

文物科技研究

SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL RESEARCH ON CULTURAL HERITAGE

第七辑

Volume 7

中国文化遗产研究院 编



科学出版社

www.sciencep.com

文物科技研究

第七辑

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。此前已连续出版六辑,本辑主要刊登了2009年11月由国家文物局科学技术司主办、中国博物馆学会藏品保护专业委员会承办的“馆藏文物保护科学与技术研讨会”论文13篇,同时还刊登了铁质、木质、砖石文物等保护技术研究文章和国外文物保护技术译文9篇。

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7辑 / 中国文化遗产研究院编. —北京: 科学出版社, 2010

ISBN 978-7-03-029310-7

I. ①文… II. ①中… III. ①文物保护—科学技术—中国—文集
IV. ①K87-53

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第205995号

责任编辑: 雷 英 / 责任校对: 桂伟利

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

*

2010年11月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2010年11月第一次印刷 印张: 14 插页: 4

印数: 1—2 500 字数: 317 000

定价: 72.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

目 录

“馆藏文物保护科学与技术研讨会” 论文

青海贵南尕马台墓地出土铜器的初步科学分析 … 徐建炜 梅建军 孙淑云 许新国 (1)	
山东青州香山西汉墓镀锡青铜鎏镀层结构研究 …………… 周麟麟 张治国 马清林 (9)	
铁质文物脱氯技术研究…………… 成小林 杨小林 胥 谔 陈淑英 潘 路 (17)	
莫高窟壁画多光谱无损调查和分析进展 …………… 苏伯民 范宇权 王晓伟 柴伯龙 (28)	
西汉“四神云气图”壁画综合保护研究 …………… 铁付德 (40)	
陕西墓葬壁画现场保护与搬迁技术的最新发展 ……………	
…………… 杨军昌 王啸啸 宋俊荣 张勇剑 赵西晨 (48)	
古代丝织品血迹污染物的清洗研究…………… 龚德才 孙淑云 (59)	
天衣有缝与天衣无缝——兼谈文物修复中的可识别原则…………… 赵 丰 (70)	
馆藏纸质文物保护技术的历史、现状与展望…………… 张金萍 (77)	
饱水竹简脱色机理研究…………… 方北松 童 华 (84)	
唐陵石刻内部裂隙发育的超声检测研究 ……………	
…………… 马宏林 马 涛 齐 扬 阎 敏 甄 刚 (94)	
浙江省博物馆武林馆区文物环境控制和监测系统的构架设计 …………… 郑幼明 (104)	
汶川地震中受损馆藏文物的保护与研究 …………… 韦 荃 (112)	

中国冶铁技术起源与发展的新探索 …………… 陈建立 (118)	
海洋出水古代铁器表面凝结物的分析研究 …… 刘 薇 张治国 李秀辉 马清林 (132)	
北京市延庆县出土兵器的初步研究 …………… 程 瑜 李秀辉 范学新 (148)	
沧州铁狮子保护技术研究概述 …………… 永昕群 王晓东 金晓飞 王林安 王 伟	
范 峰 陈 重 李秀辉 梅建军 任亚珊 马清林 (160)	
出土干缩变形木质文物润胀复原的研究进展 ……………	
…………… 陈家昌 柴东朗 周敬恩 黄 霞 陈胜龙 (176)	
河北涞源阁院寺辽、明两代建筑砖瓦分析 ……………	
…………… 郭峥栋 李乃胜 杨益民 邰 勇 王昌燧 张新香 (182)	
中国古代文石结构碳酸钙颜料研究 …………… 周国信 (187)	
多孔建筑材料修复灰浆中盐分迁移和结晶现象分析 ……………	
…………… [荷兰] R. P. J. van Hee, Barbara Lubelli 著 李 博 宋 燕译 (191)	
钻入阻力技术在石质文物保护中的应用: 回顾和展望 ……………	
[德国] Marisa Pamplona, Mathias Kocher, Rolf Snethlage, Luís Aires Barros 著	
…………… 张金凤译 (203)	

CONTENTS

Papers from the Collection Conservation Science and Technology Conference

- A Preliminary Scientific Study of Copper and Bronze Objects Excavated from the Gamatai Cemetery, Guinan County, Qinghai Province *Xu Jianwei, Mei Jianjun, Sun Shuyun, Xu Xinguo* (8)
- Research on the Tinned Bronzes Excavated from Xiangshan Tomb of Western Han Dynasty, Qingzhou, Shandong Province *Zhou Linlin, Zhang Zhiguo, Ma Qinglin* (16)
- Research on Washing Methods and Materials for Chloride Removal from Iron Artifact *Cheng Xiaolin, Yang Xiaolin, Xu Xu, Chen Shuying, Pan Lu* (27)
- The Approach of Non-Destructive Investigation and Analysis by Multi-Spectra on Mogao Grotto Mural *Su Bomin, Fan Yuquan, Wang Xiaowei, Chai Bolong* (39)
- The Conservation of the Wall Painting Transferred from Royal Mausoleum of Western Han Dynasty at Shiyuan, Henan, China *Tie Fude* (46)
- The Latest Development of Conservation of Tomb Murals in Site at Shaanxi *Yang Junchang, Wang Xiaoxiao, Song Junrong, Zhang Yongjian, Zhao Xichen* (58)
- Biological Cleaning of the Blood Stain on Historic Silk *Gong Decai, Sun Shuyun* (69)
- “Divine Garments with Seams” and “Divine Garments without Seams”: Discussion of the Principle of Distinguishable Intervention in Textile Relics Restoration *Zhao Feng* (76)
- The History, Present and Development of the Conservation Technology of Paper Collections *Zhang Jinping* (83)
- Preliminary Studies on the Mechanisms of the Color Change of the Waterlogged Bamboo Slips *Fang Beisong, Tong Hua* (93)
- Studies on the Ultrasonic Detection of Inside Crannies of Stone Sculptures of Imperial Tombs, Tang Dynasty *Ma Honglin, Ma Tao, Qi Yang, Yan Min, Zhen Gang* (103)
- The Framework Design of the Museum Environment Control and Monitoring System in Wulin Branch of the Zhejiang Museum *Zheng Youming* (111)
- The Museum Collections Damaged in the Earthquake 5.12 in Wenchuan of Sichuan *Wei Quan* (117)
- *****
- Recent Research on Ancient Chinese Iron and Steel Technology *Chen Jianli* (131)
- Research on the Composition of the Concretion Encrusting on Ancient Marine Iron *Liu Wei, Zhang Zhiguo, Li Xiuhui, Ma Qinglin* (147)

