

随州文峰塔 M1、M2 出土金属器的科学分析*

李洋 后加升 樊志威 潘春旭

(湖北武汉 430072)(湖北随州 441300)

摘要 本文利用金相显微镜、电子显微镜、能谱仪等仪器,对湖北随州文峰塔墓地 M1、M2 中部分金属器残件的显微组织和化学成分进行了较系统和全面的分析。结果表明,这批金属器的材质包括青铜(又分为铜锡合金和铜锡铅合金)、铅锡合金、金银合金等,钎焊材料的材质包括纯锡和铅锡合金,其制作工艺以铸造为主,另外还采用了热锻、退火、焊接、错红铜等技术。据此认为春秋战国之际曾国的金属技术已日趋成熟且呈现多样性,能够根据器物的使用需要,采用不同的合金配比和制作工艺。

关键词 文峰塔墓地;金属器;显微组织;化学成分;制作工艺

中图分类号:K871.3

文献标识码:A

文章编号:1001-0327(2014)04-0091-18

一、前言

文峰塔墓地是随州市义地岗墓群的一部分,2009年6月在该墓地一条无名岗地上发现了两座古代墓葬(编号M1、M2),经报国家文物局批准后,湖北省文物考古研究所、随州市博物馆等于当年的6~8月对墓葬进行了抢救性发掘,获取了一批重要出土文物,主要包括青铜器、铅锡器、金器、玉器、陶器、石器和骨器等。根据墓葬形制、出土遗物,特别是墓葬出土青铜礼乐器铭文材料,可初步判定文峰塔M1墓主应为春秋晚期曾国一代国君“曾侯(與)”,M2的年代略晚于M1,也应为春战之际曾侯级别墓葬。从文化因素分析,文峰塔M1和M2为曾国文化遗存,还包含了很多楚文化因素^[1]。这两座墓葬虽然早年被盗,但本次考古发掘出土的金属器种类仍十分丰富,达到数百件之多,材质包括青铜器、铅锡器和金器,器类包括容器、乐器、兵器、车马器、葬具和装饰物等。代表了春战之际曾国金属技术的发展水平。

受湖北省文物考古研究所和随州市博物馆委托,本研究利用金相显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)等仪器,对其中22件金属器的显微组织和化学成分进行了系统分析,并初步探讨其制作工艺特点,为进一步认识曾国的金属技术、铸造工艺提供珍贵资料。

二、实验材料及方法

分析样品的采取。为最大限度的保护文物,仅对已破损而器形可辨的金属器残片进行取样。按此取样原则,从M1和M2出土金属器中选取鼎、鬲、鉴、甬钟、箭镞、薄壁饰牌、棺钉、马镫、金箔等22件器物残片上共取样品30件。器类包括青铜器、铅锡器和金箔,此外还有青铜器的垫片、钎料和镶嵌物。样品信息详见表一。

样品处理与分析方法常规金相样品制备方法处理,即将样品进行切割、镶嵌、研磨、抛光和浸蚀。青铜器样品用三氯化铁盐酸酒精溶液浸蚀,铅锡合金样品用甘油、冰醋酸、硝酸

作者:李洋,武汉大学历史学院;樊志威、潘春旭,武汉大学物理学院;后加升,随州市博物馆。

配制成的溶液浸蚀,金箔样品用王水加铬酸酐溶液浸蚀^[2]。样品显微组织和化学成分测试分别在荷兰 FEI 公司的 Sirion 场发射电子枪高分辨扫描电镜(SEM)(配有 EDAX 公司 EDS 能谱仪)和日本 OLYMPUS 公司 cover-018 立式金相显微镜上进行。

三、化学成分与显微组织特征

(一)化学成分

表二、三和四是利用能谱仪(EDS)测得的样品化学成分数据。可以看出金属器的材质以青铜为主,还包括铅锡合金和金银合金,青铜器钎料和镶嵌物虽已严重腐蚀,但根据以往经验,仍然可以通过腐蚀产物对其原始化学成分进行定性分析。

1.青铜器

基体为青铜材质的样品共计 22 件,其中 19 件出自 M1 中的 15 件器物上,3 件出自 M2。

一般认为,根据含铅(Pb)与否(以 Pb 大于等于 2 wt% 为标准),古代青铜器可分为铜锡二元合金(Cu-Sn)和铜铅锡三元合金(Cu-Sn-Pb)^[3]。

