

文物科技研究

SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL RESEARCH ON CULTURAL HERITAGE

第六辑

Volume 6

中国文化遗产研究院 编



科学出版社

www.sciencep.com

文物科技研究

第六辑

中国文化遗产研究院 编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

《文物科技研究》是一部关于文物保护科学技术研究的学术系列出版物,主要刊登国内外文物保护理论与方法研究、应用技术研究、保护工程技术研究的成果,以推动我国文物保护科学和应用技术研究的发展。此前已连续出版五辑,本辑刊登的文章主要涉及铁质文物、古代颜料、古代建筑彩绘、古代瓷器、石质文物的保护技术和研究探索。同时,配合中国文化遗产研究院承担的“濒危馆藏壁画抢救保护工程——馆藏壁画保护综合研究”项目的开展,刊登了一组关于馆藏壁画保护的专题文章。

本书可供从事文物保护与修复专业的科技人员、考古工作者、博物馆科技工作者和大专院校相关专业的师生阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

文物科技研究. 第6辑 / 中国文化遗产研究院编. —北京: 科学出版社, 2009

ISBN 978-7-03-024343-0

I. 文… II. 中… III. 文物保护 - 科学技术 - 中国 - 文集
IV. K87-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 048947 号

责任编辑: 孙 莉 雷 英 / 责任校对: 曾 茹

责任印制: 赵德静 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年4月第一版 开本: 787×1092 1/16

2009年4月第一次印刷 印张: 12 3/4 插页: 4

印数: 1—2 500 字数: 283 000

定价: 40.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《文物科技研究》指导委员会

主任	张文彬				
委员	刘燕华	柯俊	傅熹年	葛修润	
	宿白	徐苹芳	谢辰生	罗哲文	
	张忠培	黄景略	王丹华	黄克忠	
	胡继高	陈同滨	付清远	Neville Agnew (美国)	
	沢田正昭 (日本)		Mario Micheli (意大利)		

《文物科技研究》编委会

主任	张廷皓				
委员	(以姓氏笔画为序)				
	马清林	王昌燧	王金华	乔梁	杨新
	李宏松	吴小红	张廷皓	罗宏杰	周卫荣
	孟宪民	荣大为	侯卫东	梅建军	詹长法
	潘路				
主编	马清林				
副主编	王小梅				
编辑	宋燕	黄彬			

目 录

甘肃地区部分早期铁器的金相组织分析及 AMS- ¹⁴ C 年代测定	陈建立 马清林 (1)
沧州铁狮子制作技术和材质与腐蚀状况研究	宋 薇 李秀辉 韩汝玢 (14)
天津大沽口炮台遗址铁炮病害研究	张治国 刘鸿亮 马清林 (26)
室外大型铁质文物除锈技术的探讨	李艳萍 (36)
清代铁炮自然表面与腐蚀关系研究	徐 飞 万 俐 朱一帆 (41)
中国古代铸钱工艺及其对传统铸造业发展的贡献	周卫荣 (49)
中国蓝和中国紫研究概述	马清林 张治国 夏 寅 (64)
古建筑无地仗层彩绘保护材料的研究	何伟俊 毛志平 龚德才 郑冬青 (77)
清代五凤钿嵌珠宝饰物分析研究	王允丽 田金英 王春蕾 (86)
原始瓷的瓷釉分析与产地研究	夏 季 朱 剑 王昌燧 李乃胜 (92)
漳州窑外销青花瓷的 EDXRF 分析	马泓蛟 朱 剑 宋 燕 栗建安 郑 辉 王昌燧 (98)
石质文物附垢与劣化	张金凤 (105)
云南大理兴教寺壁画中黑色物质的分析	周 霄 高 峰 (110)
濒危馆藏壁画抢救工程——馆藏壁画保护综合研究简介	郭 宏 (115)
内蒙古大召寺壁画的历史价值及其早期揭取加固情况调查	杜晓黎 (118)
内蒙古大召寺壁画的历史与现状调查	成 倩 杜晓黎 王晏民 方明珠 (124)
内蒙古大召寺壁画失效支撑体去除技术研究	葛琴雅 成 倩 孙延忠 白俊杰 康贵彬 (132)
内蒙古大召寺壁画制作材料和工艺研究	宋 燕 成 倩 孙延忠 (137)
内蒙古大召寺壁画本体保护修复技术研究	孙延忠 成 倩 葛琴雅 任亚云 平淑梅 白俊杰 康贵彬 (147)
陕西唐墓壁画和内蒙古大召寺明代壁画胶接材料的 Py-GC-MS 与 GC-MS 研究	[奥] 魏书亚 Manfred Schreiner Erwin Rosenberg 郭 宏 马清林 (153)
内蒙古大召寺壁画颜料色度特征分析研究	张虎勤 廖光照 陈 青 陈雪梅 (171)
地理信息系统在馆藏壁画病害调查中的应用	王晏民 侯妙乐 方明珠 陈 青 成 倩 (175)
陕西唐墓壁画揭取后的保护与修复技术	杨文宗 刘 芄 惠 任 (182)
唐李邕墓壁画的现场保护揭取	赵西晨 王啸啸 (187)

