识甚确。见襄阳市文物考古研究所:湖北襄阳沈岗墓地 M1022 发掘简报,《文物》2013 年第 7 期。

②汉淮及周边地区若能发现 A、B 类比值共存的铜器群,时代应当与沈岗 M1022 相近或稍早,如长清仙人台 M6、沂水刘家店子 M1、光山黄君夫妇墓、信阳平桥樊君夫妇墓等。

③C1 类铅见于侯马铸铜遗址 H329 铅锭,C2 类铅则见于易县燕下都出土铅锭。见 W. T. Chase, et. al., Lead isotope ratios, in Eastern Zhou ritual bronzes from the Arthur M. Sackler collections, Jenny F., Published by the Arthur M. Sackler Foundation in association with the Arthur M. Sackler Gallery, Smithsonian Institution, 1995:489-492.; 彭子成、孙卫东等:《赣鄂皖诸地古代矿料去向的初步研究》,《考古》1997 年第 7 期。

④宋建忠、南普恒主编,山西省考古研究所编著:《绛县横水西周墓地青铜器科技研究》,第 117 页,科学出版社,2012 年。

⑤目前经检测的 B 类焊料,如鄱阳乔家院 M4 部分器物,同样含银量极低;而其他类焊料,如 C1、C2 类则具有相对较高的银含量。B 类铅料是否与湖南等地的锡多金属矿有所关联,有待更多矿冶遗物的指证。

⑥张昌平:《商周青铜礼器铸造中焊接技术传统的形成》,《考古》2018 年第 2 期。

⑦a 郑杰祥:《河南新野发现的曾国铜器》,《文物》1973 年第 5 期;b 李广安:《湖北谷城出土许国铜器》,《文物》2014 年第 8 期;c 襄樊市博物馆:《湖北谷城、枣阳出土周代青铜器》,《考古》1987 年第 5 期;d 谷城县博物馆编著:《谷城文物精粹》,第 19 至 29 页,文物出版社,2012 年;e 随州博物馆:湖北随县刘家崖发现古代青铜器,《考古》1982 年第 2 期。

⑧淮河上游春秋中期的低熔点钎焊技术见于罗山高店曾季类臣簠,该器为曾器,很可能反映的是来自随枣地区的技术特征。见湖北省文物考古研究所编:《曾国青铜器》,

第 393 页,文物出版社,2007 年。

⑨张闻捷:《汉淮诸国青铜礼制初探》,《国家博物馆馆刊》2014 年第 11 期。

⑩淮河上中游地区国君墓如光山黄君夫妇墓、凤阳钟离君柏墓,皆出两件豆形簠。沂沭流域较为特殊,如山东沂水刘家店子 M1 出有七件“公簠”,可能器用制度与淮河上中游地区有所差别。

⑪南阳市文物考古研究所:《河南南阳万家园 M199 春秋墓发掘简报》,《江汉考古》2015 年第 5 期。

⑫李维明:《豫南及邻境地区青铜文化上》,第 169 至 170 页,线装书局,2009 年。

⑬田建花、金正耀等:《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。

⑭陈坤龙、梅建军、赵丛苍:《论陕西汉中出土的商代红铜容器》,《中国国家博物馆馆刊》2012 年第 4 期。

⑮陈建立、孙淑云等:《盘龙城遗址出土铜器的微量元素分析报告》,见湖北省文物考古研究所编著:《盘龙城 1963-1994 年考古发掘报告上》,第 559 至 573 页,文物出版社,2001 年。

⑯孙淑云、韩汝玢等:《盘龙城出土青铜器的铅同位素比测定报告》,见湖北省文物考古研究所编著:《盘龙城 1963-1994 年考古发掘报告上》,第 545 至 551 页,文物出版社,2001 年。

⑰马江波:《湖南出土商周青铜器的科学分析与研究》,第 83 页,中国科学技术大学博士学位论文,2015 年。

⑱金正耀:《測定試料と鉛同位体比値のまとめ》,见平尾良光著《古代東アジアにおける青銅器の変遷に関する考古学的・自然科学的研究》,1999 年。

⑲ Zhengyao Jin, Ruiliang Liu, et al. 2017. Revisiting lead isotope data in Shang and Western Zhou bronzes, *Antiquity* 91:1574-1587.

上接第 211 页

phosphorus transfer between iron oxide containing slag and molten iron of high carbon concentration under Ar-O₂ atmosphere [J]. *ISIJ International*, 1993, 33(4). Aratani Fukuo, Sanbongi Koji. Kinetic study of dephosphorization of liquid iron with oxidizing slag [J]. *Tetsu-to-Hagané*, 1972, 58(9); b. 万雪峰、李德刚、曹东、廖相巍、赵刚、贾吉祥:《180 t 复吹转炉单渣法深脱磷工艺的研究》,《鞍钢技术》2011 年第 2 期; c. 蔡可森、李晶、周朝刚、杨克枝:《LF 精炼钢液回磷动力学模型》,《铸造技术》2013 年 Vol.34 No.09。

②备注:冶铁过程中涉及的元素、化学反应复杂,由检测分析结果可知渣中常见氧化物多数可与 SiO₂ 形成化合物,如 MgO·SiO₂、MnO·SiO₂、2MnO·SiO₂ 等。中国古代生铁冶炼玻璃态炉渣 SiO₂ 高,可忽略其他元素的影响,通过 SiO₂ 过量原则,简化反应过程。

③由氧势图可知,磷氧化物在 800℃以上可被还原为单质磷。中国古代生铁冶炼温度远高于此。

④王筱留主编:《钢铁冶金学(第 3 版)》,冶金工业出版社,2015 年。

⑤a 杜宁:《山东临淄齐国故城冶金遗址》,北京科技大学博士学位论文,2009 年;b 高月志:《山东莱芜古代矿冶遗

址初步考察研究》,北京科技大学硕士学位论文,2009 年。

⑥张立新:《低碳钢中磷的偏聚与再结晶组结构》,《金属学报》1988 年第 5 期。

⑦陈建立、张周瑜:《基于炉渣分析的古代炒钢技术判定问题》,《南方文物》2016 年第 1 期。

⑧ Patrice de Rijk, Ineke Joosten. Heeten revisited - Germanic iron production in the Netherlands (150-350AD). [M]. *Early Iron In Europe*. 2014. pp. 65-80.

⑨ Tylecote. A History of Metallurgy. The Metals Society. 2nd Press. 1990.

⑩重申:但总体铁器中的磷含量较炉渣铁颗粒中的磷含量低得多。

⑪陈建立、韩如玢:《汉晋中原及北方地区钢铁技术研究》,北京大学出版社,2007 年。

⑫备注:以前的分析都忽略了锻造对夹杂物成分、分布的影响,而仅仅考略到锻造过程对夹杂物形貌的影响。锻造过程会形成两类炉渣,一类为氧化铁皮,主要分布在铁砧附近;还有一类为烧铁过程中,铁表面氧化铁皮高温熔化,沉积锻炉内部,形成氧化气氛下的高铁炉渣。