Study on Weapons Unearthed from Yanqing County, Beijing	
.....	<i>Cheng Yu, Li Xiuhui, Fan Xuexin</i> (159)
The Research of the Conservation Technology of the Cangzhou Iron Lion	
.....	<i>Yong Xinqun, Wang Xiaodong, Jin Xiaofei, Wang Linan,</i> <i>Wang Wei, Fan Feng, Chen Zhong, Li Xiuhui, Mei Jianjun, Ren Yashan, Ma Qinglin</i> (174)
Research progress in shape recovering from collapsed archaeological wood	
.....	<i>Chen Jiachang, Chai Donglang, Zhou Jingen, Huang Xia, Chen Shenglong</i> (181)
The Analysis of Ceramic Building Materials In Geyuan Temple, Hebei Province	
	<i>Guo Zhengdong, Li Naisheng, Yang Yimin, Huan Yong, Wang Changsui, Zhang Xinxiang</i> (186)
Research on the Aragonite Structure Pigment in Ancient China	<i>Zhou Guoxin</i> (190)
Analysis of Transport and Crystallisation of Salts in Restoration Plasters	
.....	<i>R. P. J. van Hee, B. Lubelli</i> (202)
Drilling Resistance: Overview and Outlook	
.....	<i>Pamplona M, Kocher M, Snethlage R, Aires Barros L</i> (214)

青海贵南尕马台墓地出土铜器的初步科学分析

徐建炜¹ 梅建军¹ 孙淑云¹ 许新国²

(1. 北京科技大学冶金与材料史研究所 北京 100083)

(2. 青海省文物考古研究所 西宁 810007)

摘要 青海贵南尕马台墓地是一处属于齐家文化(公元前2200~前1800年)的重要遗址,已知出土铜器49件,对研究中国西北地区的早期青铜冶金意义重大。本文对尕马台墓地的8件铜器样品进行了科学分析研究,结果表明:有7件为锡青铜,1件为砷铜;铜器的制作工艺不仅有铸造成型,也有热锻和冷加工成型。在尕马台墓地首次发现砷铜的使用意义重大,这不仅将有助于我们重新认识齐家文化冶铜技术演进的历程,还将促使我们从新的角度审视齐家文化与周邻地区青铜文化的关系。

关键词 早期冶金,砷铜,尕马台墓地,齐家文化

尕马台墓地位于青海省海南藏族自治州贵南县,1977年发掘,但至今未见发掘简报或报告。据有关资料介绍,该墓地共有40多座墓葬被发掘,既有单人葬也有合葬,大部分为俯身葬,排列规整;随葬器物主要有铜器、骨器、石器、海贝和绿松石等。其中铜器有49件,主要是指环、泡和镜等装饰品;骨器则有骨针、骨贝和大量骨珠等;石器有细石器和石球等。陶器有无尚未见报道。这处墓地已被认定属于齐家文化^[1,2]。

齐家文化是中国西北地区早期^①青铜时代一个重要的考古学文化,其年代在公元前2200~前1800年。对研究中国早期冶金而言,齐家文化的意义重大,因为它是目前所知年代最早的有较多铜器出土的考古学文化。根据李水城的研究^[3],截至2005年,除尕马台墓地出土有49件铜器外,至少还有14处齐家文化遗址有铜器出土,如甘肃武威皇娘娘台(30件)、武威

海藏寺(12件)、积石山县新庄坪(12件)、永靖秦魏家(8件)和青海互助总寨(4件)等;铜器出土总数已超过130件;种类包括刀、斧、锥、环、匕和镜等。

学术界对齐家文化铜器一直给予高度的重视。早在1980年,李虎侯就采用快中子活化分析方法,对尕马台墓地出土的一面背饰七角星几何纹和斜线纹的铜镜(图1)进行了非破坏性检测,结果表明其为铜锡合金制成($m_{Cu}:m_{Sn}=1:0.096$)。这面铜镜重109g,直径89mm,厚约3mm(不包括钮),制作精美,在中国迄今所发现的早期铜器中甚为罕见^[4]。1981年,北京钢铁学院冶金史组报告了7件齐家文化铜器的分析结果,即甘肃广河齐家坪2件、武威皇娘娘台2件、永靖秦魏家3件。至此,加上文献中已报道过的5件(即武威皇娘娘台2件、永靖秦魏家1件、永靖大何庄1件和青海贵南尕马台1件),齐家文化遗址出土铜器经过检测分析的共计12件,其中

① 本文所谓“早期”均指商代以前的时期,大致相当于公元前1600年以前。

7 件为红铜、4 件锡青铜、1 件铅青铜^[5]。1997 年, 孙淑云、韩汝玢在《甘肃早期铜器的发现与冶炼、制造技术的研究》一文中, 报告了部分齐家文化铜器最新的分析结果, 包括武威皇娘娘台 9 件, 均为红铜; 永靖秦魏家 1 件, 为锡青铜; 广河西坪 1 件, 为红铜, 另外还纠正了一件铜器前次检测的错误^[6]。至此, 经科学分析的齐家文化铜器达到 23 件, 其中红铜 18 件、锡青铜 3 件、铅青铜和铅锡青铜各 1 件。2001 年, 马清林等报告了几件采自甘肃广河齐家坪遗址、疑似齐家文化铜器的分析