CONTENTS

The Manufacture Techniques and AMS- ¹⁴ C Dates of Several Ancient Iron Objects Found in Gansu	Chen Jianli, Ma Qinglin (12)
The Research of the Relationship Between the Manufacture Technique and the Material of the Cangzhou Lion and Its Corrosion	Song Wei, Li Xiuhui, Han Rubin (25)
Corrosions Analysis of the Iron Cannons in Dagukou Site, Tian Jin	Zhang Zhiguo, Liu Hongliang, Ma Qinglin (35)
The Discussion of the Removing Rust Technology in Large Outdoor Iron Heritages	Li Yanping (40)
Study on Relation Between the Natural Surface of the Outdoor Iron Cannon and Corrosion	Xu Fei, Wan Li, Zhu Yifan (47)
Ancient Chinese Coin-casting Technology and its Contribution to Chinese Traditional Casting Industry	Zhou Weirong (62)
The Research Review of the Chinese Blue and Chinese Purple	Ma Qinglin, Zhang Zhiguo, Xia Yin (76)
Research on Protection Material for the Colored Paintings with no Plaster on the Wooden Surface in Ancient Architecture	He Weijun, Mao Zhiping, Gong Decai, Zheng Dongqing (85)
The Study in the Qing Dynasty Wufeng Headdress with Jewels Inlay	Wang Yunli, Tian Jinying, Wang Chunlei (91)
Provenance on Proto-porcelain with Analysis of Glaze Components	Xia Ji, Zhu Jian, Wang Changsui, Li Naisheng (97)
EDXRF Analysis of Export Blue-and-white Porcelain of Zhangzhou Kiln	Ma Hongjiao, Zhu Jian, Song Yan, Li Jian'an, Zheng Hui, Wang Changsui (104)
Stone Monuments Soiling and Decay	Zhang Jinfeng (109)
Analysis of Black Substance of the Mural Painting in the Xingjiao Temple in Yunnan	Zhou Xiao, Gao Feng (114)
Rescue the Museum Wall Paintings Fragments—Complex Conservation Research for Museum Wall paintings	Guo Hong (117)
The Survey of Detachment Process and Historic Value for the Wall Painting of the Dazhao Temple	Du Xiaoli (122)
A Survey for Wall Painting Fragments from the Mongolian Dazhao Temple	Cheng Qian, Du Xiaoli, Wang Yanmin, Fang Mingzhu (131)
Study of Removing Techniques for Ineffective Supporting Layer of Dazhao Wall Painting Fragments of Inner Mongolia	Ge Qinya, Cheng Qian, Sun Yanzhong, Bai Junjie, Kang guibin (136)

Study of Materials and Manufacture of the Museum Wall Paintings Fragments from the Dazhao Temple	Song Yan, Cheng Qian, Sun Yanzhong (146)
The Conservation and Restoration of the Dazhao Temple Wall-painting	Sun Yanzhong, Cheng Qian, Ge Qinya, Ren Yayun, Ping Shumei, Bai Junjie, Kang Guibin ... (152)
Study the Binding Media of Wall Painting Fragments from the Tomb of the Tang Dynasty and the Dazhao Temple of the Ming Dynasty through Py-GC-MS and GC-MS	 Wei Shuya, Manfred Schreiner, Erwin Rosenberg, Guo Hong, Ma Qinglin (169)
Chromatic Features Analysis of Pigments on Dazhao Wall Paintings of the Hohhot Museum Collection	Zhang Huqin, Liao Guangxi, Chen Qing, Chen Xuemei (174)
Application of Geographic Information System on Deterioration Survey of Museum Wall Paintings	Wang Yanmin, Hou Miaole, Fang Mingzhu, Chen Qing, Cheng Qian (181)
Conservation and Restoration Techniques of the Tang Tomb Mural Paintings in Shaanxi History Museum	Yang Wenzong, Liu Peng, Hui Ren (186)
Field Conservation Lift of Tomb Mural Paintings of Li Yong, Tang	 Zhao Xichen, Wang Xiaoxiao (191)

甘肃地区部分早期铁器的金相组织分析及 AMS-¹⁴C 年代测定*

陈建立¹ 马清林²

(1. 北京大学考古文博学院 北京 100871)

(2. 中国文化遗产研究院 北京 100029)

摘要 为深入了解甘肃地区早期铁器的发展状况,本文选择灵台、天水、酒泉等地出土和收藏的 10 件铁器样品进行了金相组织鉴定和加速器质谱¹⁴C (AMS-¹⁴C) 年代测定。除 1 件样品锈蚀严重而无法判定材质外,8 件年代为春秋至汉代的铁器中有 3 件铸铁制品和 5 件铸铁脱碳钢制品,1 件宋代铁钟为白口铁制品,所测铁器样品的¹⁴C 年代与考古认定的年代基本相符。初步判定宋代铁钟可能在冶炼或重熔的某个阶段采用煤作为燃料。分析结果为研究甘肃地区早期铁器的制作技术提供了新资料,对研究中国冶铁技术的起源、传播和交流问题具有重要意义。

关键词 甘肃,早期铁器,AMS-¹⁴C 年代测定

一、引言

作为丝绸之路的重要部分,甘肃地区是中国古代东西方文化传播与交流的重要地带。近年来的冶金考古研究发现甘肃地区有大量的早期青铜冶铸遗址,早期铁器业已出土多件,引起学界重视。为深入了解甘肃地区早期铁器的发展状况,本文选择灵台、天水、酒泉等地出土和馆藏的 10 件铁器样品(表 1)进行了金相组织鉴定和加速器质谱¹⁴C 年代测定,以期为研究西北地区早期铁器提供科学资料。

铁鼎 MFe1 取自礼县博物馆,其考古背景不十分清楚,一些学者认为其年代为春秋时期,另有学者将其定为东周时期。铁剑 MFe2、铁鼎 MFe3、铁犁 MFe6 和铁剑 MFe7 于 1983 年前在灵台县出土,因不是

表 1 铁器样品描述

序号	样品	年代	出土或 馆藏地
1	铁鼎 MFe1	春秋	礼县博物馆收藏
2	铁剑 MFe2	战国~西汉	灵台出土 (LTMNo. 21)
3	铁鼎 MFe3	战国~西汉	灵台出土 (LTMNo. 19)
4	铁剑 MFe4	战国	永昌柴湾岗出土 (Y. C. M1:25)
5	铁刀 MFe5	战国~西汉	天水采集
6	铁犁 MFe6	西汉早期	灵台 LTMNo. 35
7	铁剑 MFe7	东汉早期	灵台 LTMNo. 57
8	铁剑 MFe8	汉代	酒泉汴湾汉墓附近采集
9	铁剑 MFe9	汉代	礼县采集
10	铁钟 MFe10	宋代	灵台县博物馆

* 本文得到国家科技支撑计划课题“铁质文物保护技术综合研究”(编号:2006BAK20B03)及国家自然科学基金(批准号:10405003)资助。

正规发掘,其考古背景亦不清楚,但可判定其年代为战国至汉代。铁剑 MFe4 于 1979 年出土自永昌柴湾岗墓地,为沙井文化,属青铜时代,相当于中原战国时期。铜柄铁刀 MFe5 自天水采集,具体地点不清,其年代为战国至汉代。铁剑 MFe8 于 1987 年采集自酒泉汴湾汉墓附近,年代为西汉时期,但是锈蚀严重。铁剑 MFe9 出土自礼县永兴乡,锈蚀严重,其年代为汉代。MFe10 是取自灵台县博物馆馆藏的铁钟,其铸造年代为大金明昌(1190 年)。样品 MFe1~MFe10 已由 David A. Scott 和本文作者之一进行过初步检测^[1]。本文再次分析同一批样品,以便更深入揭示其科学内涵。

