

信阳罗山天湖墓地出土青铜器的检测分析及相关问题初探^{*}

肖梦娅¹ 楚小龙² 郁永彬³ 孙明⁴ 梅建军¹ 陈坤龙¹ 陈建立³

(1. 北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京市 100083; 2. 河南省文物考古研究院, 河南 郑州市 450000; 3. 北京大学考古文博学院, 北京市 100871; 4. 长沙市文物考古研究所, 湖南 长沙市 410005)

关键词: 罗山县; 天湖墓地; 商周之际; 青铜器; 科学分析;

摘要: 本文利用金相组织观察和扫描电镜能谱对天湖墓地出土的部分青铜器进行了显微组织和成分分析, 通过铅同位素比值、微量元素含量的测试, 表明在天湖墓地、安阳殷墟两地所见青铜器成分有着紧密的联系。

Key Words: Luoshan County; Tianhu Cemetery; period from the Shang to the Zhou dynasties period; bronzes; scientific analysis

Abstract: The present paper analyzes the microorganism and composition of some bronzes unearthed from the Tianhu Cemetery by means of metallurgical organization examination and scanning electron microscope test. The results of lead isotope ratio and microelement content test indicate that the bronzes from the Tianhu Cemetery and those from the Yin Ruins are closely related with each other in composition.

DOI:10.16143/j.cnki.1001-9928.2016.02.017

河南省信阳市罗山天湖墓地是商代息族墓地, 罗山地区在商周时期为“息国”的属地, 经过多次发掘, 获得了一批珍贵青铜器^[1]。对罗山天湖墓地出土铜器的研究, 对于认识商周时期豫南地区青铜文化发展、中原与豫南地区的关系以及南方地区早期铜矿的开发及其流向等问题, 具有重要意义。

上世纪80年代, 何堂坤等曾对罗山天湖墓地出土部分铜器进行过科学分析研究, 取得了一些重要收获^[2]。自2010年以来, 河南省文物考古研究院和北京大学考古文博学院等单位合作, 多次对这批青铜器进行X光照相、铸造工艺观察、泥芯研究、金相组织分析、微量元素和铅同位素比值测定等工作, 在以往研究的基础上, 进一步揭示出这批铜

器的铸造工艺、金相组织、合金成分、铅同位素比值和微量元素特征, 探讨了豫南地区商代晚期青铜器的技术面貌及矿料利用情况, 以期对相关问题的深入研究提供有益的信息。本文以1991年河南省文物考古研究所(现河南省文物考古研究院)的发掘资料为基础, 提取24件铜器样品^[3], 进行金相组织、合金成分和铅同位素比值的测定结果, 并对其文化内涵进行初步讨论。

1. 分析样品与检测方法

本文对24件残损器物进行了有针对性地取样分析, 总共获取35件样品。取样涉及的铜器中, 有4件属殷墟二期, 12件属殷墟三、四期, 8件属于西周早期。铜器及取样情况详见表一、表二。

^{*} 本文是国家社科基金一般项目(10BKG009)“河南罗山天湖商代晚期方国墓地研究”中期成果之一, 也得到国家文物局“文物保护科技优秀青年研究计划(2014226)”的资助。

按标准程序制备好金相样品，在浸蚀前对样品铸造缺陷和夹杂物分布情况进行初步观察；而后使用3%的三氯化铁盐酸乙醇溶液进行浸蚀，采用Leica DM4000金相显微镜对浸蚀后的样品进行金相组织观察和拍照。观察后的样品经再次磨光和抛光，做喷碳处理，而后置入带有能谱仪的扫描电子显微镜进行观察和成分分析。所用仪器为北京科技大学测试中心的ZEISSEVO18高分辨扫描电镜，能谱分析仪为BRUKER X Flash Detector 5010，分析条件设定为加速电压20千伏，工作距离7~10毫米，激发时间60秒。使用北京大学地空学院的VG Elemental型多接收电感耦合等离子体质谱仪

(MC-ICP-MS)测试样品的铅同位素比值。仪器分析精度： $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的相对误差分别小于0.01%、0.01%和0.1%；测试时使用国际铅同位素标准溶液-SRM981校正仪器，每测试6~8个样品即测试一次标准溶液-SRM981。

2. 分析结果

2.1 成分分析

24件罗山天湖铜容器样品SEM-EDS主量成分分析结果见表一，由此可见，如果以锡和铅含量超过2%作有意配置的合金为判定标准，可将这批铜器的材质类型分为4种，即铅锡青铜11件、锡青铜4件、铅青铜6件和纯铜3件。

表一 罗山天湖出土铜器、采集分析样品及SEM-EDS成分分析结果简表

	器名	实验号	取样部位	元素含量Wt%				保存状态	器物材质判定结果
				Cu	Sn	Pb	其它		
1	鼎	45630	下腹残片	97.6	—	2.4	—	部分锈蚀	Cu-Pb
2	觚	45631	足、颈	79.5	17.7	2.7	—	表面锈蚀	Cu-Sn-Pb
3	爵	45632	残片	66.2	23.3	8.4	O:2.1	部分锈蚀	Cu-Sn-Pb
4	簋	45664	下腹残片	84.4	15.2	0.4	—	表面锈蚀	Cu-Sn
5	甗	45633	口沿	100	—	—	—	表面锈蚀	Cu
6	尊	45634	圈足残片	95.1	0.4	4.5	—	表面锈蚀	Cu-Pb
7	鼎	45635	补铸1	100	—	—	—	表面锈蚀	Cu-Sn-Pb 合金铸造， 纯铜补铸
			补铸2	99.9	—	0.1	—	表面锈蚀	
			原器身	84.5	12.9	2.6	—	表面锈蚀	
			衔接区域	91.6	7.6	—	O:0.8	表面锈蚀	
8	罍	45636	口沿	99.2	—	—	O:0.8	表面锈蚀	Cu
9	甗	45637	上腹残片	100	—	—	—	表面锈蚀	Cu
10	爵	45638	口沿	43.0	21.0	23.9	O:9.1/Fe:2.9	部分锈蚀	Cu-Sn-Pb
11	觚	45639	口沿	93.6	5.1	1.3	—	表面锈蚀	Cu-Sn
12	觚	45661	铜锈	81.7	16.1	1.5	Si:0.7	全部锈蚀	Cu-Sn
		45662	颈部	84.0	13.0	—	O:3.0	部分锈蚀	
		45663	残片	73.1	17.0	2.0	O:7.9	部分锈蚀	
13	觚	45640	颈部	55.5	18.7	20.0	O:5.8	部分锈蚀	Cu-Sn-Pb
		45641	残片	43.0	16.6	28.0	O:11.4/Si:1.0	部分锈蚀	
14	觚	45642	颈部	88.3	11.7	—	—	表面锈蚀	Cu-Sn
		45643	残片	88.1	11.8	—	O:0.1	表面锈蚀	
15	觚	45644	颈部	83.4	14.3	0.7	O:1.6	部分锈蚀	Cu-Sn
		45645	残片	85.7	13.1	—	O:1.2	表面锈蚀	
16	觚	45646	颈部	87.9	9.9	2.2	—	表面锈蚀	Cu-Sn-Pb
		45647	残片	82.0	11.1	6.9	—	表面锈蚀	
17	觚	45648	残片	90.2	0.1	4.6	O:5.1	部分锈蚀	Cu-Pb