测试结果显示,Cu-Sn-Pb 合金的样品共计 12 件,来自 9 件器物。其中,含 Pb 量最高的样品是 1 件敞口瘿裆铜鬲,高达 23wt%,其他样品的含 Pb 量在 8~16 wt% 之间。除 3 件样品因低锡相选择性腐蚀造成含 Sn 量偏高外,另外 10 件样品的含 Sn 量在 12~19 wt% 之间。4 件样品的含 Sn 17 wt% 以上,根据 Scott 对高锡青铜和低锡青铜的分类^[4],这 4 件样品应当属于典型的高锡青铜。

另外,测试结果显示,Cu-Sn 合金的样品共计 10 件,来自 9 件器物。除去 2 件样品因低锡相选择性腐蚀造成含 Sn 量偏高外,另外 8 件样品的含 Sn 量在 9~23wt% 之间。3 件样品的含 Sn 17wt% 以上,属于典型的高锡青铜。

2.红铜镶嵌物

样品 WFM1-7-2 是 1 件青铜甬钟的镶嵌物,已腐蚀。根据腐蚀产物含 90 wt% 的 Cu 和少量氧(O),可以判断其原始化学成分为纯的

Cu,即红铜。

3.铅锡器

基体为铅锡(Pb-Sn)材质样品共 3 件,包括 2 件棺钉和 1 件马镫,均为 M2 出土。测试结果显示,2 件棺钉的化学成分十分接近,含 Sn 64 wt%,Pb 35wt%,还含少量砷(As),马镫的含 Sn 量略低,约 52wt%,还含有少量的 As。

4.钎料

3 件钎料样品均已腐蚀,但经检测发现腐蚀产物种类并不相同。来自升鼎的 2 件样品(WFM1-2-5 和 WFM1-2-6)的腐蚀产物包括 Pb、Sn 的氧化物和碳酸盐,其原始化学成分应为 Pb-Sn 合金。考虑到 Pb 比 Sn 更容易遭到腐蚀而流失,样品原始的含 Pb 量应高于此计算值。样品 WFM1-4-2 的腐蚀产物仅为 Sn 的氧化物,未见 Pb 的存在,其原始化学成分应为纯 Sn。

5.金箔

2 件金箔样品为金银(Au-Ag)合金,均出自 M1。样品 WFM1-15-2 含 Au84 wt%,Ag 16wt%,样品 WFM1-16-1 含 Au70 wt%,Ag 30wt%。

(二)显微组织

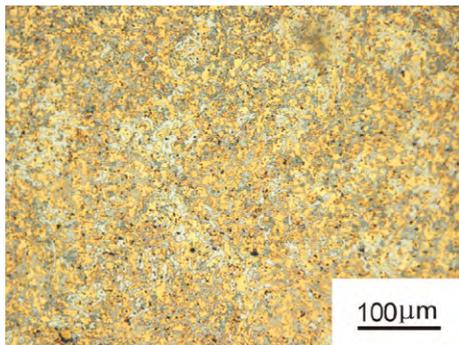
用光学显微镜和扫描电子显微镜对上述残留有金属基体的样品进行显微组织观察,发现不同,这表明除了化学成分的原因以外,这些金属的制作工艺也不相同。从下分别进行分析。样品显示出不同的金相组织类型,详见表五。

1.青铜器

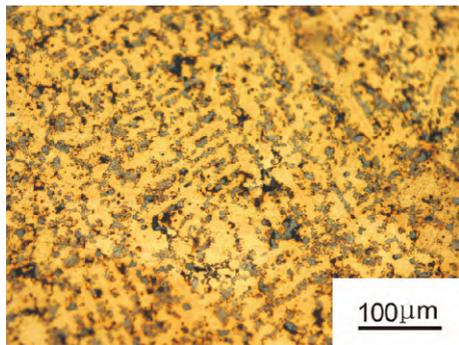
(1)铸造组织

基体为 α 固溶体树枝晶和富锡的 $(\alpha+\delta)$ 共析体组织,并存在少量气孔和铸造缺陷,如图版一,1、2、3、4 所示。随着含锡量的增加, α 相树枝晶发育清晰,枝晶间间隙增大,同时 $(\alpha+\delta)$ 共析相所占比例增多。特别是,当含锡量接近和超过最大固溶度 15.8 wt.% 以后, $(\alpha+\delta)$ 共析相逐渐连成网状,如图版二,1 所示。

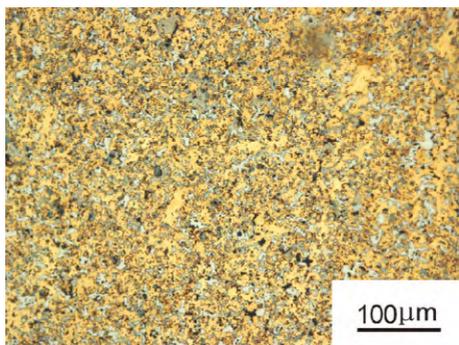
在含铅的样品中,铅颗粒弥散分布,图版一,4 中黑色颗粒状形貌,大部分为 Pb 颗粒,也