二、实验方法

1. 样品制备

金相样品 用金刚砂线锯切片机从铁器样品上截取小块试样,用酚醛树脂在镶嵌机中镶嵌,然后按金相制样要求磨光、抛光,最后用 4% 硝酸酒精溶液浸蚀。

图 1、图 7、图 12 中样品用 Alkaline sodium picrate (KSP) 金相浸蚀剂处理:苦味酸 $C_6H_2OH(NO_2)_3$ 2g, NaOH 25g, 蒸馏水 100mL^[2]。

将金相样品表面清洁后喷碳,用于 EPMA 分析和 SEM 分析。

碳同位素年代样品 将铁器表面的锈蚀去除,将剩余金属用丙酮在超声波中清洗 10min,之后用钳子或小钻将金属破碎成小于 4mm 的小块,再次用丙酮清洗,并在真空干燥箱中干燥。对于铁剑 MFe9 剑鞘附着的木炭样品,采用酸碱酸(AAA)法进行前处理。

按照碳含量称取一定量前处理完成的样品,与氧化铜及脱硫剂一起密封于直径 9mm 的石英管中,并在 850℃ 加热 3h,使

铁中的碳变为 CO_2 ,然后利用冷阱对 CO_2 进行纯化以除去其他气体,再用 H_2 作为还原剂,铁粉为催化剂,将 CO_2 制成 1.5mg 左右的石墨。最后将石墨与铁粉一起装入加速器靶中,在加速器质谱仪上测定碳的同位素比值,进行年代计算。

2. 分析仪器及条件

(1) 金相显微镜。北京大学考古文博学院配置徕卡 DM4000M 金相显微镜。

(2) 金相显微镜。美国盖蒂保护所博物馆藏品研究实验室, Zeiss, 环境温度 20℃ (图 1、图 4、图 7、图 12)。

(3) 环境扫描电子显微镜。美国盖蒂保护所 INCA 环境扫描电子显微镜,电压 20kV,真空度 3torr^①,工作距离 8~10mm (图 5、图 8、图 14、图 18)。

(4) 电子探针。美国盖蒂保护所 Cameca SX100,波长色散(WDS),20kV,10mA。驻留时间 50ms/pixel (铁剑 MFe8)。

(5) 电子探针。北京大学地球与空间科学学院配置 JXA-8100 电子探针,能量色散(EDS),加速电压 15kV、束流 1×10^{-8} A。

(6) AMS- ^{14}C 年代测定。北京大学考古文博学院负责样品前处理以及石墨制备,石墨制样真空系统系自主设计。北京大学重离子物理研究所利用 NEC 公司生产 1.5SDH-1 型 ^{14}C 测量加速器质谱仪进行年代测定。在利用 ^{14}C 浓度计算年代时,采用 ^{14}C 的半衰期为 5568a,以 1950 年为纪年起点,误差为 1 个标准方差,本底采用 43000a,树轮校正采用牛津大学 Oxcal v3.10 软件。

三、实验结果

1. 金相组织观察

金相观察结果如下:

(1) 鼎 MFe1。大部分为珠光体基体

① 1 torr = 1 mmHg = 1.33322×10^2 Pa, 下同。

上存在条状石墨的灰口铁组织（图 1；图版 1），局部为珠光体和渗碳体组成的共晶

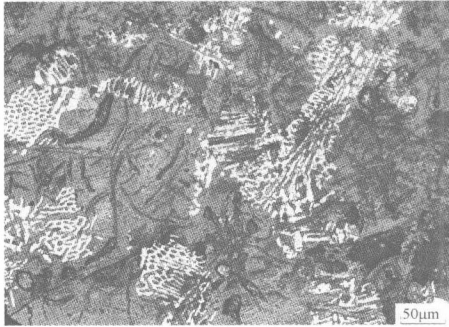


图 1 鼎 MFe1 的灰口铁组织

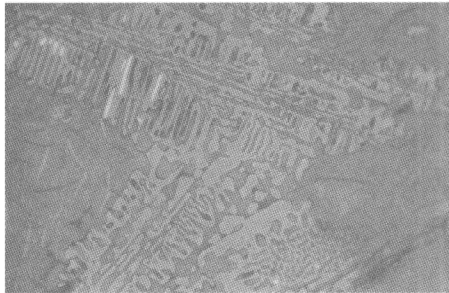


图 2 鼎 MFe1 的珠光体 + 渗碳体的共晶白口铁组织
(KSPHL, ×100)



图 3 剑 MFe2 横截面显微图，显示折叠锻打痕迹

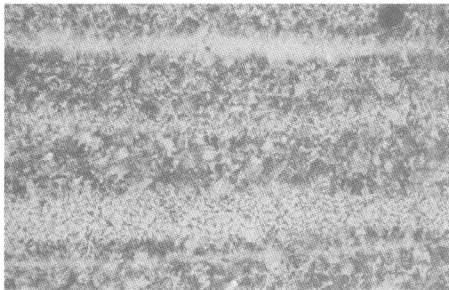


图 4 剑 MFe2 的带状锻打组织，
铁素体 + 珠光体组织
(N, ×100)

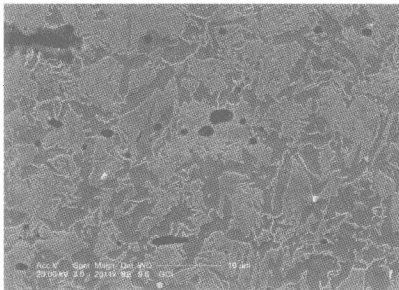


图 5 剑 MFe2 中的铁素体 + 珠光体
组织及夹杂物

白口铁组织（图 2；图版 2）。该件样品为麻口铸铁制品。

(2) 剑 MFe2。铁素体 + 珠光体组织，含碳量约为 0.6%，大量细小单相夹杂物沿加工方向拉长，存在砷偏析引起的带状组织，带状组织与金属基体处夹杂物元素组成有差别，偶见铸造缩孔，系采用铸铁脱碳钢折叠锻打而成（图 3~图 5；图版 3、图版 4）。