续表一：

	器名	实验号	取样部位	元素含量Wt%				保存状态	器物材质判定结果
				Cu	Sn	Pb	其它		
18	爵	45649	残片	86.2	—	8.0	O:5.8	部分锈蚀	Cu-Pb /Cu-Sn-Pb
		45652	下腹残片	33.4	48.2	2.3	O:14.9 / Si: 1.2	大部锈蚀	
19	罍	45650	下部袋足	58.6	—	36.7	O:4.7	部分锈蚀	Cu-Pb
		45651	残片	76.5	—	23.5	—	部分锈蚀	
20	爵	45653	鬲顶	69.9	12.9	15.8	O:1.4	部分锈蚀	Cu-Sn-Pb
21	罍	45655	近口沿处	85.5	0.5	7.4	O:5.8 / S:0.8	大部锈蚀	Cu-Pb
		45656	残片	82.7	0.3	9.0	O:8.0	大部锈蚀	
22	尊	45657	口沿	68.4	4.4	26.6	O:0.6	表面锈蚀	Cu-Sn-Pb
23	簋	45658	腹部	64.2	3.1	32.7	—	表面锈蚀	Cu-Sn-Pb/ Cu-Sn
		45659	残片	90.9	8.0	—	Fe:1.0	表面锈蚀	
24	鼎	45660	下腹残片	75.4	12.0	11.6	O:1.3	表面锈蚀	Cu-Sn-Pb

注：“—”表示此元素含量低于设备检测下限。另外，因锈蚀原因，部分样品锡含量数据可能偏高，此类样品合金组成数据仅供参考。

2.2 金相组织观察

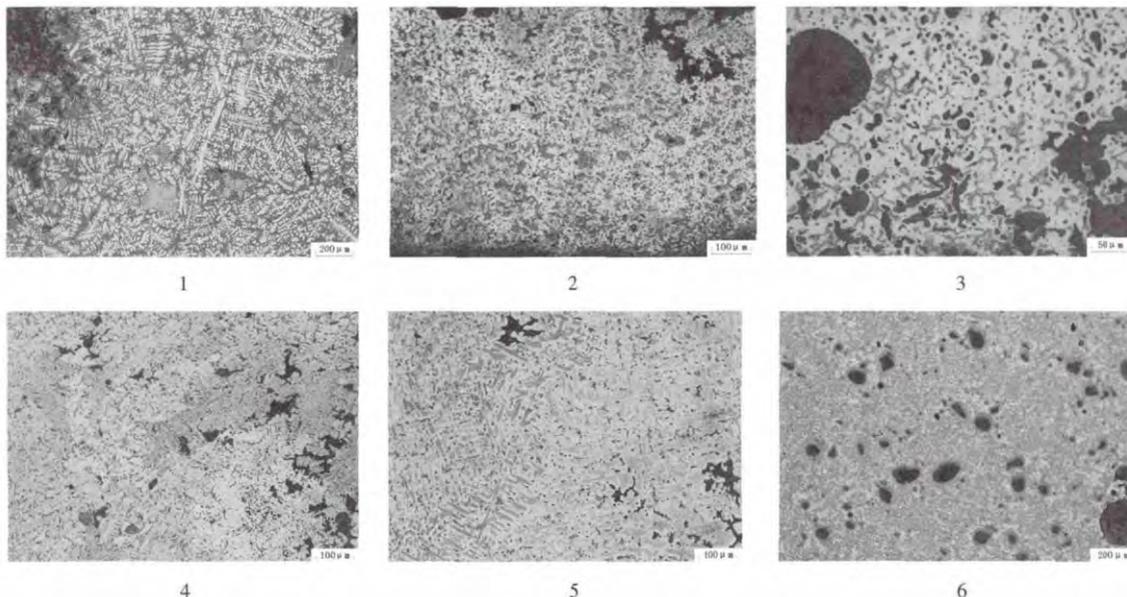
金相组织观察结果显示，24件铜器均为铸造成形，基体大部分为固溶体树枝晶偏析。由于锡含量的不同，部分样品还存在网状或形态较小的（+）共析体。另外，有1件甗的口沿有退火现象，存在孪晶组织；有5件样品铸后受热，成分均匀化、枝晶偏析消失；还有部分样品中存在滑移带，但多数没有明显的