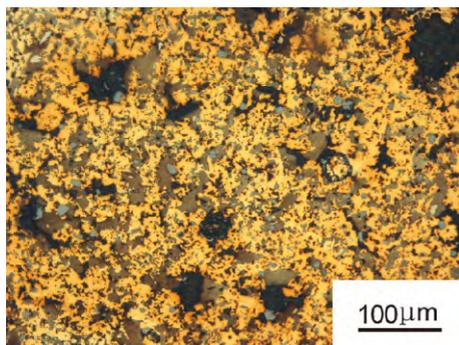
1. 钺鼎(WFM1-1-1)腹部, 浸蚀后



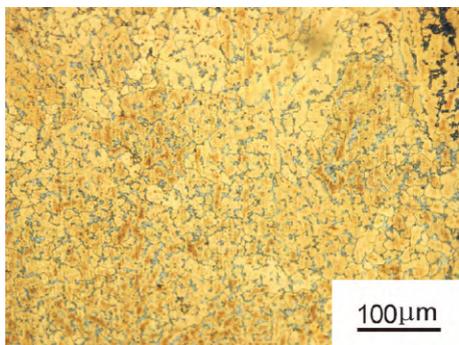
2. 升鼎(WFM1-1-2)口沿, 浸蚀后



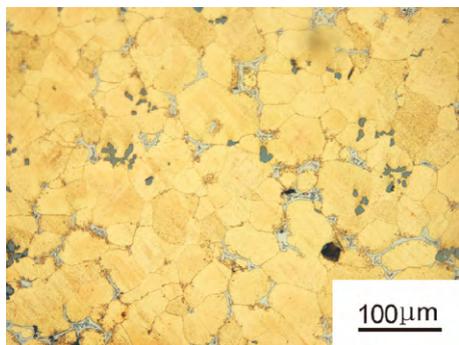
3. 升鼎(WFM1-1-2)垫片, 浸蚀后



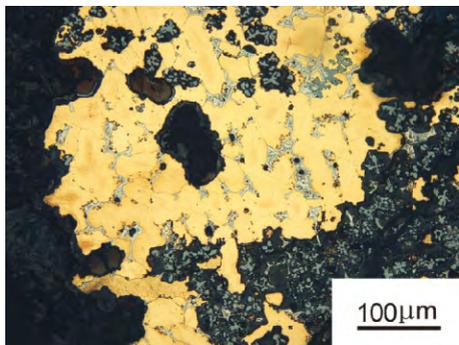
4. 鬲(WFM1-1-3)腹部, 浸蚀后



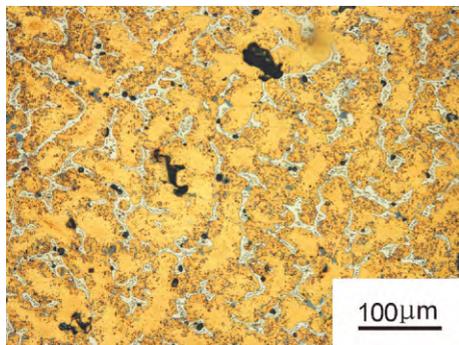
5. 鉴(WFM1-1-4)腹部, 浸蚀后



6. 甬钟(WFM1-1-5)钟部, 浸蚀后



7. 甬钟(WFM1-1-5)甬部, 浸蚀后



8. 甬钟(WFM1-1-7)钟部, 浸蚀后

有少量可能为气孔和铸造缺陷。

此外,腐蚀严重的铜铃样品(WFM1-9-1)保留下发育较好的 α 固溶体树枝晶组织的“痕像”,如图版二 4 所示。

(2) 热锻组织

基体为 α 固溶体等轴晶及孪晶组织,如图版二 2 所示。热锻青铜器的壁厚都很薄,仅约 300~400 μm 。

(3) 受热均匀化组织

基体中 α 固溶体树枝晶发育不明显,呈鹅卵状,周边圆滑,其间分布有较小形态的 $(\alpha+\delta)$ 共析体组织,如图版一 5、6、7 所示。

2. 红铜镶嵌物

基体腐蚀严重,几乎通体矿化,无法观察到原有的组织特征。但在边缘发现了与其连接的甬钟器身的基体,后者也已腐蚀矿化,但仍保留了发育较好的 α 固溶体树枝晶组织的“痕像”,可观察到两者的结合较紧密且接触面平整,拐角呈 90°。如图版二 3 所示。