(3) 鼎 MFe3。部分为珠光体和渗碳体组成的共晶白口铁组织，部分为珠光体与条状石墨组成的灰口铁组织（图 6、图 7；图版 5、图版 6）。该件样品系麻口铸铁制品，另有部分石墨呈团絮状（图 8；图版 7）。

(4) 剑 MFe4。锈蚀严重，锈蚀中有铁素体 + 珠光体组织痕迹，未见夹杂物，为铸铁脱碳钢制品（图 9；图版 8）。

(5) 刀 MFe5。锈蚀严重，锈蚀中有铁素体 + 珠光体组织痕迹，含碳量约为 0.1%，未见夹杂物，为铸铁脱碳钢制品（图 10；图版 9）。

(6) 犁 MFe6。珠光体和渗碳体组成的亚共晶白口铁组织（图 11、图 12；图版 11、图版 12），为白口铁制品。



图6 鼎 MFe3 的灰口铁组织

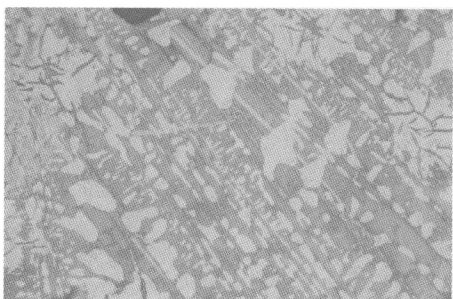


图7 鼎 MFe3 的灰口铁组织
(KSPHL, $\times 100$)

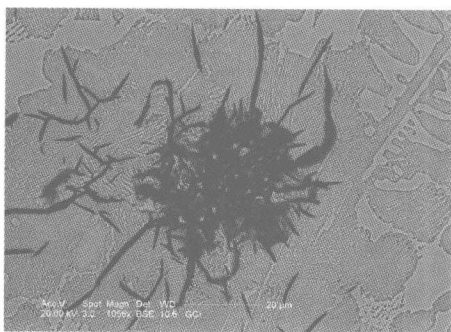


图8 鼎 MFe3 中的珠光体 + 团状石墨组织



图9 剑 MFe4 锈蚀中铁素体 + 珠光体组织痕迹

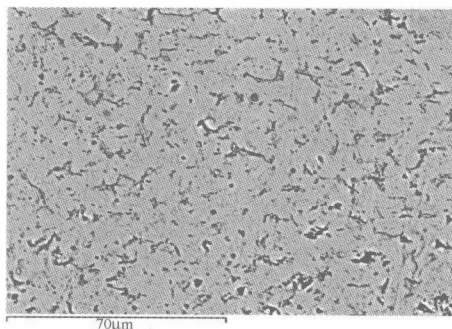


图10 刀 MFe5 锈蚀中铁素体 + 珠光体组织痕迹

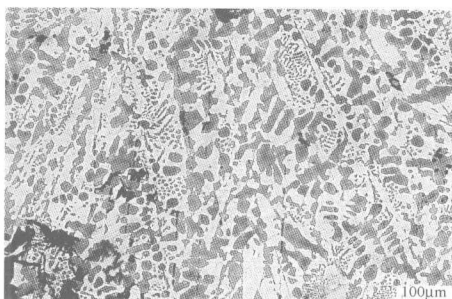


图11 犁 MFe6 的亚共晶白口铁组织

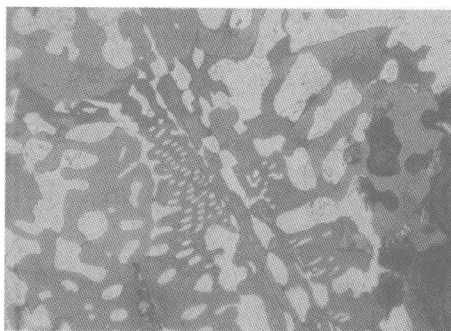


图12 犁 MFe6 的亚共晶白口铁组织
(KSPHL, $\times 100$)

(7) 剑 MFe7。铁素体 + 珠光体组织，含碳量约 0.6%，有少量铸造缩孔，极少单项颗粒状夹杂物，为铸铁脱碳钢制品（图 13、图 14；图版 13、图版 14）。

(8) 铁剑 MFe8。锈蚀严重，锈蚀中已无组织残余，EPMA 元素面扫描显示存在砷偏析引起的带状组织，系采用铸铁脱碳钢折叠锻打而成^[1]。

(9) 铁剑 MFe9。锈蚀严重，锈蚀中已无组织残余，无法判定其材质。

(10) 铁钟 MFe10。珠光体和渗碳体组成的亚共晶白口铁组织，有颗粒状 FeS 夹杂，含碳量为 3.0%~3.5%（图 15；图版 10），为白口铁制品。

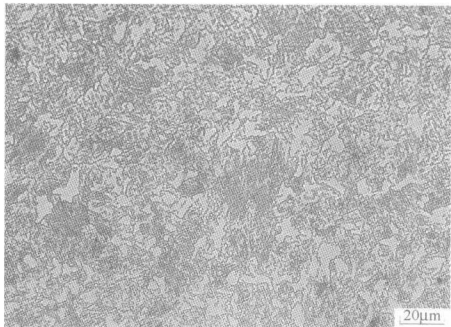


图 13 剑 MFe7 的铁素体 + 珠光体组织

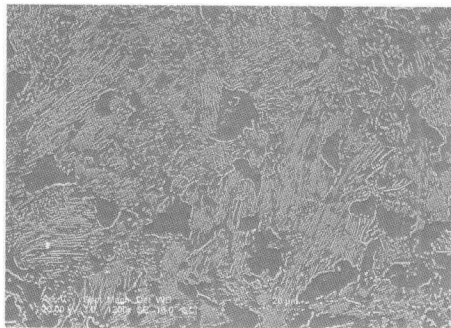


图 14 剑 MFe7 的铁素体 + 珠光体组织

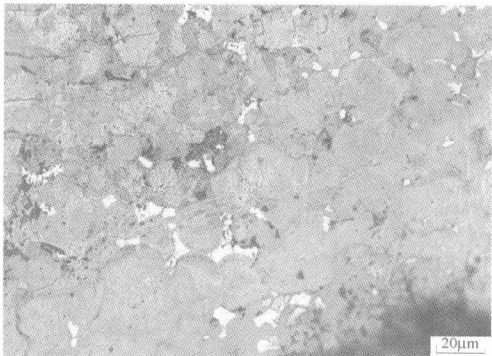


图 15 铁钟 MFe10 的亚共晶白口铁组织

2. 夹杂物元素组成分析

对于铁器样品中夹杂物及金属基体成分利用 EPMA 进行分析，结果见表 2。为准确判定铁剑 MFe2 的材质和制作技术，对该样品的夹杂物成分分析较多，扫描分析背散射电子像见图 16、图 17。