沿滑移带拉长变形的现象，说明其曾受外力影响，但影响不是很大，具体分析如下。

天湖铜器的金相组织主要分为：存在不同形态的（+）共析体、不存在（+）共析体但偏析明显，以及形态各异的铅颗粒等类型。具体包括：

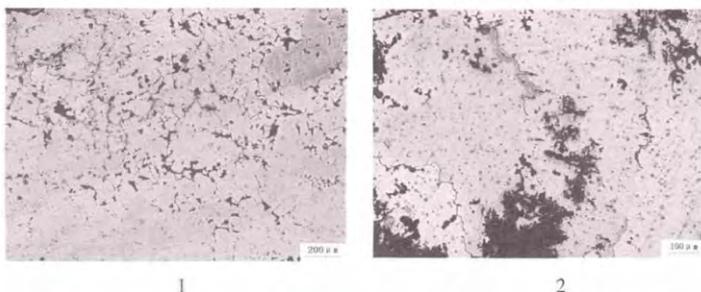
（1）存在（+）共析组织

11件铜器的金相组织中存在（+）共



图一 铜器样品金相组织

1. 甗 (45631) 2. 鼎 (45635) 3. 爵 (45638) 口沿 4. 甗 (45647) 残片 5. 甗 (45639) 口沿 6. 尊 (45654) 残片



图二 铜器样品金相组织
1. 觚(45642)口沿 2. 觚(45645)残片

析体,共析体的形态有2种:

大量(+)共析体连成网状。此类铜器样品有3件,含锡量在15%以上,以殷墟二期的觚(45631)(图一,1)为代表;

(+)共析体数量较少且小。此类铜器样品有8件,含锡量大约在10~15%之间,以1件鼎(45635)(图一,2)、1件爵(45638)(图一,3)、1件觚(45647)(图一,4)为代表。

(2) 固溶体树枝晶偏析明显,却不存在(+)共析体

此类样品有5件,含锡量在5%左右,以1件觚(45639)(图一,5)和1件尊(45654)(图一,6)为代表。

(3) 铸后受热组织均匀化,晶间偏析消失

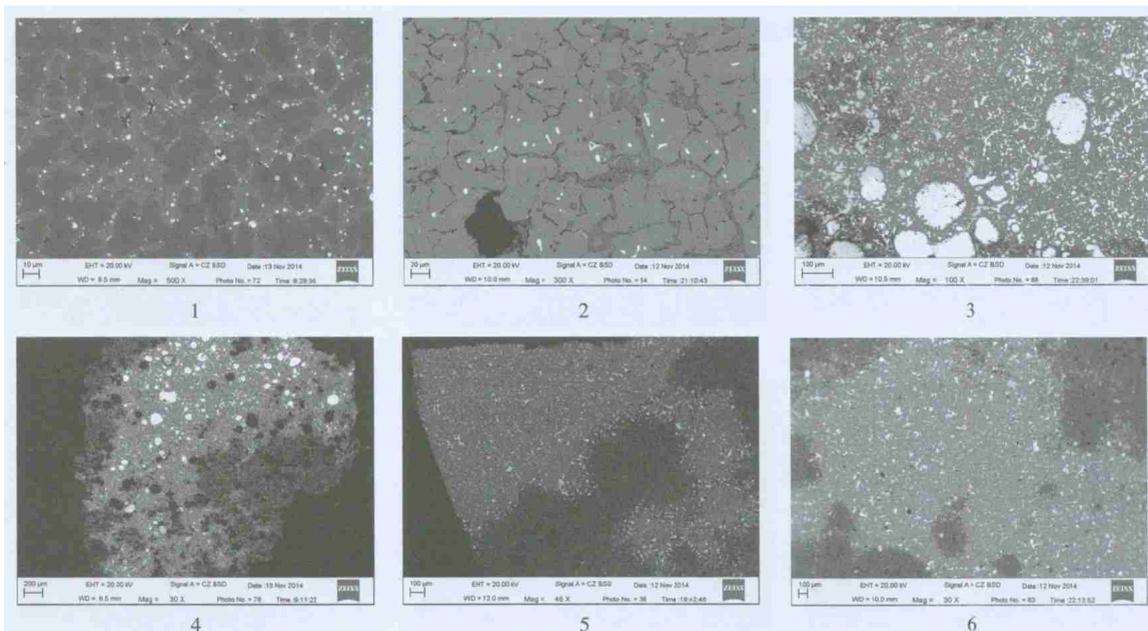
此类样品有5件,其中4件分属2件觚的不同部位,且其出自同一墓葬(M57);样品组织均匀化程度不等,说明不同部位受热程度也不同。金相组织以觚(45642)(图二,1)和觚(45645)(图二,2)为代表。

(4) 铅的存在形态

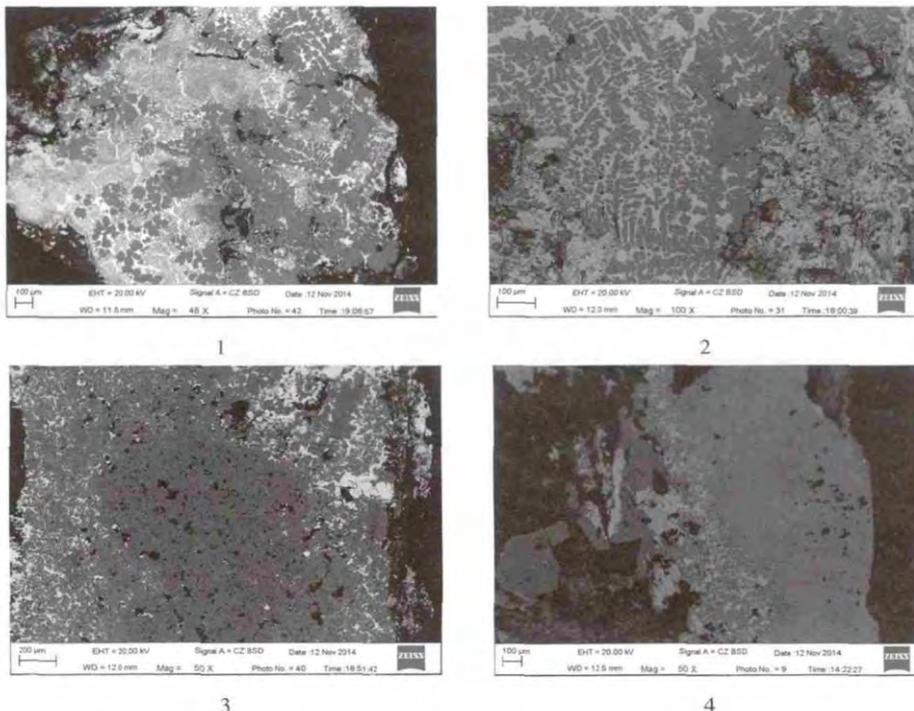
铅呈细小颗粒状存在于晶界和晶间。此类样品有12件,以1件觚(45631)(图三,1)和1件尊(45634)(图三,2)为代表。