结果, 表明其中有 3 件为砷铜^[7]。值得注意的是, 尕马台墓地作为目前已见报道的出土齐家文化铜器最多的一处遗址, 其出土的铜器中仅有七角星纹铜镜进行过科学分析, 其他铜器则一直没有进行过任何检测。鉴于尕马台墓地出土的铜器资料对探讨中国西北地区早期冶金术的重大意义, 北京科技大学冶金与材料史研究所与青海省文物考古研究所经协商, 决定对该墓地出土的部分铜器进行初步的科学分析, 以揭示其合金成分和制作技术特征, 从而为进一步阐明中国西北地区早期冶金技术的发展提供更多的依据。

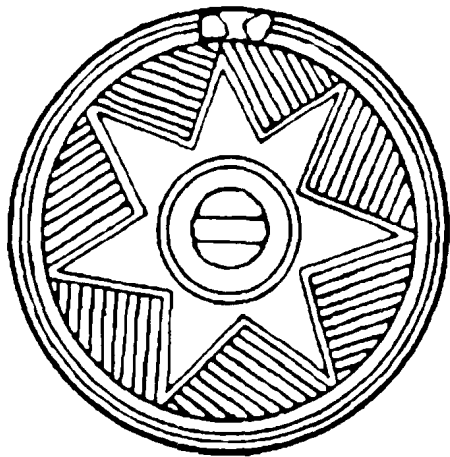


图 1 青海贵南尕马台墓地出土铜镜
引自《中国的早期铜器与青铜器的起源》^[8]图二

一、样品及分析方法

本次共获得铜器样品 8 件, 分别来自 7 个铜泡和 1 件铜镯, 其中仅有 2 件残留有金属芯, 其余均已完全锈蚀, 详见表 1。分析方法主要有两种: 一是采用金相显微镜观察样品的金相组织, 以获取其制作工艺方面的信息; 二是采用扫描电子显微镜及配置的 X 射线能谱仪对样品进行观察和化学成分分析, 以获取其材质及夹杂物等方面的信息。

表 1 青海贵南尕马台墓地出土齐家文化铜器样品登记表

样品编号	原号	文物名称	现状	器物照片
GM001	77LA: M27 (001)	铜泡	完全锈蚀	
GM002	77LA: M27 (002)	铜泡	完全锈蚀	
GM003	77LA: M27 (003)	铜泡	完全锈蚀	
GM004	77LA: M27 (004)	铜泡	锈蚀, 有金属残留	图 2
GM005	77LA: M27 (005)	铜泡	完全锈蚀	
GM006	77LA: M27 (006)	铜泡	完全锈蚀	
GM007	77LA: M25 (007)	铜泡	完全锈蚀	
GM008	77LA: M37 (008)	铜镯	锈蚀, 有金属残留	图 3

考虑到尕马台基地的 8 件铜器样品均已锈蚀，故制样时一般将所取样品从中间部位一分为二，以断面作为观察面进行镶嵌，这样便于观察是否有残余的金属芯，即使没有金属残存，也力求能观察或检测到内层的锈蚀；而剩余的另一半样品则可留下备用。样品经打磨和抛光后，用质量分数为 4% 的三氯化铁盐酸乙醇溶液进行侵蚀，以显示其金相组织；最后使用莱卡（leica）DM4000M 显微镜对样品的金相组

织进行观察并拍照。同一样品经再次打磨、抛光后，即可送入扫描电子显微镜进行观察和成分分析。本次分析所用电镜及其能谱仪型号为日本电子公司的 JSM6480LV 型扫描电子显微镜和美国热电公司的 Noran System Six 型能谱仪；测定的技术条件是：激发电压为 20kV，测量时间在 30 ~ 50s。需要说明的是，电镜成分分析是一种微区成分分析，一般需要对几处不同位置分别进行测定，而后取其平均值作为该样品的成分。

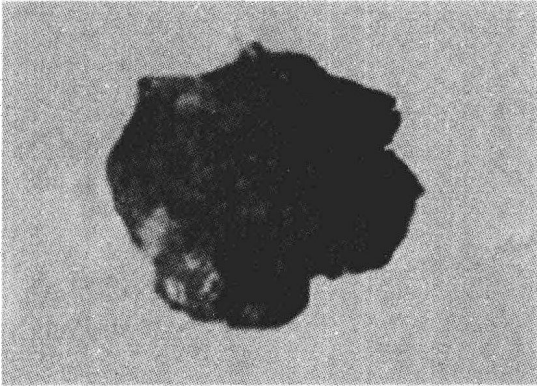


图 2 铜泡（GM004）

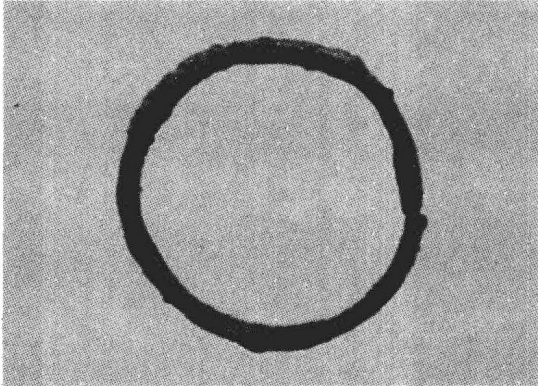


图 3 铜镯（GM008）

二、实验分析结果

仅对 2 件残留有金属芯的样品（即 GM004 和 GM008，图 2 ~ 图 7）进行了金相显微组织分析，结果见表 2。采用扫描电子显微镜及其配置的能谱仪对所有 8 件

样品进行了化学成分分析，结果见表 3。表 4 所列则为铜镯样品 GM008 内各相成分的分析结果。需要说明的是，表 3 所列的成分分析数据中，完全锈蚀样品的分析结果是去掉 O、Cl 等元素数据后再作归一化处理得出的，故仅具有定性意义。