利用 EPMA 对于铁剑 MFe2 样品中夹杂物及金属基体成分进行了元素分布分析（图 18），结果与表 2 一致。夹杂物主要由铁、硅、钙和铝的氧化物组成。

3. 加速器质谱¹⁴C 年代测定

对 6 件铁器样品和 1 件木炭样品进行了 AMS-¹⁴C 年代测定以确定其年代（表 3）。

表 2 部分铁器样品扫描电镜能谱分析结果 [单位：%（质量分数）]

样品	谱图	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	其他
MFe2	暗层夹杂物 1	40.9	1.3	n. d.	6.2	15.9	1.0	0.2	2.7	9.3	0.4	22.1	n. d.
	暗层夹杂物 2	36.6	1.3	n. d.	6.1	16.5	1.3	0.3	3.5	8.7	0.3	25.5	n. d.
	暗层夹杂物 3	19.6	n. d.	0.5	1.7	8.5	n. d.	0.8	n. d.	44.1	n. d.	24.8	n. d.
	暗层夹杂物 4	39.6	1.2	1.2	4.6	23.1	0.7	n. d.	1.8	6.0	0.3	21.5	n. d.
	暗层夹杂物 5	42.3	n. d.	1.2	n. d.	n. d.	19.5	n. d.	n. d.	32.9	n. d.	4.2	n. d.
	暗层夹杂物 6	39.2	1.0	1.5	4.0	19.1	1.3	n. d.	2.2	4.4	n. d.	26.8	Mn 0.4
	暗层夹杂物 7	36.6	1.0	1.2	3.7	18.4	1.9	n. d.	2.1	6.8	0.3	28.0	n. d.
	暗层夹杂物 8	37.1	0.5	1.0	2.5	13.9	5.0	n. d.	1.1	5.1	n. d.	33.3	Mn 0.5
	暗层夹杂物 9	37.9	0.5	1.2	2.1	14.4	4.1	n. d.	0.9	6.4	n. d.	31.9	Mn 0.6
	暗层夹杂物 10	35.5	n. d.	0.9	1.6	15.1	2.8	n. d.	0.8	3.3	0.3	34.1	Mn 5.5

续表

样品	谱图	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	其他
MFe2	暗层夹杂物 11	41.5	1.2	1.2	5.1	28.7	n. d.	n. d.	3.6	6.3	0.5	11.0	Mn 1.0
	暗层夹杂物 12	44.2	1.1	1.6	4.9	26.3	0.5	n. d.	3.0	11.5	0.5	5.2	Mn 1.3
	暗层夹杂物 13	46.6	1.2	1.1	4.3	31.8	n. d.	n. d.	4.2	5.5	0.4	4.5	Mn 0.4
	亮层夹杂物 1	34.5	n. d.	2.6	n. d.	13.9	0.4	n. d.	n. d.	1.4	n. d.	47.2	n. d.
	亮层夹杂物 2	18.1	0.4	1.5	2.0	11.8	0.4	n. d.	0.5	10.4	n. d.	55.0	n. d.
	亮层夹杂物 3	27.5	0.6	1.6	2.3	14.0	0.4	n. d.	0.7	13.1	0.4	39.6	n. d.
	亮层带基体	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	99.2	As 0.8
MFe3	面扫平均 1	5.7	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	1.5	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	92.8	n. d.
	面扫平均 2	5.7	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	2.0	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	92.4	n. d.
	面扫平均 3	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.7	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	99.3	n. d.
	Fe - P 共晶处	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	7.3	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	92.7	n. d.
MFe6	面扫平均 1	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.4	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	99.6	n. d.
	面扫平均 2	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.4	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	99.6	n. d.
	面扫平均 3	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.5	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	99.6	n. d.
MFe7	夹杂物 1	45.2	n. d.	n. d.	0.28	37.1	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	17.5	n. d.