存在条块状、大球状、椭球状铅颗粒。此类样品有8件,以1件爵(45653)(图三,3)和1件簋(45658)(图三,4)为代表。

条块状铅颗粒弥散分布。以觚(45647)



图三 铜器样品铅颗粒分布
1. 觚(45631)足部或颈部,白色铅颗粒弥散分布于共析体内 2. 饗尊(45634)圈足残片
3. 涡纹爵(45653)簋顶的大块铅颗粒 4. 簋(45658)腰部 5. 觚(45647)残片 6. 鼎(45660)下腹残片



图四 铜器样品铅颗粒分布

1. 爵 (45649) 残片 2. 罍 (45651) 残片 3. 罍 (45650) 下部袋足 4. 罍 (45656) 残片

(图三, 5)和鼎(45660) (图三, 6)为代表。

大量铅成片聚集。此类样品有2件, 分别为1爵 (45649) (图四, 1)和1件罍 (45651) (图四, 2)。

铅富集现象。此次检测的样品中有4件出现了铅富集的现象, 如2件罍 (45650、45656) (图四, 3、4), 铅富集的现象均为锈蚀造成。

(5) 纯铜颗粒的析出

纯铜颗粒的析出均伴随着 (+) 共析体优先腐蚀的现象。爵 (45632) (图五, 1) 右半部锈蚀严重, 大量球状纯铜颗粒位于晶间; 簋 (45664) (图五, 2) 部分共析体锈蚀, 析出了不规则状的铜颗粒。

(6) 滑移带

此次检测的样品中有6件存在滑移带, 但其晶粒均无明显的拉长变形, 说明其受到一定的外力作用, 也有可能是在取样过程中受力造成的。此类铜器以鼎 (45660) (图五, 3) 和

簋 (45664) (图五, 2) 为代表。

(7) 特殊金相组织

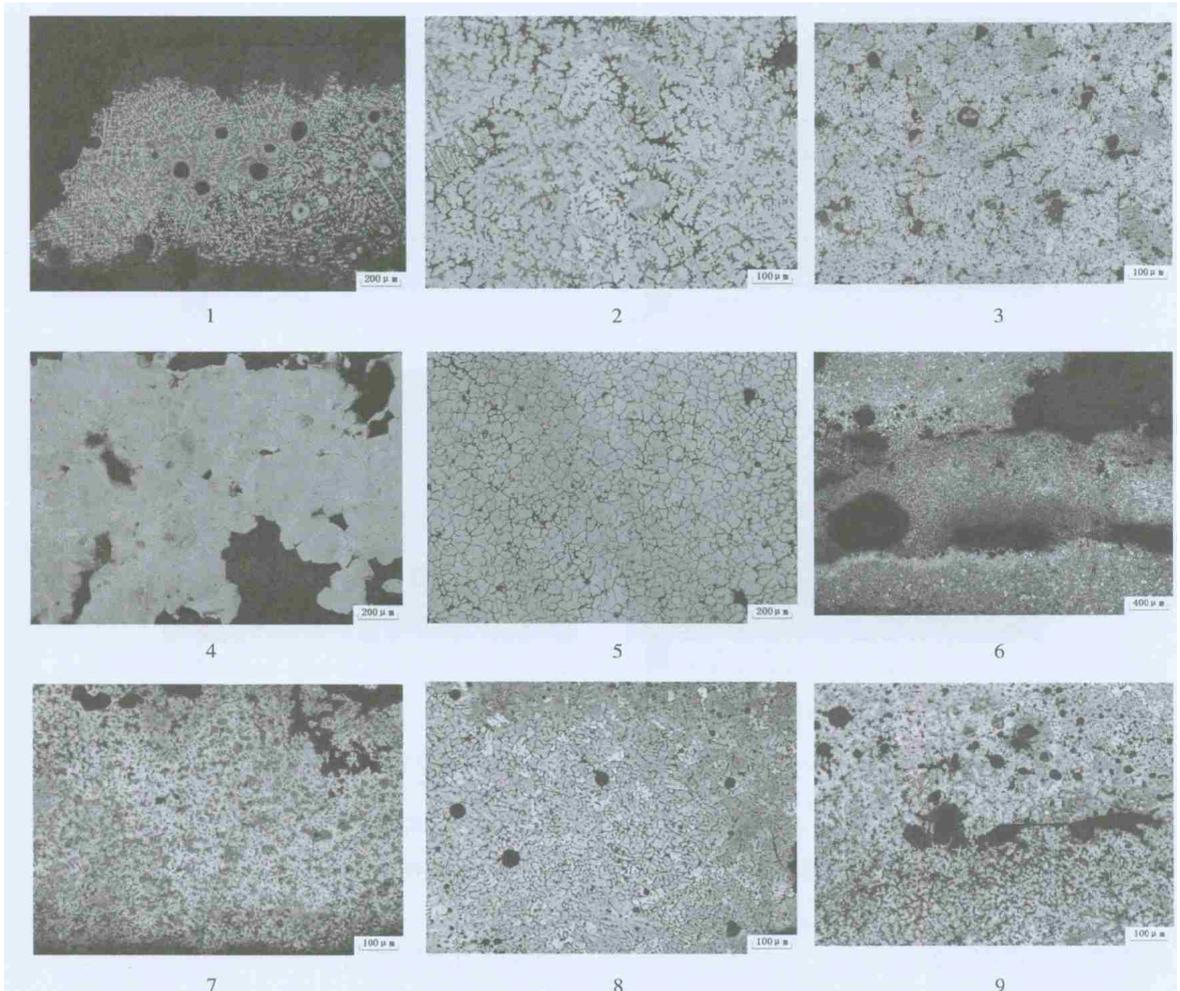
此外, 本次检测的样品中有3件纯铜器物 and 1件经过补铸的鼎。

纯铜制品

此次检测的样品中有3件为纯铜制品, 且其中1件甗 (45633) (图五, 4) 属于红铜热锻组织, 其金相组织为 固溶体晶粒、部分再结晶晶粒和孪晶, 晶粒和铜的硫化物夹杂都有拉长变形现象, 但再结晶不完全; 另2件器物则为红铜铸造组织, 金相组织为红铜 固溶体晶粒, 有明显的枝晶偏析, 以罍 (45636) (图五, 5) 为代表。