3. 铅锡器

3 件铅锡器的组织特征基本一致,即基体均由黑色富 Pb 的 α 相(含 Pb 100 wt%)和白色富 Sn 的 β 相(含 Sn 100 wt%)组成,并见针状析出物,如图版二,6 所示。EDS 检测结果显示,针状析出物的化学成分为 Sn 和 As。

从化学成分上看,2 件棺钉的含 Sn 64 wt% 左右,接近 Pb-Sn 合金的共晶成分,马镰的含 Sn 52 wt%,属于亚共晶成分。理论上,两者的室温组织中都应含有 $(\alpha+\beta)$ 共晶相,但均未见 $(\alpha+\beta)$ 共晶相。造成这种特别现象的原因何在,下文中将进行讨论。

4. 钎料

3 件钎料样品均已腐蚀,来自升鼎的 2 件样品(WFM1-2-5 和 WFM1-2-6)的显微组织已无法观察。样品 WFM1-4-2 虽然也已腐蚀,但基体中还保留了一些针状物质,如图版二 5 所示。EDS 检测结果显示,针状物质的化学成分为纯 Sn。

5. 金箔

2 件金箔样品的厚度极薄,仅约 5~10 μm 。

基体由金银合金的 α 相等轴晶及孪晶组成,晶界平直,晶粒大小不一,这是比较典型的金银合金的热锻组织,如图版二,7 和 8 所示。此外,利用扫描电子显微镜对金箔的正反面观察,发现金箔的正面有明显的水平方向划痕,而反面则未见划痕,如图版三所示。推测古人仅对金箔的正面进行过抛光处理。

四、金属工艺与技术讨论

(一) 青铜工艺与技术

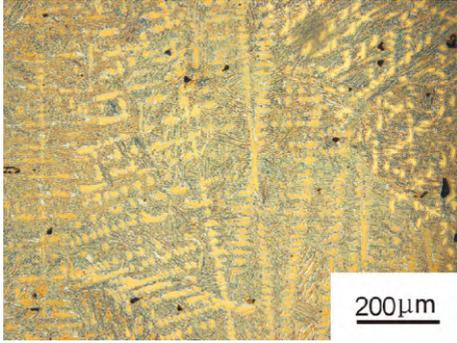
青铜器在文峰塔墓地 M1、M2 出土金属器中占有数量上的绝对优势。除传统的铸造外,他们还采用其他的制作工艺和加工技术,如热锻、钎焊和错红铜等。下文将展开相关的讨论。

1. 青铜合金技术

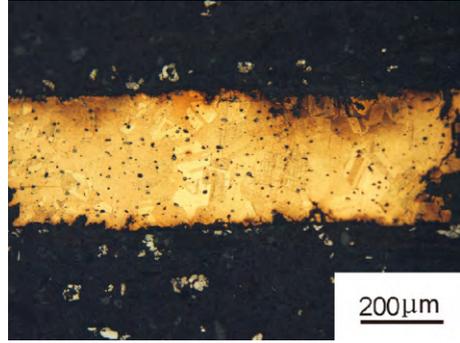
中国古代青铜合金成分配比及其演变规律一直以来都是学术界关注的热点。对文峰塔墓地 M1、M2 出土青铜器化学成分的分析研究,结合显微组织所反映的制作工艺信息,能使我们更全面的了解春秋战国之际曾国青铜合金技术水平。本研究发现不同器类的青铜器采用了不同的合金成分配比,具体如下:

(1) 鼎、鉴和鬲等铸造而成的大件青铜容器一般采用 Cu-Sn-Pb 合金,这是因为 Pb 加入铜锡合金中可以提高合金溶液的流动性,使充填铸型的能力增强,对铸件表面纹饰清晰度及尺寸精度有直接影响,另外加大量的 Pb 也可能是为了减少 Cu 和 Sn 的使用量^{[5][6]}。此外,为了全面地考察大件青铜容器的铸造工艺,本研究对 1 件升鼎进行了多部位取样检测,包括鼎身、附件爬兽的兽首、兽身和垫片。研究发现,这些不同部位的合金配比有所差别,但都不大。也就是说,采用分铸法制作而成的升鼎,各部位的合金成分配比基本相近。而且垫片样品未见受热均匀化组织,说明升鼎浇铸后冷却的时间并不长。