注：n. d. = 未检测出。

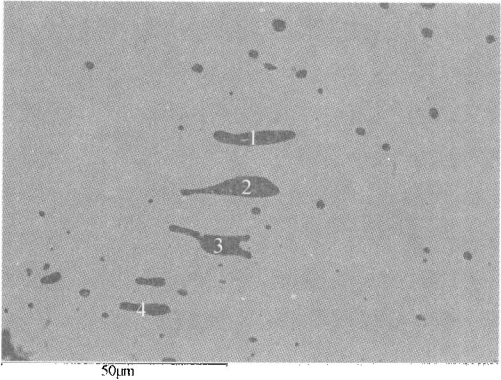


图 16 剑 MFe2 的暗层单相夹杂物形貌及成分分析位置

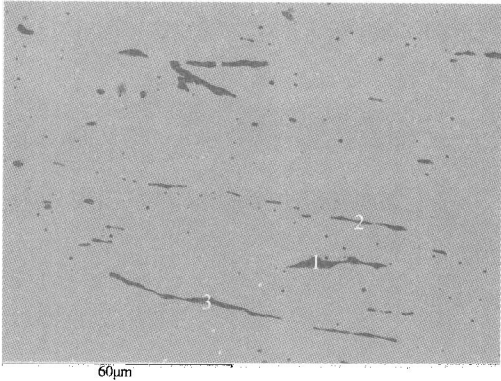


图 17 剑 MFe2 的亮层单相夹杂物形貌及成分分析位置

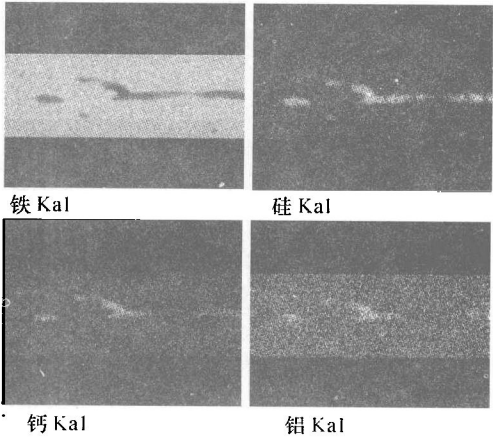
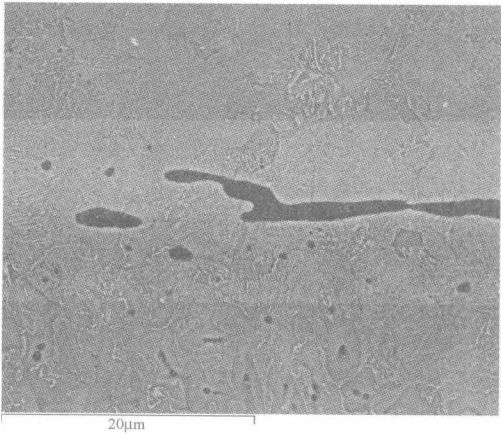


图 18 剑 MFe2 中沿加工方向形成的层间夹杂，主要由铁、硅、钙和铝的氧化物组成

表3 铁器样品的 AMS-¹⁴C 测年结果

实验室编号	样品	¹⁴ C 年代 (BP)	校正年代 (1 σ , BC)
BA07542	鼎 MFe1	2525 $\pm$ 35	785 (20.2%) 747
			687 (13.0%) 665
			643 (26.7%) 589
			578 (8.3%) 558
BA07543	剑 MFe2	2380 $\pm$ 50	536 (1.7%) 530
			522 (66.5%) 393
			383 (19.7%) 351
BA07544	鼎 MFe3	2240 $\pm$ 40	296 (43.0%) 228
			220 (5.4%) 210
BA07545	犁 MFe6	2105 $\pm$ 35	175 (58.6%) 89
			74 (9.6%) 57
BA07546	刀 MFe7	2315 $\pm$ 40	409 (61.7%) 359
			273 (6.5%) 259
BA07547	剑 MFe9 的剑鞘	碳太少 未测出	未校正
BA08130	铁钟 MFe10	4225 $\pm$ 50	明显偏老, 未校正

四、讨 论

1. 关于铁器¹⁴C 年代测定结果

因为缺乏明确的考古背景资料,本次分析的铁器样品的考古学年代不是十分明确。为判明这批铁器的年代,本文利用 AMS-¹⁴C 测年方法对其进行测年。近年来直接利用出土铁器和冶铁遗物进行 AMS-¹⁴C 测年的研究已取得较大进展。早期炼铁使用木炭作为燃料,冶炼过程中在高温下铁与渗入的碳形成合金,炉渣等冶铁遗物中也含有一定的碳,所以直接利用铁器和冶铁遗物进行¹⁴C 测年,可以得到铁器和冶铁遗址的绝对年代。1969 年 van der Merwe 出版了关于利用铁器测年的著作,讨论了利用铁器进行¹⁴C 测年的问题^[3]。我国仇士华等为解决中国何时开始使用煤炼铁这一问题,选择部分铁器进行了常规¹⁴C 年代测定,综合年代测定结果、文献记载和考古发掘资料,得出了宋代才开始使用煤冶铁的结论^[4]。

随着¹⁴C 年代测定技术的发展,特别是仅需要极少量碳样品的 AMS-¹⁴C 法的普及,近年来国际上对铁器进行¹⁴C 年代测定的研究日渐增多^[5~10],测量方法日趋成熟。

本文测定的铁器样品的大部分¹⁴C 年代数据与考古文物工作者认定的年代基本相符。如出土于甘肃礼县的铁鼎 MFe1 被定为春秋时期,本次测定的¹⁴C 年代为(2525 $\pm$ 35) BP,二者基本相符;铁剑 MFe2、铁鼎 MFe3 和铁犁 MFe6 的¹⁴C 年代与估计年代亦相符。铁剑 MFe7 的¹⁴C 年代(2315 $\pm$ 40) BP 要比估计的东汉早期偏早,具体原因有待深入研究。铁钟 MFe10 的¹⁴C 年代数据为(4225 $\pm$ 50) BP,明显偏早,可能在冶炼或重熔的某个阶段采用了煤。事实上,宋代中国已经用煤炼铁,所以此结果也可理解。

尽管铁器的¹⁴C 测年结果在一定程度上与考古学研究结果相符,但由于在冶炼过程中可能有死碳的介入,或者铁器在后期退火、渗碳、脱碳等热处理过程中又有新碳的引入,导致样品的¹⁴C 年龄与器物制作年代有误差,这也是直接利用 AMS-¹⁴C 对铁器进行测年需要注意之处^[11]。我们在利用铁器测年方面进行了一系列初步探索,发现¹⁴C 测年数据一般较铁器本身的年代要早^[12],并且与铁器材质组成有一定关系,详细情况将另文讨论。

2. 甘肃早期铁器的制作技术

本次鉴定的甘肃地区春秋至汉代的 9 件铁器,包括容器或礼器有 2 件鼎,农具有 1 件犁,兵器有 5 件剑及 1 件刀。它们依据器物形式及功能不同而具有不同的制作工艺,给甘肃地区早期铁器的制作技术的研究提供了新资料。

3 件铁器为生铁铸造制品。2 件铁鼎 MFe1 和 MFe3 具有相同的材质,均为麻口铁制品,金相组织是由共晶白口铁和灰口铁组成的麻口铁组织,表现出较好的一致

性。对鼎 MFe3 的电子探针分析发现,硅含量较低而未被检测出来,磷的平均含量约为 0.7%, 并有大块的磷共晶分布,说明该件样品系采用高磷矿石冶炼而成。犁 MFe6 是由珠光体和渗碳体组成的亚共晶白口铁制品,其硅含量亦较低,磷含量约为 0.4%, 系铸造制品。