表 2 青海尕马台墓地出土铜器金相显微组织分析结果

样品编号	文物名称	样品特征	制作工艺	图示
GM004	铜泡	铜锡合金热加工组织；存在等轴晶和李晶，灰绿色硫化物夹杂按一定方向排列；局部存在滑移线，李晶界有的变形弯曲，晶粒被打碎变小	热锻，局部冷加工	图 4 图 5
GM008	铜镯	铜砷合金铸造 α 枝晶偏析组织，灰绿色岛屿状相为 γ 相，黑色为氧化物及孔洞缺陷	铸造	图 6 图 7

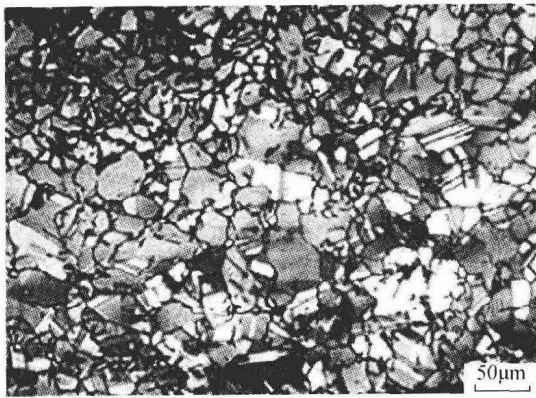


图4 铜泡 GM004

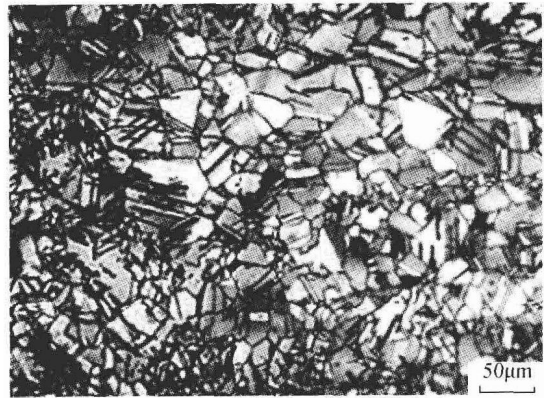


图5 铜泡 GM004

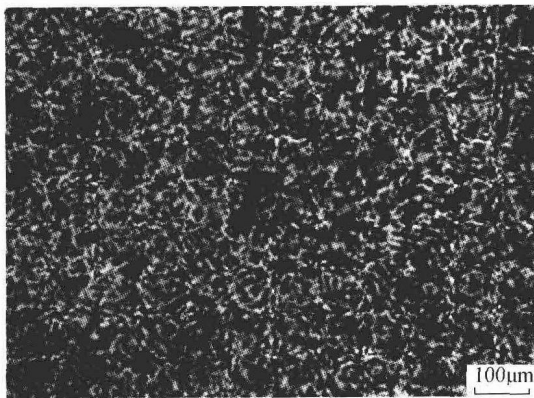


图6 铜镯 GM008

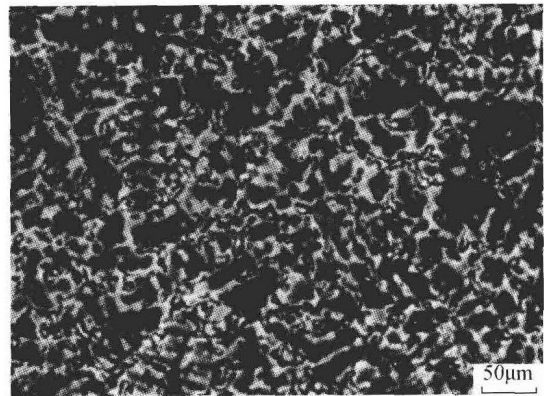


图7 铜镯 GM008

表3 青海尕马台墓地出土铜器化学成分分析结果

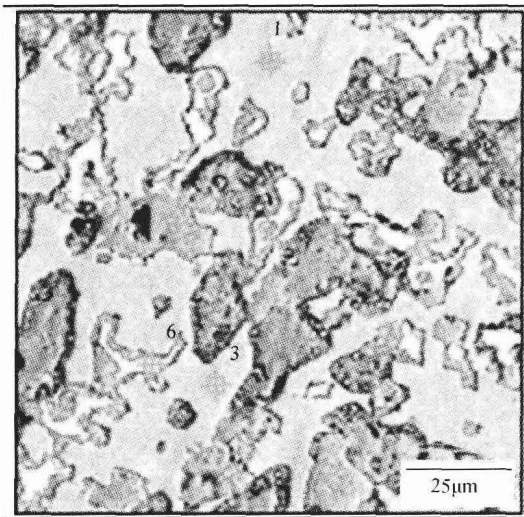
样品编号	文物名称	主要成分(质量分数)/%					合金类型	备注
			S	Cu	Sn	As		
GM001	铜泡	P1		92.01	7.99		Cu-Sn	完全锈蚀
		P2		92.95	7.05			
		平均		92.48	7.52			
GM002	铜泡	P1		89.54	10.46		Cu-Sn	完全锈蚀
		P2		93.58	6.42			
		平均		91.56	8.44			
GM003	铜泡	P1		88.69	11.31		Cu-Sn	完全锈蚀
		P2		88.48	11.52			
		平均		88.59	11.41			
GM004	铜泡	P1	0.56	93.97	5.47		Cu-Sn	金属
		P2	0.70	92.96	6.33			
		平均	0.63	93.47	5.9			

续表

样品编号	文物名称	主要成分（质量分数）/%					合金类型	备注
			S	Cu	Sn	As		
GM005	铜泡	P1		87.14	12.86		Cu-Sn	完全锈蚀
		P2		87.85	12.15			
		平均		87.49	12.51			
GM006	铜泡	P1		92.81	7.19		Cu-Sn	完全锈蚀
		P2		90.08	9.92			
		平均		91.45	8.55			
GM007	铜泡	P1		84.12	15.88		Cu-Sn	完全锈蚀
		P2		87.31	12.69			
		平均		85.71	14.29			
GM008	铜镯	P1		92.23		7.77	Cu-As	轻微锈蚀
		P2		93.55		6.45		
		平均		92.89		7.11		