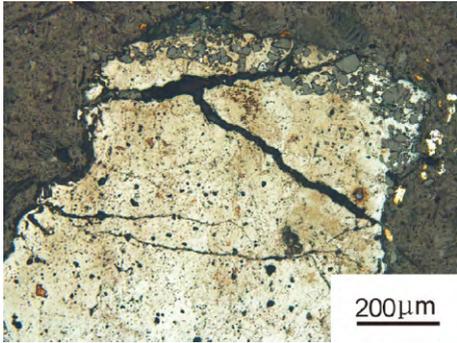
(2) M1 中的 3 件甬钟采用了不同的合金配比,甬钟 1:2(样品 WFM1-5-1 和 WFM1-5-2)为 Cu-Sn 合金,钟体含 Sn 14 wt%,甬部因含有



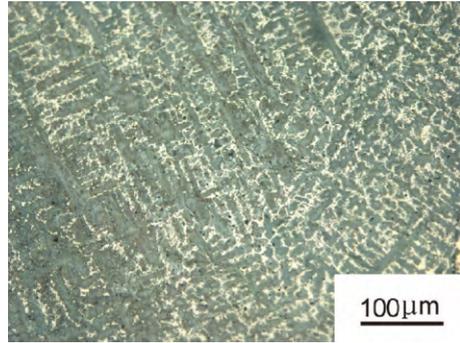
1.箭镞(WFM1-11-1)横断面,浸蚀后



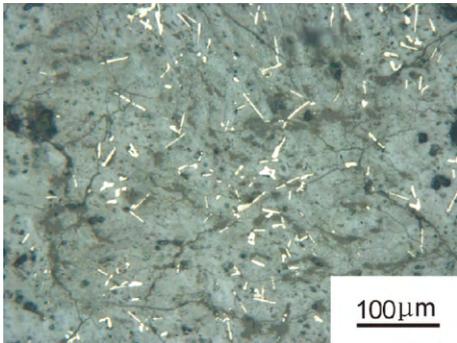
2.薄壁饰牌(WFM2-2-1)横断面,浸蚀后



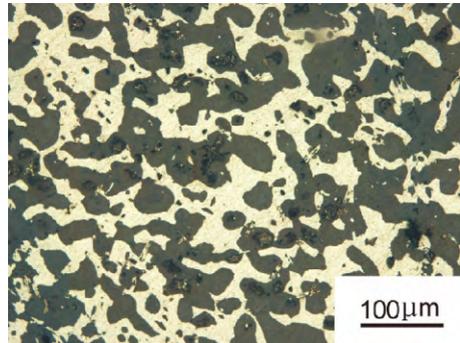
3.甬钟(WFM1-7-2)镶嵌物,未浸蚀



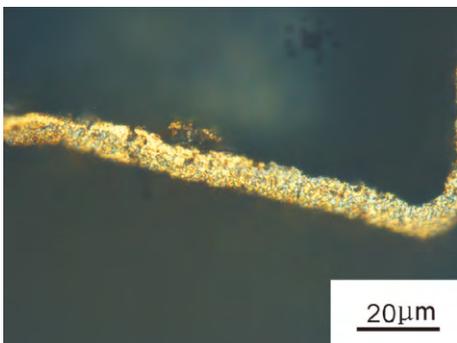
4.铃(WFM1-9-1)腐蚀后“痕像”,未浸蚀



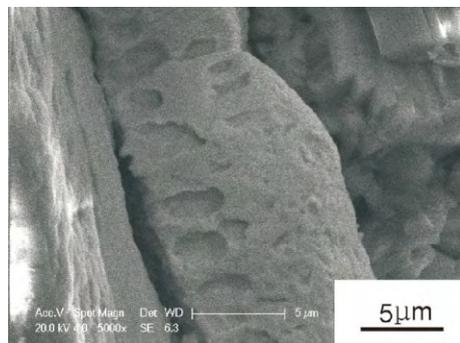
5.钎料(WFM1-4-2)腹部,未浸蚀



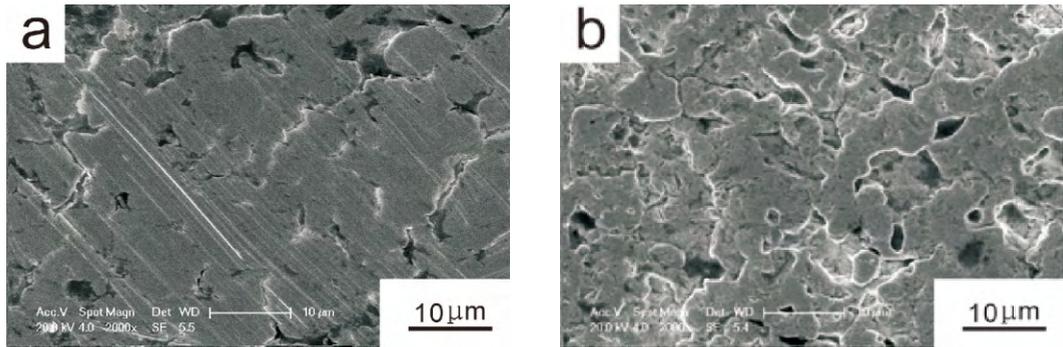
6.马镳(WFM2-4-1)横断面,浸蚀后



7.金箔(WFM1-15-1)横断面金相,浸蚀后



8.金箔(WFM1-15-1)断口SEM像



图版三 金箔(WFM1-15-2)表面 SEM 形貌 a 正面 ; b 反面

较多杂质,导致含 Sn 量偏高,甬钟 M1:4(样品 WFM1-6-1)为 Cu-Sn-Pb 合金,含 Sn 15 wt%,含 Pb 10 wt%,甬钟 M1:9(样品 WFM1-7-1)为 Cu-Sn 合金,含 Sn 19 wt%。简报中根据铭文纪年将 M1 出土的甬钟分为 3 组,甬钟 M1:2 和甬钟 M1:4 分别属于 A 组和 B 组,甬钟 M1:9 因残片较小难以辨识,故未分组。本研究证实不同铸造年代的甬钟采用了不同的合金配比,也为发掘者对甬钟的分组研究结论提供了辅证。此外,甬钟 M1:2 的钟体和甬部的化学成分、显微组织存在明显的差别,这可能与其采用的特殊铸造方式有关。