补铸器物

M6出土的1件鼎 (45635) 有补铸迹象, 其金相组织分为3层, 中间层为原器物, 系铜锡铅三元合金; 上下两层为补铸材料, 系纯铜质地; 衔接部分存在大的孔洞且锈蚀较严重。原器物与补铸材料截然不同, 且此部位



图五 铜器样品金相组织

1. 爵 (45632) 残片中的纯铜颗粒 (出现于原铅颗粒处)
2. 簋 (45664) 下腹部中的纯铜颗粒 (出现于锈蚀的固溶体内)
3. 鼎 (45660) 下腹部金相组织中出现的滑移带
4. 饗鬯 (45633) 口沿金相照片
5. 罍 (45636) 口沿金相照片
6. 鼎 (45635) 金相组织
7. 鼎 (45635) 原器物金相组织
8. 鼎 (45635) 补铸部分金相组织
9. 鼎 (45635) 衔接区域金相组织

为鼎的腹部或底部,说明这件鼎应该不是铸造完成后发现有缺陷立即补铸,而更可能是在长期的使用过程中有所损坏,才加以补铸的(图五,6、7、8、9)。

2.3 铅同位素比值

经铅同位素分析的有17件样品,分别取自13件铜器,包括殷墟二期2件,殷墟三、四期7件,西周早期4件;器形有觚、爵、鬯、鼎、罍、尊、簋,分析结果见表三。

结果显示,所测17件样品 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的值在0.728~0.890之间; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的

值在1.912~2.164之间; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的值在17.444~22.014之间; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的值在15.514~16.073之间; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的值在37.735~42.158之间。需要说明的是,取自鼎M6 14的器身和补铸块2件样品的铅同位素比值稍有差异,反映了器身和补铸块的铜料有所不同,但这个差别可能来自器身锡和铅的引入;分别在爵M41 6和簋M47 10两件铜器不同部位取的样品测定结果基本相同。

5件铜器的铅同位素比值属于“高放射性成因铅”(地质学一般将铅同位素比值划分为高

表二 罗山天湖墓地出土西周青铜器相关信息

器名	出土号	实验号	时代	器名	出土号	实验号	时代
鼎	M1 1	45630	殷墟二期	觚	M57 1	45642	殷墟三、四期
觚	M1 14	45631	殷墟二期			45643	
爵	M5 4	45632	殷墟二期	觚	M57 3	45644	殷墟三、四期
簋	0001	45664	殷墟二期			45645	
甗	M2 1	45633	殷墟三、四期	觚	M59 18	45646	殷墟三、四期
尊	M6 12	45634	殷墟三、四期			45647	
鼎	M6 14	45635	殷墟三、四期	觚	M41 5	45648	西周早期
				爵	M41 6	45649	西周早期
						45652	
罍	M41 8	45650	西周早期				
罍	M12 2	45636	殷墟三、四期	爵	M43 5	45653	西周早期
甗	M12 25	45637	殷墟三、四期			45655	
爵	M28 4	45638	殷墟三、四期	罍	M47 3	45656	西周早期
觚	M46 32	45639	殷墟三、四期			45657	
觚	M53 6	45661	殷墟三、四期	尊	M47 9	45657	西周早期
		45662	殷墟三、四期	簋	M47 10	45658	西周早期
		45663				45659	
觚	M55 7	45640	殷墟三、四期	鼎	M47 16	45660	西周早期
		45641					

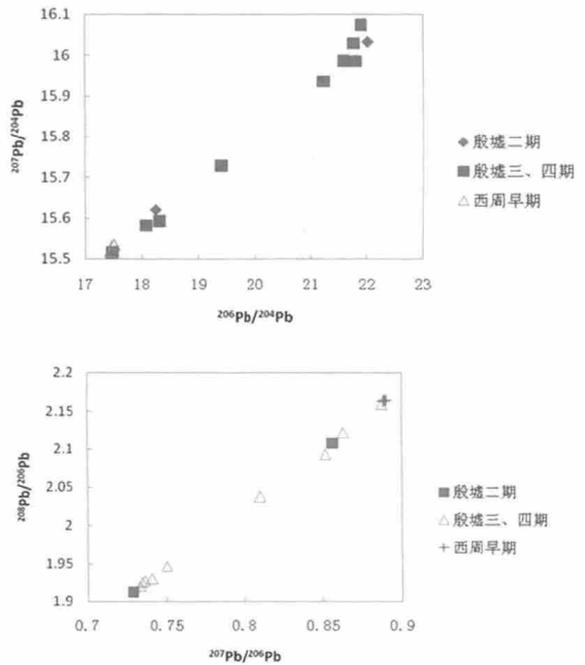
放射性成因铅、普通铅和过渡区3个区域，其特征表现为：高放射性成因铅 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}<0.8$ ， $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}>20.0$ ；普通铅 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}>0.8$ ， $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}<20.0$ ；过渡区 $0.8<^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}<0.84$ ， $18.8<^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}<20.0$ [4]，包括殷墟二期的觚M1 14，殷墟三、四期的罍M12 2和觚M46 32、M55 7和M57 1；其余8件为普通铅，包括殷墟二期的鼎M1 1，殷墟三、四期的尊0001、甗M12 25和鼎M6 14，以及M41和M47出土的西周早期铜器。值得注意的是，西周早期的所有器物铅同位素比值都十分接近。（图六）