表 4 铜镯样品 GM008 成分分析结果

编号	质量分数/%			
	O	Cl	Cu	As
GM008_pt1			96.79	3.21
GM008_pt2	6.18	4.94	88.89	
GM008_pt3			93.73	6.27
GM008_pt4	3.50	5.39	91.11	
GM008_pt5		28.14	71.86	
GM008_pt6			67.93	32.07



由表 2 可知，本次分析的有金属残存的 2 件铜器中，铜泡使用的是热锻成型工艺，而铜镯则是铸造而成的。可见，热锻与铸造两种成型工艺在当时均已使用。铜泡样品 GM004 中还存在冷加工导致的组织形态，表明其在热锻成型后可能还经历过局部的冷加工修整。由表 3 可知，在本次分析的 8 件样品中，7 件铜泡均为锡青铜，而唯一的 1 件铜镯则为砷铜。需要注意的是，铜泡 GM004 和铜镯 GM008 的保存状

况均比较好，被检测部分基本为金属，所以其化学成分分析结果均具有定量意义；铜泡 GM004 为含锡（质量分数）6% 的锡青铜，铜镯 GM008 为含砷（质量分数）7% 的砷铜；而其他完全锈蚀的样品则只能定性为锡青铜，其数值只能作为参考。表 4 是对铜镯样品 GM008 所做的进一步检测，其中背散射电子像照片上标示的分析点分别如下：点 1、3 为基体铜砷 α 固溶体成分；点 2、4、5 都是锈蚀产物，各点成分

有别,此为铜的锈蚀产物;点6最亮的岛屿状相和金相照片中的灰绿色岛屿状相对应,成分与铜砷 γ 相(Cu_3As)成分相近。

三、讨 论

1. 尕马台墓地出土铜器的制作技术特征

本次检测分析了尕马台墓地出土的8件铜器,除一件铜镯为砷铜外,其余均为锡青铜。尽管被分析检测的铜器数量有限,但这一分析结果仍揭示出两个重要的技术特征:其一是锡青铜明显占据主导地位,铜泡样品GM004的含锡量(质量分数)接近6%,与前人对尕马台墓地出土铜镜的分析结果大致是一致的。在这些被检测的锡青铜样品中,很少见其他杂质元素,这也是值得注意的一个现象。其二是砷铜器物的存在,铜镯样品GM008含砷(质量分数)7%,且没有发现其他杂质元素。尽管只有一件器物,但其意义不可低估。由铜-砷二元合金相图可知,砷在 α 固溶体中的最大固溶度为8%,当超过时就会出现($\alpha+\gamma$)共晶相;而当砷含量(质量分数)达到30%左右时,就会形成 γ 相。但检测发现,铜镯样品GM008的含砷量(质量分数)仅为7%,却出现了 γ 相。这一现象前人在研究中已经注意到了,推测是因为古代的熔炼和凝固过程很少是在平衡态下进行的,故实际操作中的不平衡态会导致砷在局部的富集,从而析出 γ 相^[9]。

在制作工艺方面,虽然仅对2件残留有金属的样品进行了金相检测,但结果表明,不仅有铸造成型工艺,而且有热锻和冷加工工艺。这些初步的检测结果表明,尕马台墓地出土铜器的制造技术所反映的应该不是冶铜技术发展的初始阶段,而是已经达到了一个较为发展的水平。这从尕马台墓地出土的锡青铜镜上也可以看出来。

2. 尕马台墓地砷铜器物发现的意义

从世界范围来看,砷铜是早期铜器发展的一个重要阶段,它是人类最早使用的一种铜合金,早在公元前4000前后,伊朗的Susa地区就已开始使用砷铜,直到公元前2200砷铜才逐渐被锡青铜所取代^[10]。在中国,早期砷铜的发现主要集中在甘肃和新疆两地,相关的考古学文化或遗址包括属于四坝文化的甘肃玉门火烧沟遗址、酒泉干骨崖墓地、民乐东灰山墓地^[11]和新疆哈密的天山北路墓地^[12]等。关于砷铜在四坝文化遗址的出现,有研究者倾向于把它视作与欧亚草原地带文化接触或交流的结果^[13],也有研究者推测砷铜技术是在甘肃河西走廊独立起源的,其后西传新疆、北传南西伯利亚,从而“形成了一个独特的砷铜文化圈”^[14]。在中原地区,也有早期砷铜发现的零星报道,如在山西陶寺遗址曾发现了一件用砷铜制成的齿轮形器^[15],在河南偃师二里头遗址出土铜器中也曾发现一件含砷(质量分数)4.47%的铜锥^[16]。有学者认为,砷铜在二里头遗址的首次发现,暗示出中原与西北地区在当时可能存在某种技术上的联系^[17]。

在前人有关齐家文化铜器的分析检测中,没有发现过砷铜的存在。有不少学者注意到这一现象,并试图阐明其考古学意义。例如,张忠培在1987年探讨齐家文化制铜业的发展时,曾根据皇娘娘台4件铜器的分析均为红铜,而该遗址年代又较早这一事实,首次提出齐家文化可能独立走过了由纯铜到青铜的技术发展过程^[18]。1997年,孙淑云、韩汝玢在新检测11件齐家文化铜器的基础上,再次肯定了“齐家文化炼铜技术是由冶炼红铜发展到冶炼青铜的”^[6]。2005年,李水城根据铜器材质演进上的差异,提出划分东西两大冶金文化区:东区以龙山文化、二里头文化和齐家文化为代表,铜器技术是由红铜直接发

展到锡青铜；而西区则以四坝文化和天山北路墓地为代表，其技术演进历程是由红铜到砷铜再发展到锡青铜^[3]。对此，刘学堂、李文瑛表达了不同看法，认为齐家文化与四坝文化铜器应该同属于他们新提出的“西北青铜文化圈”，而不应以砷铜有无，将它们分属于两个文化区^[19]。还有学者注意到疑似齐家文化铜器的检测中发现了砷铜，推断齐家文化铜器中有可能也存在砷铜^[20]。