(3) 热锻的薄壁青铜器物为 Cu-Sn 合金,不含 Pb。有学者认为,“Pb 是以软夹杂形式存在于金属基体中的,它破坏了金属基体的连续性,所以,用锻造方式成型的青铜器是不宜含铅的”^[7]。事实上,目前也发现不少含 Pb 的热锻薄壁青铜器,包括甘肃崇信于家湾西周墓^[8]、陕西韩城梁带村春秋 M27^[9]、湖北郧县乔家院墓地^{[10][11]}、四川宣汉罗家坝战国遗址^[12]和贵州可乐战国西汉墓地^[13]等出土的薄壁青铜器。当然,采用不含 Pb 的 Cu-Sn 合金作为热锻的材料仍然是更合理的选择。因为,青铜合金随 Pb 含量的增加,其强度和延伸率都大为降低^[14]。

(4) 箭簇为代表的兵器采用较高的 Sn 配比。所鉴定的 4 件箭簇中有 3 件样品含 Sn 19 wt% 以上,是典型的高锡青铜器。它们采用高 Sn 的配比以提高强度,这是由于 Sn 与 Cu 之间形成了金属间化合物 δ 硬质相,并且随着 Sn

含量的增加,青铜的强度增加,当 Sn 含量达到 25 wt% 时,强度便达最大值^[15]。比较 M1 和 M2 出土箭簇的化学成分,发现前者不含 Pb,而后者含有 11~14 wt% 的 Pb。有学者认为在制作用量大、一次性使用、要求具有高杀伤力和远射程的箭簇兵器时,加入了大量的高比重 Pb,以增加其重量,提高飞行稳定性、撞击时的动量,以及飞行距离^[16]。此外, M2 出土的 2 件样品形制不同,但合金配比接近。

由此可见,春秋之际的曾国工匠所采用的合金配比,这也与当时中国青铜合金技术整体的发展水平一致^[17]。

2. 热锻技术

热锻是指青铜器物在再结晶温度以上加工成需要的器形的工艺。铸造青铜合金经过热锻不但可以减薄器壁,节省青铜原料,而且可以使成分有一定的均匀化,并可以消除铸造缺陷。根据 R. Chadwick 在 1939 年的青铜热锻模拟实验,“对于纯的铜锡二元合金来说存在着 2 个韧性锻区:一是含锡在 18 wt% 以下的青铜在 200~300 范围内,二是含锡 20~30 wt% 的青铜在 500~700 范围内”^[18]。初步研究表明,在中国古代也存在两套不同薄壁青铜器制作工艺流程,即低锡低温(200~300)热锻薄壁青铜器技术和高锡高温(500~700)热锻薄壁青铜器技术^[19]。