3. 相关问题讨论

3.1 关于合金技术

就本文所分析的样品而言，可以观察到以下几个现象。

首先，殷墟二期的3件铜器铅锡含量不均，其中1件为低铅青铜，另两件平均含锡20.5%，含铅4.5%；殷墟三、四期的铜器（除红铜样品外）平均含锡11.9%，含铅9.0%；西周早期的铜器（除红铜样品外）含锡9.5%，



图六 罗山天湖墓地出土青铜器铅同位素比值散点图

含铅16.6%。从早到晚，罗山天湖铜器的含锡量有逐次递减的趋势；与之对应，铅含量似有逐渐递增的迹象。需要指出的是，尽管扫描电镜能谱测定的锡含量因锈蚀原因可能偏

高，但不影响这一趋势的判断。

其次，从器物所属墓葬来看，同一墓葬中不同器物的合金材质及各元素含量大部分较一致。如殷墟三、四期的M53，其中的3件觚锡含量均集中在13~17%之间，铅含量也总体在2%以下。M12的罍和甗均为纯铜制品；M57的2件觚均为锡青铜，且其锡含量均在10~15%之间。M47中4件器物有3件为锡铅青铜，另1件为铅青铜，铅锡青铜中的锡含量普遍较低，多在10%以下，铅含量达到20%以上。M1和M6中各有2件材质不同的铜器，均为1件铅青铜和1件锡铅青铜，这4件铜器的铅含量均在5%以下，而M1锡铅青铜的锡含量为17.7%，M6锡铅青铜的锡含量为12.9%。有意思的是，M1和M6在时代上存在明显差异，其器型风格也不同^[5]，而其合金成分含量却如此接近。表明M1所在的商代中期，罗山天湖青铜容器的合金配比技术已达到较高的水平，直到M6所在的商代晚期，青铜容器仍然沿用这一合金配比。

再次，从器物类型来看，其合金组成也

有一定规律，但总体较为杂乱。殷墟二期，觚M1 14为锡铅青铜；殷墟三、四期的6件觚中2件为锡铅青铜，4件为锡青铜；西周早期，觚M41 5为铅青铜。殷墟二期M5和殷墟三、四期M28的爵均为锡铅青铜；西周早期M41出土的爵、觚、罍3件器物材质相同，均为铅青铜，可能是“觚爵相配”习俗的一组器物。本次分析的3件鼎中1件为铅青铜，2件为锡铅青铜；2件簋中锡铅青铜和锡青铜各1件。殷墟三、四期M2出土的甗和M12出土的甗和罍为纯铜制品。而西周早期的4件罍则均为铅青铜。殷墟三、四期的1件尊为铅青铜，而西周早期的1尊为锡铅青铜。

以往对殷墟出土铜器的检测结果显示：殷墟二期的容器以锡青铜为主，且锡含量普遍较高，主要集中于15~20%之间，铅含量多在10%以下；到了殷墟三期，青铜容器演变为以锡铅青铜为主，且合金中的铅含量不断增加，最高达25%左右；直到殷墟四期，高铅青铜成为殷墟青铜容器的一大特点，铅含量在15%以上的

表三 罗山天湖墓地出土商周青铜器的铅同位素比值分析结果

	器名	实验号	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
1	鼎	45630	0.8563	2.1071	18.242	15.621	38.438
2	觚	45631	0.7283	1.9122	22.014	16.033	42.094
3	尊	45634	0.8870	2.1588	17.490	15.515	37.758
4	鼎	45635 (补铸块)	0.8512	2.0926	18.317	15.591	38.331
		45635 (器身)	0.8624	2.1217	18.067	15.582	38.334
5	罍	45636	0.7332	1.9202	21.804	15.985	41.867
6	甗	45637	0.8101	2.0371	19.414	15.727	39.549
7	觚	45639	0.7342	1.9257	21.892	16.073	42.158
8	觚	45640	0.7408	1.9306	21.577	15.985	41.657
9	觚	45642	0.7361	1.9278	21.774	16.029	41.976
		45643	0.7500	1.9468	21.247	15.936	41.363
10	爵	45649	0.8891	2.1621	17.452	15.518	37.735
		45652	0.8889	2.1622	17.453	15.515	37.738
11	罍	45651	0.8876	2.1621	17.501	15.534	37.838
12	尊	45657	0.8886	2.1638	17.476	15.530	37.816
13	簋	45658	0.8897	2.1640	17.444	15.520	37.748
		45659	0.8872	2.1621	17.511	15.536	37.859

器物数量大幅增加，而锡含量却明显减少，有不少都在10%以下；并且从殷墟二期到殷墟四期，锡青铜器物数量不断减少，同时铅青铜器物数量不断增加^[6]。

盘龙城经检测的16件铜容器中，15件为锡铅青铜，其锡含量多数在5~10%之间，铅含量为2~25%不等，且数据无明显的集中趋势；1件为锡青铜，锡含量为5.5%^[7]。

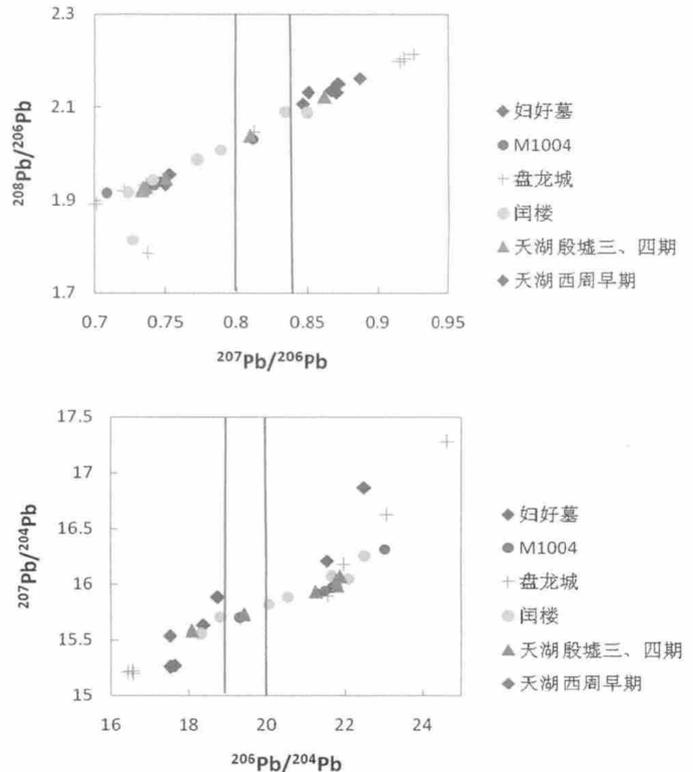
由此可见，罗山天湖与安阳各墓葬出土铜容器的合金成分特点极为相似，两地相应时期铜器的锡、铅含量也比较接近；而时间稍早的盘龙城遗址，其铜容器的合金成分则与罗山天湖和安阳殷墟表现出了明显不同。