在此背景下，在尕马台墓地出土的齐家文化铜器中首次发现砷铜，其意义重大是显而易见的，因为这是首次以科学分析的证据肯定考古出土的齐家文化铜器中存在砷铜器物。这一发现不仅迫使我们重新认识齐家文化冶铜技术演进的历程，而且引导我们重新思索齐家文化与四坝文化的关系，以及齐家文化与中原地区龙山文化和二里头文化的关系。值得一提的是，在尕马台墓地出土齐家文化铜器中发现砷铜并非孤例，近期我们在检测青海同德宗日遗址出土的部分齐家文化铜器时，也发现了3件砷铜器物，从而进一步肯定了齐家文化铜器中存在砷铜这一事实^[21]。还应注意的是，这两次发现把中国早期砷铜的使用和分布范围扩大到了青海东部地区。

四、结 论

通过对青海省贵南县尕马台墓地出土的8件齐家文化铜器进行科学检测分析研究，本文得出以下两点结论：

第一，本次检测的8件尕马台墓地出土的铜器中，有7件为锡青铜，1件为砷铜。除了合金元素铜、锡、砷外，基本未见其他杂质元素。铜器的制作工艺不仅有铸造成型，也有热锻和冷加工成型。这表明，当时的铜器制作技术已经达到了一定的发展阶段。

第二，在尕马台墓地出土齐家文化铜

器中发现砷铜意义重大，不仅将有助于我们重新认识齐家文化冶铜技术演进的历程，还将促使我们从新的角度审视齐家文化与周邻地区青铜文化的关系，从而极大地推进有关中国青铜冶金起源和早期发展的研究。

关于齐家文化砷铜技术的来源等问题，还有待今后更深入的研究。

致谢：本文的研究工作得到了国家科技支撑计划项目《中华文明探源工程》（二）（课题编号：2006BAK21B03）的资助，还得到了青海文物考古研究所相关研究人员的支持和帮助，以及北京科技大学冶金与材料史研究所刘建华老师在实验方面的热情帮助。谨此一并致谢！

参 考 文 献

- [1] 李水城. 中国西北地区的早期冶铜业及区域文化的互动. 吐鲁番学研究, 2002, (2): 31-44.
- [2] 青海省文物管理处考古队. 青海文物考古工作三十年. 文物考古工作三十年(1949-1979). 北京: 文物出版社, 1979: 160-168.
- [3] 李水城. 西北与中原早期冶铜业的区域特征及交互作用. 考古学报, 2005, (3): 239-278.
- [4] 李虎侯. 齐家文化铜镜的非破坏性鉴定. 考古, 1980, (4): 365-368.
- [5] 北京钢铁学院冶金史组. 中国早期铜器的初步研究. 考古学报, 1981, (3): 287-302.
- [6] 孙淑云, 韩汝玢. 甘肃早期铜器的发现与冶炼、制造技术的研究. 文物, 1997, (7): 75-84.
- [7] 马清林, 胡之德, 李最雄. 中国古代镀锡青铜器(五). 故宫文物月刊, 2001, (217): 111, 112.
- [8] 白云翔. 中国的早期铜器与青铜器的起源. 东南文化, 2002, (7): 25-37.
- [9] 潜伟, 孙淑云, 韩汝玢. 古代砷铜研究综述. 文物保护与考古科学, 2000, (2): 43-50.
- [10] James D M. The beginnings of metallurgy in the old world. The Beginning of the Use of Metals and Alloys. Cambridge: MIT Press, 1988: 2-20.
- [11] 北京科技大学冶金与材料史研究所, 甘肃省文物考古研究所. 火烧沟四坝文化铜器成分分析及制作技术的研究. 文物, 2003, (8): 86-96.
- [12] 北京科技大学冶金与材料史研究所, 新疆文物

- 考古研究所, 哈密地区文物管理所. 新疆哈密天山北路墓地出土铜器的初步研究. 文物, 2001, (6): 79-89.
- [13] 李水城, 水涛. 四坝文化铜器研究. 文物, 2000, (3): 36-43.
- [14] 潜伟, 孙淑云. 中国西北地区古代砷铜的研究. 中国冶金史论文集 (四). 北京: 科学出版社, 2006: 304-313.
- [15] 严志斌. 襄汾县陶寺遗址. 中国考古学年鉴 (2001年). 北京: 文物出版社, 2002: 117, 118.
- [16] 金正耀. 二里头青铜器的自然科学研究与夏文明探索. 文物, 2000, (1): 56-64.
- [17] 梅建军. 关于中国冶金起源及早期铜器研究的几个问题. 吐鲁番学研究, 2001, (2): 57-68.
- [18] 张忠培. 齐家文化研究. 考古学报, 1987, (1, 2): 1-18, 153-176.
- [19] 刘学堂, 李文瑛. 中国早期青铜器文化的起源及其相关问题新探. 西藏学刊 (第3辑). 成都: 四川大学出版社, 2007: 1-63.
- [20] Mei J J. Qijia and Seima-Turbino: the question of early contacts between Northwest China and the Eurasian Steppe. Bulletin of the Museum of Far Eastern Antiquities, 2003, (75): 31-54.
- [21] 徐建炜, 梅建军, 格桑本, 等. 青海同德宗日遗址出土铜器的初步科学分析. 西域研究, 2010, (2): 31-37.

A Preliminary Scientific Study of Copper and Bronze Objects Excavated from the Gamatai Cemetery, Guinan County, Qinghai Province

Xu Jianwei¹, Mei Jianjun¹, Sun Shuyun¹, Xu Xinguo²

(1. Institute of Historical Metallurgy and Materials USTB Beijing 100083)

(2. Qinghai Provincial Institute of Cultural Relics and Archeology Xining 810007)

Abstract The Gamatai cemetery is located in the Guinan county, Qinghai province. It belongs to the Qijia culture (2200 ~ 1800 BC) and yielded 49 copper and bronze artifacts, which are important for studying the development of early bronze metallurgy in Northwest China. In this paper, a scientific analysis of eight copper and bronze samples unearthed at the Gamatai cemetery is presented. The analytical results show 7 artifacts are made of tin bronzes, while 1 object is of arsenical copper. The manufacturing techniques include casting, as well as hot forging and coldworking. The discovery of arsenical copper at the Gamatai cemetery is significant, because it will not only help us to reconsider the evolution of copper technology of the Qijia culture, but also lead us to review the relations between the Qijia culture and neighboring bronze cultures in a new light.