本研究所鉴定的样品,含 Sn 量在 9~14 wt% 之间,属于低锡青铜,且金相组织为 α 固溶体等轴晶和李晶组织,因此推测其采用了低锡低

温热锻技术。具体制作工艺如下：先进行配比出低锡青铜，然后铸造成毛坯，接着在200~300 的温度区间内对毛坯反复锻打，直至成型。

这类热锻而成的低锡薄壁青铜器在甘肃崇信于家湾西周墓^[20]、陕西韩城梁带村春秋M27^[21]、安徽蚌埠双墩春秋M1^[22]、湖北荆门包山楚墓^[23]、湖北襄樊陈坡楚墓M10^[24]、湖北郧县乔家院墓地^{[25][26]}、四川宣汉罗家坝战国遗址^[27]、贵州可乐战国西汉墓地^[28]、北京延庆西屯汉代墓地^[29]、安徽天长三角圩西汉墓^[30]和广东广州南越王墓^[31]等均有出土。可见春秋至战国时期，低锡热锻薄壁青铜多出於楚系墓葬之中。而文峰塔M1和M2也随葬具有典型楚文化风格的青铜升鼎和陶器组合。

3.退火组织的产生

受热均匀化组织在古代青铜器的科学分析中并不少见，它与现代青铜经过火处理的组织类似。但是，实际情况十分复杂，具有退火组织的青铜器并非都经过人工退火处理，古代存在多种无意识获得这种组织的途径。因此，也有学者将此组织称为“受热均匀化组织”^[32]。

除了推测组织的产生原因，还原受热均匀化组织的产生条件是另一件困难的事。罗武干对青铜进行过退火的模拟实验^[33]，发现低温退火后，青铜试样金相组织并没有太大改变，高温退火后，对于含锡量不同的青铜试样，金相组织呈现不同的变化倾向。当含锡量低于最大固溶度15.8 wt%时，经高温长时间退火可以完全消除 δ 相。当含锡量高于15.8 wt%时，高温退火也可使 δ 相减少，但 $(\alpha+\delta)$ 共析体仍将存在，但 $(\alpha+\delta)$ 共析体会显著长大，并且周边变得圆滑。何堂坤则发现，退火温度越高且时间越长，树枝状 α 相发育越不明显， α 相的周边越圆滑。也有研究者仍然会将它们视为在某些特殊条件下的铸造组织^[34]。因此，在实际研究中，判断受热均匀化组织的产生原因和产生条件十分困难，需要结合它们的考古学背景和取样信息。

本研究鉴定的4件样品（来自3件器物）

具有受热均匀化组织。其可能的产生原因就不尽相同：（1）青铜鉴具有退火组织可能是因为器物在使用是与火长时间的接触；（2）甬钟挂钩具有受热均匀化组织则可能是因为经过人工退火处理降低加工过程产生的内应力，消除内部组织结构的不均匀性，延长挂钩的使用寿命；（3）青铜甬钟的收入均匀化组织的产生原因则更复杂。钟体和甬部虽然都具有相似组织特征，钟体组织受热均匀化的程度明显优于甬部。无独有偶，曾侯乙墓出土的甬钟也具有类似的组织，研究者认为其通过采用预热铸型及延缓脱型，利用铸型和金属自身的热量进行均匀化退火，并认为退火处理可以改善甬钟的音质^[35]。本研究鉴定的3件甬钟中仅器形最大的甬钟M1:2具有受热均匀化组织，另2件甬钟的年代晚于甬钟M1:2，而早于曾侯乙墓的年代。可见当时并非所有甬钟都经过了退火处理，也就是说，所谓的退火处理很可能并非出于人为改善音质目的。类似组织的形成，可能是因为甬钟M1:2器形较大，它的浇铸方式以及浇铸后的温度条件不同于一般的器物。

4.钎焊技术与钎料

钎焊多用于青铜器附件与整体的连接。一般认为，中国古代最迟在西周晚期使用了钎焊技术，所使用钎料的化学成分有一个明显的发展历程，即由西周晚期-春秋时期的Pb或Sn发展到战国时期以低熔点Pb-Sn合金为主^{[36]-[38]}。

本研究鉴定的3件钎料虽然腐蚀严重，无法对其化学成分进行定量分析，但根据其腐蚀产物可以推测样品WFM1-4-2的原始成分为较纯的Sn，样品WFM1-2-5和WFM1-2-6的原始成分为Pb-Sn合金。

Pb-Sn钎料的熔点低于早期的Sn或Pb的钎料，且力学性能更优，因此它的出现被认为是中国古代钎焊技术的一次重大革新。虽然，在河南郑州和北京延庆等地都发现了春秋时期含锡的铅钎料^{[39][40]}，但是它们的含Sn量仅在3~6 wt%之间，并没有使钎料熔点明显降低，因此不是真正意义上的Pb-Sn合金钎料。迄今已知中国最早的铅锡合金钎料来自于山西太