3.2关于矿料来源

为系统探讨商代南土青铜器的矿料来源问题，我们还对豫南地区另一商代墓地——驻马店正阳闰楼墓地出土青铜器进行了综合分析（铅同位素结果将另文报告），并将天湖、闰楼、殷墟^[8]和盘龙城^[9]等遗址出土青铜器的铅同位素数据进行比较，分别就高铅铜器和低铅铜器两个种类来探讨铜铅矿料来源问题。高、低铅铜器的区分标准是以铅含量2%为界，低于2%属低铅铜器，高于2%的属含铅铜器。

（1）低铅铜器的铅同位素比值问题

将殷墟妇好墓、殷墟M1004以及盘龙城出土的低铅铜器与闰楼和天湖出土低铅铜器的铅同位素比值进行比较，如图七。可以看出，在高放区，妇好墓、M1004、盘龙城、闰楼和天湖出土的属于殷墟三、四期的铜器均有一定的聚合度，其中M1004、盘龙城和闰楼的部分样品有所偏离，妇好墓和天湖出土铜器的比值则相对稳定；在普通铅区域，妇好墓与闰楼和天湖出土的属于殷墟三、四

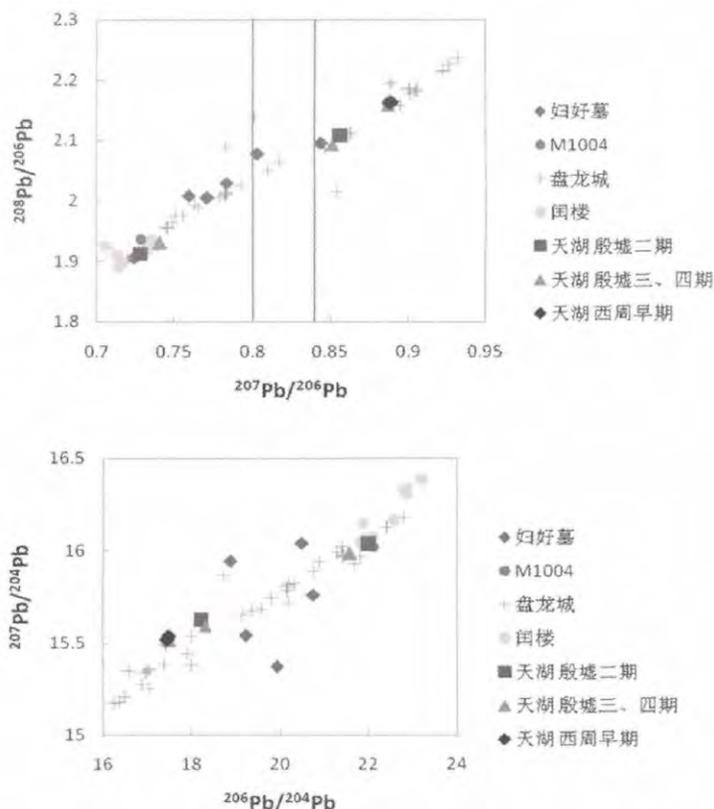


图七 闰楼、天湖与殷墟盘龙城低铅铜器的铅同位素比值对比

期的铜器铅同位素比值较为接近，天湖出土的西周早期的铜器略有偏离，盘龙城的铜器自身聚合度较高却远离了其他单位出土的铜器，M1004则未出现普通铅；在过渡区，除闰楼的一件样品位于与普通铅的临界值处外，M1004、盘龙城和天湖出土的3件器物比值相当接近。

（2）高铅铜器的铅同位素比值问题

将殷墟妇好墓、M1004以及盘龙城出土的高铅铜器与闰楼和天湖出土高铅铜器的铅同位素比值进行比较，如图八。可以看出，在高放射成因铅区，M1004、闰楼和天湖二、三、四期的铜器聚合度较高，妇好墓铜器的铅同位素比值相对偏离，并与盘龙城出土铜器有一定的聚合度；在普通铅区域，妇好墓与天湖殷墟二期和部分殷墟三、四期的铜器铅同位素比值相近，闰楼出土铜器与天湖西



图八 闰楼、天湖与殷墟盘龙城高铅铜器的铅同位素比值对比

周早期所有器物，以及天湖殷墟三、四期一件器物的聚合度非常高；在过渡区，未出现闰楼和天湖出土的铜器，妇好墓和盘龙城位于此区域的也只有极个别的器物。

总之，就低铅铜器而言，天湖殷墟三、四期的高放射性矿料来源与妇好墓可能相同，与M1004、盘龙城和闰楼铜器部分相同；天湖与妇好墓和闰楼的普通铅铜矿料可能相同，而盘龙城的普通铅铜矿料则明显有着不同的来源。

就高铅铜器而言，天湖殷墟二、三、四期的铜器与闰楼和与M1004铜器的高放射性铅矿料来源可能相同，但不同于妇好墓的高放射性铅矿料；天湖西周早期与闰楼铜器，以及部分盘龙城和天湖殷墟三、四期的铜器的普通铅矿料可能有着相同的来源。另外，天湖殷墟二期的铜器与妇好墓、部分天湖殷墟三、四期及部