Keywords Early metallurgy, Arsenical copper, Gamatai cemetery, Qijia culture

山东青州香山西汉墓镀锡青铜鐙镀层结构研究

周麟麟¹ 张治国² 马清林²

(1. 山东青州博物馆 青州 262500)

(2. 中国文化遗产研究院 北京 100029)

摘要 2006年在山东省青州市香山西汉墓墓道西侧发现了一处陪葬坑,出土了大量彩绘陶俑、陶器,以及弩、镞、矛头、鐙等铜器和铁器,其中青铜鐙2000余件,这些青铜鐙形状和尺寸接近,表面普遍呈银白色,似为镀锡或富锡青铜器。本文利用光学金相显微镜(OM)、X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜和能谱仪等分析了一件残破青铜鐙的镀锡层金相组织和合金成分,确定为镀锡青铜器,镀锡工艺属于热镀锡。青铜鐙基体合金主要为铈砷青铜,这批砷铜制品的发现对于砷铜在使用时代和使用地域上具有非常重要的考古学意义。这批镀锡青铜器,是继鄂尔多斯文化小件镀锡青铜器、秦文化镀锡青铜器以及云南滇文化镀锡青铜器之后的又一发现,丰富了西汉时期镀锡工艺及其制品的考古学研究内容。

关键词 西汉时期,山东青州,青铜鐙,镀锡青铜器,铈砷青铜

一、引言

2006年,在山东省青州市香山西汉(公元前206年~8年)墓墓道西侧发现了一处陪葬坑,南北长7.3m、东西宽5.1m,坑内埋藏有大量彩绘陶俑、陶器,同时在陪葬坑底层南部清理时发现一个兵器箱,内有弩、镞、矛头、鐙等铜器和铁器,其中青铜鐙有2000余件。有关专家根据墓葬规模和陪葬坑出土文物推测墓主可能为菑川国王刘贤^[1]。这批青铜鐙形状和尺寸接近,长约5cm,表面普遍呈银白色,似为镀锡或富锡青铜器。

目前,我国发现的镀锡青铜器多见于鄂尔多斯文化小件镀锡青铜器、秦文化镀锡青铜器以及云南滇文化镀锡青铜器。从地理位置看,山东青州与当时的汉长安距离较远,鉴于此批青铜鐙数量较大,很有必要开展研究工作,展示其制作工艺,揭

示其科学价值,为考古学研究提供更多的准确信息。

本文利用光学金相显微镜、X射线衍射仪、扫描电子显微镜和能谱仪等分析了一件青铜鐙(图1,图版1)的镀锡层金相组织和合金成分,并探讨了镀锡工艺。



图1 镀锡青铜鐙

二、样品制备

用蒸馏水清洁青铜鐙表面后,直接用

XRD 分析。在青铜罇口沿残缺处切取 2mm×2mm 的样品，以垂直方向将其断面包埋在环氧树脂内，打磨抛光后用于金相显微镜和扫描电镜分析。

金相侵蚀剂： $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，10g；乙醇 120mL；盐酸，30mL。

将金相样品表面清洁后喷碳，用于 SEM 分析。

三、分析仪器与条件

(1) 光学金相显微镜

Nikon 光学金相显微镜。

(2) 扫描电子显微镜和 X 射线能谱分析仪 (SEM-EDS)

Hitachi S-3600N 扫描电子显微镜，分析电压 20kV；美国 EDAX 公司 Genesis 2000XMS 型 X 射线能谱仪。

(3) X 射线衍射仪

Rigaku D/max 2200 型 X 射线衍射仪，工作管压和管流分别为 40kV 和 40mA，Cu 靶。发散狭缝、防散射狭缝和接收狭缝分别为 1° 、 1° 和 0.15mm。

四、分析结果

1. 青铜罇表面镀锡层 XRD 分析

直接利用 XRD 分析青铜罇表面。分析结果表明罇表面锈蚀物主要为蓝铜矿 (Azurite, JCPDS 72-1270)。表面层主要含有 η 相 (Cu_6Sn_5 , Sn 的质量分数为 61.0%，JCPDS 65-2303) 和 ε 相 (Cu_3Sn , Sn 的质量分数为 38.2%，JCPDS 01-1240) (见图 2、图 3 和表 1)，表明其表层为镀锡层^[2]。