5 件兵器均采用不同含碳量的铸铁脱碳钢经锻打而成。剑 MFe2 为铁素体 + 珠光体组织,含碳量约为 0.6%, 并偶见铸造缩孔,具有铸铁脱碳钢组织特征。该件样品有大量细小单相夹杂物沿加工方向拉长,存在砷偏析引起的带状组织,其元素组成与金属基体处夹杂物的元素组成有差别。样品中夹杂物均为单相硅酸盐夹杂,同一部位的夹杂物内及夹杂物之间元素组成均匀;不同部位间元素组成有一定差别,如带状组织处夹杂物的铁含量要比金属基体处夹杂物铁含量高,说明带状组织处夹杂物是在折叠锻打时夹裹进去的,而金属基体内的夹杂物则是原来即存在的。剑 MFe4 和刀 MFe5 锈蚀严重,但从锈蚀中仍发现了铁素体 + 珠光体组织痕迹,未见夹杂物,可判定为铸铁脱碳钢制品。剑 MFe7 为铁素体 + 珠光体组织,含碳量约 0.6%, 有少量铸造缩孔,极少单相颗粒状夹杂物,亦为铸铁脱碳钢制品。剑 MFe8 锈蚀严重,锈蚀中已无组织残余,EPMA 元素面扫描显示存在砷偏析引起的带状组织,系采用铸铁脱碳钢经折叠锻打而成。

剑 MFe2 经 D. A. Scott 等判定为块炼渗碳钢制品^[1], 而根据本次检测,认为此剑的夹杂物为经过液态冶炼的夹杂物,其制作工艺系采用铸铁脱碳钢经折叠锻打而成,所以有必要对铸铁脱碳钢制品的判定进行简单讨论,以了解判定结果不同的原因。由于冶炼温度和还原气氛的不同,钢铁制品的金相组织和夹杂物形态具有明显的差别。在冶铁技术发展初期,是在固态下还原铁矿石而得到铁的。由于温度较低,没

有经过液态,不能完全渗碳,金相组织为铁素体组织。同时,矿石中存在的许多氧化物由于不能与燃料完全接触而仍会保留,但分布不均匀。所以块炼铁中铜与磷的氧化物及氧化亚铁分布不均匀,表现为大块的氧化亚铁-铁橄榄石型硅酸盐共晶夹杂。块炼铁锻打及锻打时渗碳成块炼渗碳钢时,这些夹杂物也保留在未经液态的铁基体中。块炼铁经过渗碳,这些夹杂物也会部分保留,而在其他种类的钢铁制品中鲜有发现。其特征为所占体积较多,变形量小,硅酸盐基体上有圆球状的氧化亚铁颗粒。夹杂物元素成分铁高硅低,各种元素含量不均匀,特别是磷、钙、锰等元素有较大的波动,基本不含或含极少量的钾、铝和镁,有的含有微量的铜和硫。在液态冶炼过程中,温度较高,还原气氛较强,矿石中的非铁氧化物会比块炼铁条件下较完全地变为液态炉渣而排出,所以生铁制品的夹杂物极少,并且成分也比较均匀。铸铁脱碳钢的夹杂物与生铁基本相同,但是在用铸铁脱碳钢原料锻打的钢铁制品中,由于在锻打过程中可能裹进一些外来氧化物如氧化铁皮等,夹杂物要多些,但与块炼铁有根本区别。铸铁脱碳钢制成器物的共同特点是:产品质地纯净,夹杂物少(且多为硅酸盐夹杂),金相组织均匀,表面含碳略低,无明显分界,偶尔有石墨析出。有的仍保留生铁铸造时的缺陷等。铸铁脱碳钢的夹杂物一般为单相硅酸盐夹杂,由于经过了液态冶炼过程,夹杂物成分一般硅高铁低,钙、钾、镁含量亦较高,各种元素含量均匀。剑 MFe2 的夹杂物即具有这种组织特征。据以上判据,可以认定剑 MFe2 系采用铸铁脱碳钢经折叠锻打而成。

多件铸铁脱碳钢制品的发现,为研究中国早期生铁制钢技术提供了新资料。铸铁脱碳炼钢方法是战国中晚期或更早时期在铸铁退火处理工艺的基础上发展起来

的^[13]。至春秋晚期已经采用了退火处理工艺,对生铁进行脱碳退火,出现了不完全的钢和生铁共存于同一工件中的现象,这种铸件的外部已成为钢,而内层还是生铁^[14]。如果生铁铸件在脱碳退火时,适当控制时间和温度,基本不析出石墨,使得铸件中部分的碳被氧化成气体,那么会变成钢。这种工艺的特点:一是有控制地脱碳;二是钢件中夹杂物很少。这种固体脱碳制钢的进一步发展,可广泛地使生铁铸件脱碳成为钢件,也能够利用这种成形的钢材再锻造成工件。这样,扩大了生铁的使用范围,增加了优质钢材的来源,对钢铁生产有重大作用。可以说,脱碳铸铁板材的推广使用,是铸铁脱碳制钢成为一个独立炼钢方法的标志。目前,在河南登封阳城、古荥、铁生沟^[15,16]和南阳等地的冶铁或铸铁遗址已经相继发现了这种板材。北京大葆台西汉墓出土了环首铁刀、铁斧等,徐州狮子山西汉墓出土了凿、铁甲片等,南阳出土的西汉铁刀^[13],河南郑州东史马东汉剪刀等多件铁器就是用铸铁脱碳钢板材锻造加工制成的。所以战国时期铸铁脱碳钢制品的发现,又为此技术的发明提供了新证。

铜柄铁刀 MFe5 锈蚀严重,已无金属残余。但在锈蚀中发现了铁素体+珠光体组织痕迹,可判定为铸铁脱碳钢制品。这是一种重要的文化现象。到目前为止,考古工作者已在陕西、河南、湖南、河北、北京、辽宁、内蒙古、四川、甘肃、宁夏和云南等地发现多件铜(金、银、玉)柄铁剑(钺、刀、矛、戈)等复合兵器,在伊朗、俄罗斯地区、朝鲜半岛以及日本列岛均有不同时期的复合材质铁兵器出土,所以这种复合材质兵器的制作技术、发展与传播值得深入研究。其中部分样品经过了检测分析,如河北藁城出土的商代中期铁刃铜钺^[17]、北京平谷刘家河出土的商代中期铁刃铜钺^[18]、河南三门峡虢国墓地出土的西周末期玉柄铁剑^[19]、河南浚