分盘龙城铜器的普通铅矿料可能相同。

3.3 关于文化因素

天湖墓地铜器铅同位素检测结果表明，属于殷墟二期到四期的铜器中，均存在高放射性成因铅；而西周早期出自2座墓葬的5件铜器（共6件样品）均为普通铅，且铅同位素比值几乎完全重合，应该来自于同一矿山。综合来看，罗山天湖从殷墟二期到四期的矿料来源部分相同部分有所变化，而西周早期则可能已完全转变为普通铅矿料的使用。虽然存在从殷墟二期到四期之间，对不同矿山原料混用的可能性，但结合西周早期普通铅所占比例来看，罗山天湖从殷墟二期甚至更早时候对高放射性成因铅的使用转变为殷墟三、四期乃至西周早期对普通铅的使用，这一可能性

应该是更大的，这也与目前学者们对商代晚期至西周早期矿料来源的研究结果相吻合^[10]。而殷墟二期与殷墟三、四期铅同位素比值的重叠部分，则可能是之前所做铜器传于后世造成的。另外，鼎的补铸材料与本体来源不同，却同于同墓葬出土的饗饗尊，这可能是由于不同于以往开采矿山的地区得到了矿料，或者是将通过战争、交换等方式从其他地区得到的铜器熔融后进行的重铸、补铸等活动。这些都体现出了当时物质和文化的传承或交流。

从天湖墓地铜器的铸造技术而言，鼎和罍均采用了三角形底范的铸造方法，部分器物可见垫片的使用和补铸痕迹；部分觚采用了十字镂空的铸造方法，在铸造技术上与殷墟铜器相同，但鼎、罍、簋之类的铜器器形并不规整，且X光照片显示其器体厚薄不均、

铸造缩孔较多,说明这批铜器铸造水平还有些许不足。这进一步证明了何堂坤等对该批铜器和殷墟铜器铸造技术的判断,即二者之间有联系但天湖铜器技术稍显逊色,但本次检测并未发现何文所见镀锡制品。

4. 结语

本文利用多种方法,对罗山天湖墓地出土的24件商周铜器进行了系统的科学分析。结果显示,罗山天湖出土铜器的合金成分以铜锡铅三元合金为主,存在极少纯铜器物;铜容器皆为铸造成型,从观察到的均匀化组织可推测多数器物曾有过受热经历,或许与其使用过程有关。铅同位素分析结果表明,商代晚期高放射性成因铅在罗山天湖占有较大比重,西周早期样品则皆为普通铅;部分器物的补铸样品与本体的矿料来源有所差异。对比以往中原地区的研究成果,可以发现,罗山天湖晚商铜容器的合金成分及其变化规律、铸造工艺特点等均与殷墟表现出强烈的一致性,矿料来源及其聚类特征亦基本趋同。本文的研究结果进一步揭示了罗山天湖铜器与殷墟铜器之间的密切联系,对于认识商文化晚期在南土的影响及与之相伴的文化、技术交流具有重要意义。

- [1] a. 信阳地区文管会,罗山县文化馆. 河南罗山县蟒张商代墓地第一次发掘简报. 考古,1981,(2).
b. 信阳地区文管会,罗山县文化馆. 罗山县蟒张后李商周墓地第二次发掘简报. 中原文物,1981,(4).
c. 信阳地区文管会,罗山县文化馆. 罗山蟒张后李商周墓地第三次发掘简报. 中原文物,1988,(1).
d. 欧潭生. 罗山天湖商周墓地. 考古学报,1986,(2).
e. 河南省文物研究所. 1991年罗山考古的主要收获. 华夏考古,1992,(3).
f. 李伯谦,郑杰祥. 后李商代墓葬族属试析. 中原文物,1981,(4).
- [2] 何堂坤,欧潭生. 罗山固始商代青铜器科学分析. 中原文物,1994,(3).
- [3] 此次检测的24件铜器尚未公布,现藏河南省文物考古研究院。
- [4] 地质部宜昌地质矿产研究所同位素地质研究室. 铅同位素地质研究的基本问题. 北京:地质出版社,1979:55~59.
- [5] 信阳地区文管会,罗山县文化馆. 罗山县蟒张后李商周墓地第二次发掘简报. 中原文物,1981,(4).
- [6] a. 赵春燕. 安阳殷墟出土青铜器的化学成分分析与研究. 考古学集刊(15). 北京:文物出版社,2004:243~268.
b. 中国社会科学院考古研究所实验室. 殷墟金属器物成分的测定报告(一)——妇好墓铜器测定. 考古学集刊(2). 北京:中国社会科学出版社,1982:181~193.
c. 李敏生,黄素英,季连琪. 殷墟金属器物成分的测定报告(二)——殷墟西区铜器和铅器测定. 考古学集刊(4). 北京:中国社会科学出版社,1984:328~333.
d. 季连琪. 河南安阳郭家庄160号墓出土铜器的成分分析研究. 考古,1997,(2).
c. 赵春燕,岳占伟,徐广德. 安阳殷墟刘家庄北1046号墓出土铜器的化学组成分析. 文物,2008,(1).
- [7] 郝欣,孙淑云. 盘龙城商代青铜器的检验与初步研究. 盘龙城:1963年—1994年考古发掘报告(上). 北京:文物出版社,2001:517~538.
- [8] a. 金正耀. 晚商中原青铜的锡料问题. 自然辩证法通讯,1987,(4).
b. 田建花,金正耀,李瑞亮等. 殷墟1004号王墓青铜甬研究. 江汉考古,2012,(1).
- [9] 孙淑云,韩汝玢. 盘龙城出土青铜器的铅同位素比值测定报告. 见:湖北省文物考古研究所. 盘龙城(上)一九六三年—一九九四年考古发掘报告. 北京:文物出版社,2001:545~551.
- [10] a. 金正耀, W. T. Chase, 平尾良光等. 江西新干大洋洲商墓青铜器的铅同位素比值研究. 考古,1994,(8).
b. 彭子成,刘永刚,刘诗中,华觉明. 赣鄂豫地区商代青铜器和部分铜铅矿料来源的初探. 自然科学史研究,1999,(3).
c. 同[9].
d. 金正耀. 晚商中原青铜的锡料问题. 自然辩证法通讯,1987,(4).

(责任编辑:张凤)