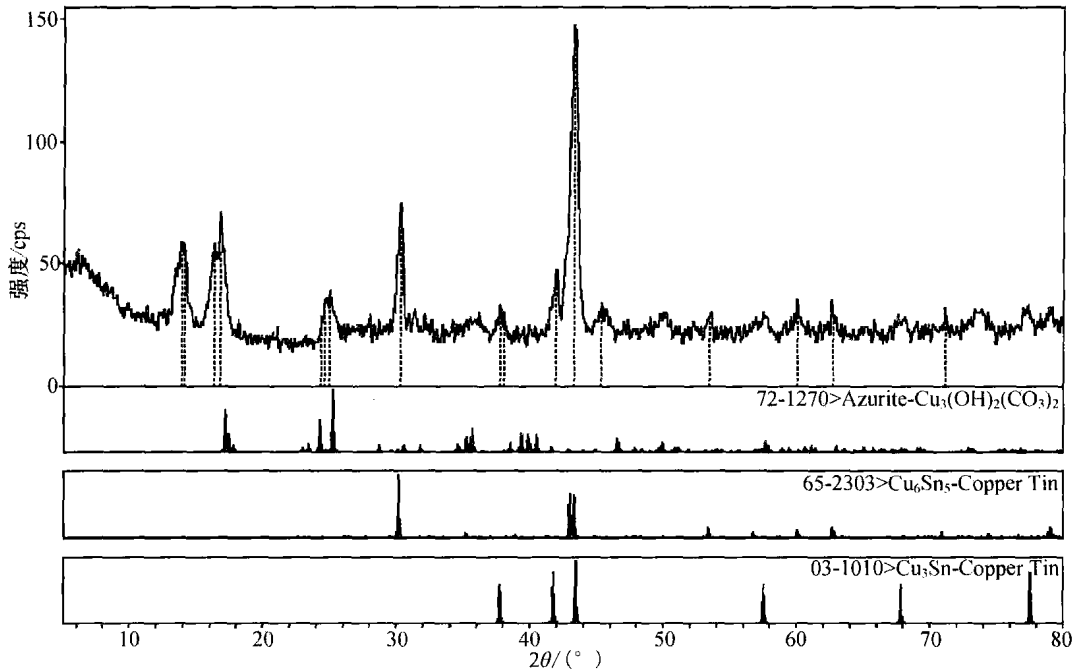


图 2 青铜罇 (图 1 上) 表面层 X 射线衍射图

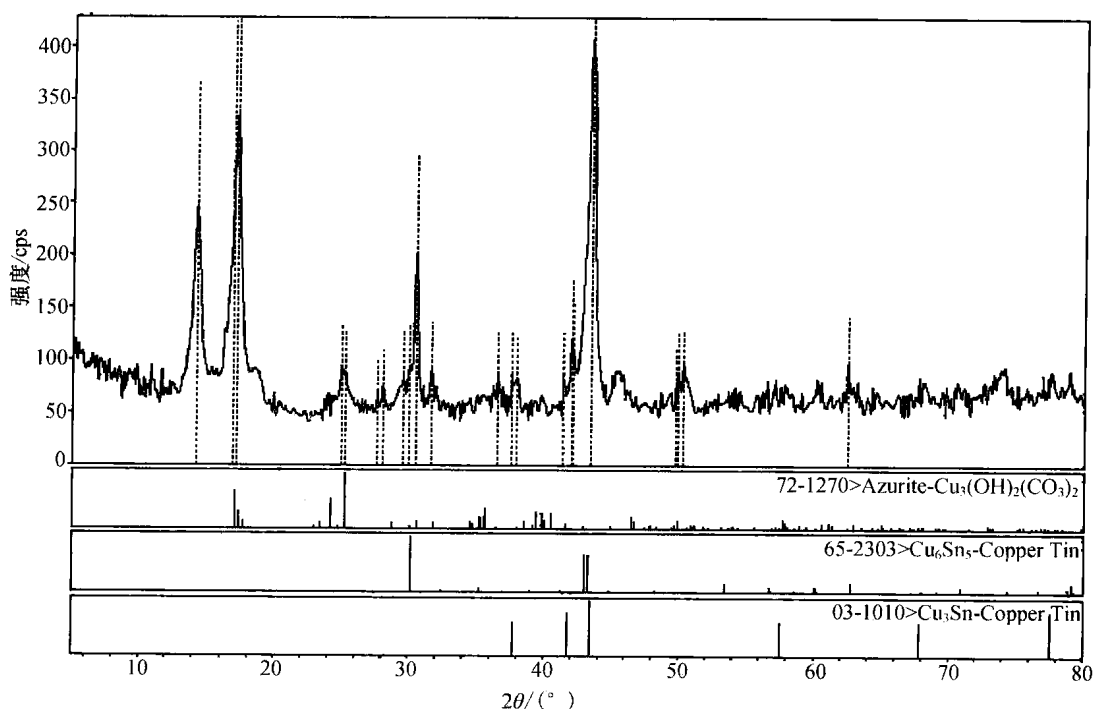


图3 青铜罇（图1下）表面层 X 射线衍射图

表1 青铜罇（图1下）表面层的 X 射线衍射结果

Zun		Azurite 72 - 1270		η 相 Cu_6Sn_5 65 - 2303		ϵ 相 Cu_3Sn 01 - 1240	
$d/\text{\AA}$	I/I_0	$d/\text{\AA}$	I/I_0	$d/\text{\AA}$	I/I_0	$d/\text{\AA}$	I/I_0
5.15	73	5.17	46				
3.53	11	3.53	100				
2.98	10			2.96	100		
2.93	43	2.92	12				
2.48	7	2.51	50				
2.39	11					2.38	17
2.37	11	2.34	19				
2.15	14	2.17	11			2.16	39
2.08	100			2.09	96	2.08	100
1.98	9	1.95	36				
1.82	10	1.82	29				
1.71	3			1.71	24		
1.62	7			1.62	12		
1.60	7	1.60	34			1.60	35
1.59	9	1.59	21				
1.54	10			1.54	19		
1.48	14			1.48	31		
1.38	8	1.38	10			1.38	45
1.24	9					1.24	67
1.23	8	1.22	34				

2. 青铜罇基体成分分析

一般情况下，古代青铜器由于铅偏析可能造成分析结果有较大偏差，因此，在分析青铜合金成分时选取三个区域分别进行扫描分析（图4、表2），得出基体平均成分（质量分数）Cu 为 66.48%，Sn 为 1.71%，Pb 为 23.25%，As 为 4.21%，Sb 为 3.45%，Fe 为 0.89%。

同时利用 SEM-EDS 分析了镀锡层合金成分（图5；表3）：①最外层成分（EDX1）接近 η 相的铜锡含量，厚度为 1 ~ 1.5 μm ；②次外层成分（EDX2）的铜锡含量接近 ϵ 相的成分，厚度约为 1 μm ；③此外，在 ϵ 相和青铜基体之间还有一层，与 η 相和 ϵ 相相似，氧元素含量很低，表明腐蚀程度很低，很可能仍然为合金层，厚度为 1 ~ 3 μm 。总体看来，青铜罇镀锡层厚度为 3 ~ 15 μm 。