县出土的商末周初铜柄铁戈^[20]、陕西宝鸡市益门村出土的春秋早期金柄铁刀^[21]、甘肃宁夏交界陇山地区出土的公元前8~前5世纪铜柄铁剑^[22]和吉林榆树老河深出土的多件东汉时期复合材质铁兵器^[23]。经过分析,发现多件复合兵器的铁质部分有陨铁、块炼铁、铸铁脱碳钢等多种材质。这些器物的共同点在于它们都是铜(金、玉)铁复合器,铁均锻焊于刃部等使用部位,均出现于当地早期铁器时代的初期,表明工匠已经对铜和铁的性能差别有了一定的认识。同时,这种复合器的使用说明在铁金属使用的初期,铁是比较稀少和珍贵的。

3. 西北地区早期铁器研究

多年的研究初步展示了中国早期铁器的发展状况。目前,中国出土的早期铁器主要集中在三个地区:一是黄河中游的陕西、山西、河南等地;二是长江中下游的湖北和湖南等地,即古代楚国地区;三是西北地区,包括新疆、甘肃、青海和宁夏等地。其中,西北地区早期铁器的研究应引起人们的重视。西北地区出土早期铁器的地区可分为新疆地区和甘青地区,其地理位置是最早出现冶金技术的西亚地区和冶金活动相当活跃的中原地区的通道,在中西文化和技术的交流上具有重要地位。新疆和甘青地区的矿产资源都非常丰富。新疆的铁矿分布广、类型多,尤以新疆东部最多;甘肃河西走廊富有各种金属矿产,其中肃南的镜铁山铁矿是中国西北地区最大的铁矿,此外,肃北也有丰富的铁矿资源。钢铁冶炼和铸造遗址在河西走廊也有所发现,新疆的民丰、库车和乐浦等地也发现了汉代冶铁遗址。所以,研究西北地区早期铁器的年代和制作技术具有重要意义。

新疆自古以来就是中西文化和技术交流的重要通道,新疆出土的铁器就需要特

别重视。因为它们涉及与世界上最早产生冶金术的西亚地区的交流问题。根据考古发掘资料,陈戈先生指出,新疆地区自公元前 1000 年左右进入早期铁器时代^[24]。近年考古发现新疆地区出土年代较早(西汉以前)的铁器,见于报道的有 30 多处,其中¹⁴C 年代早于公元前 5 世纪的有 15 处。新疆地区的早期铁器时代是 20 世纪 80 年代后提出来的概念,指从使用人工铁器开始到有明确文献记载的公元前后的汉代为止,绝对年代从公元前 1000 年至公元元年前后。此地区已被划归为四种不同的考古学文化——察吾乎沟口文化、焉不拉克文化、苏贝希文化和伊犁河流域文化。四种文化都普遍使用铁器,主要都是小件器物,其种类有刀、锥、钉、镰、斧、铍、剑、镞、簪、镯、戒指、带钩、牌、泡、马衔、马镫等,数量众多。由于新疆地区所处地理位置特殊,与中亚、中原地区文化技术交流频繁,对该地区出土铁器的研究应成为考古学非常重要的内容。郭物分析了新疆古代墓葬中和随葬品共存的铁器,发现年代确切的墓葬时代约为公元前 8 世纪,并且认为新疆地区铁器的发生与西亚地区存在一定联系^[25]。然而,迄今为止尚未在新疆地区发现公元前 3 世纪以前的冶铁遗址,仅在民丰、库车和乐浦等地发现汉代冶铁遗址,其冶炼技术也没有经过科学分析。目前,关于新疆早期铁器的科学分析工作已经开始。潜伟通过金相分析新疆出土的部分铁器,指出块炼铁和块炼渗碳钢是这批铁器制作的主要工艺,也发现有少量铸铁制品,如在克里雅河流域圆沙遗址发现的公元前 2 世纪铸铁锅,证明中原的铸铁技术已传入了新疆^[26]。

新疆地区出土铁器小件器物较多,但锈蚀严重,仅有很少一部分进行了金相学研究,因此应尽早对其进行年代学和冶金学的系统性研究。遗憾的是,多数出土有铁器的墓葬,其¹⁴C 测年数据较少,且年代

误差较大。如部分墓葬的¹⁴C 数据上限下限可差 500 多年,使得数据的使用受到限制;有的出土铁器墓葬的详细资料尚未公布;有的墓葬出土铁器很少有陶器共存,与墓葬群的分期对应不好;不少墓葬可见二次葬现象。特别是这些用作¹⁴C 测年的绝大部分棺木没有做树种及年轮研究。由于新疆特殊的气候条件,这些棺木年代数据与早期铁器年代的一致性尚有存疑。如笔者最近测定的哈密巴里坤东黑沟遗址的¹⁴C 数据,同一遗址出土木炭和人骨的数据差了将近 500 年,一般来说应以人骨数据为准^[27,28]。所以新疆早期铁器时代¹⁴C 年代框架的建立亦非易事。

黄河上游的甘肃、青海和宁夏等地出土的早于公元前 5 世纪的早期铁器已有 50 多件,其中属于春秋早期的有青海湟源莫布拉出土的铁刀 1 件、甘肃永昌三角城和蛤蟆墩出土的铁器 4 件^[29]、灵台景家庄出土的铜柄铁剑 1 件^[30]、礼县秦公墓地赵坪墓区 2 号贵族墓出土的鎏金镂空铜柄铁剑 1 件及该墓南侧的 1 号车马坑中发现的“锈蚀严重的铁制品”^[31]、陇县边家庄春秋早期墓出土的 1 件铜柄铁剑^[32]和长武一座春秋早期墓曾出土的 1 件铁短剑^[33]等共 10 件。其余 40 余件样品的年代为春秋战国之际,分别出土于甘肃宁县和庆阳,宁夏的固原、西吉、中卫^[34]、彭阳和陕西宝鸡等地^[35],种类有剑、刀、矛、铍、戈、锥、马衔、马镫、带饰、镯、环等。经过金相鉴定的有出土于宁夏的 4 件铜柄铁剑^[36]和出土于宝鸡益门村 2 号墓的金柄铁剑 1 件^[21],材质为块炼渗碳钢。另据潜伟对甘肃出土的部分铁器的金相分析表明,甘肃河西走廊的沙井文化有块炼铁和铸铁并存的现象,这对于探讨中国铁冶金起源具有重要意义^[26]。与中原地区相比,这批铁器样品的年代亦是较早的。

白云翔指出,今后一个时期的铁器研究有三个急需研究的问题:一是加强新疆