原赵卿墓出土的 1 件铜方座豆^[41], 年代约为春秋晚期。文峰塔墓地 M1 的墓主曾侯, 考古学家将其年代定为春秋晚期, 这为研究中国古代铅锡合金钎料的技术起源提供了新的材料。与曾侯乙墓^[42]一样, 文峰塔墓地 M1 还共出了采用纯 Sn 钎料的青铜器, 这既反映了曾侯乙墓与文峰塔墓地 M1 在青铜器钎焊技术上的一脉相承, 又与春秋晚期至战国早期钎料的化学成分由铅或锡发展成铅锡合金的整体发展历程吻合。

需要注意的是, 文峰塔墓地 M1 和曾侯乙墓先后使用铅锡合金作为钎料也是符合当时曾国金属技术整体发展水平。年代略晚于 M1 的 M2, 就出土有棺钉马镫等铅锡实用器。铅锡器的大量出土反映了当时曾国工匠对铅锡合金的认识和使用水平已达到一定程度, 下文将详述。

5. 错红铜工艺

错红铜工艺与错金银工艺都属于错嵌工艺。一般认为, 错红铜工艺是中国最早的错金属工艺。但是, 错红铜工艺的起源依然不甚明晰。据少数研究者所见, 1 件故宫博物院所藏商代戈和 1 件美国旧金山亚洲艺术馆所藏商代铜钺上均有错红铜纹饰。然而, 西周和春秋中期以前的错红铜青铜器所见甚少。春秋晚期开始, 错红铜青铜器开始出现, 比较著名的有河南淅川下寺出土的错红铜龙纹钺, 河南固始侯古堆出土的错红铜龙纹方豆, 安徽寿县蔡侯墓出土的错红铜豆、敦、方鉴、缶和四耳盘等。至战国中期, 错红铜工艺达到鼎盛, 并成为这一时期青铜工艺新兴局面的一大特色^[43]。除所鉴定的 1 件破损甬钟样品外, 在文峰墓地 M1 出土的一些甬钟正钟体也都发现有错红铜纹饰, 这为春秋晚期的错红铜工艺研究提供了重要的科学分析资料。

迄今已知的错红铜工艺采用的错嵌方式有 4 种, 包括 (1) 液态浇灌法 (2) 熔融填穴法; (3) 固态锤入法 (4) 铸镶法。一般认为, 铸镶法与其他 3 种方法区分的关键在于其镶槽的横断面无需上小下大^[44]。本研究所鉴定样品虽

然因腐蚀无法观察到基体, 但是, 根据腐蚀后保留下的“痕像”, 可见红铜镶嵌物和甬钟器身结合较紧密且接触面平整, 拐角呈 90°。而且, 根据两者接触面的紧密程度, 错嵌过程中应经历了高温环境。在采用液态浇灌法和熔融填穴法的器物中, 先铸好的器身在错嵌红铜的过程中也会经历高温环境, 红铜的熔点为 1084.6, 远高于青铜热处理需要的再结晶温度。然而, 这件甬钟青铜基体的金相组织为典型的铸造组织, 并未发现任何热处理的痕迹。

由此可见, 其采用的可能工艺流程为: 先将红铜制作成丝或薄片, 再将其镶在器物铸范的相应部分, 并浇铸在一起。至于红铜镶嵌物如何制成丝或薄片, 因腐蚀无法观察到原始金相组织, 故暂无法确定是铸造而成或热锻而成。可供参考的是, 曾侯乙墓中也出土了不少错红铜青铜器, 研究者发现其红铜镶嵌物为铸造而成, 并提出了铸镶法的解释^[45]。本研究对甬钟红铜镶嵌物和器身金相组织的观察, 既是对此前铸镶法的补充和完善, 也将铸镶法出现的年代上限提前至春秋晚期。

(二) 铅锡合金的使用

铅和锡常以合金元素的形式出现于青铜器中, 考古发掘中也时常发现纯铅或纯锡器, 铅锡合金又是青铜器钎焊的重要材料。然而, 经科学鉴定的铅锡器却不多见, 包括 (1) 河南信阳文物管理所藏的 1 件春秋早期螺旋形饰, 其金相组织为铅锡铸造树枝晶, 平均化学成分 Pb 53.7 wt%, Sn 46.3 wt%^[46] (2) 湖北当阳春秋时期墓葬中出土的锡鱼残件, 铅锡砷合金铸造组织, 平均化学成分 Pb 59.4 wt%, Sn 32.7 wt%, As 3.3 wt%, Si 4.6 wt%^[47] (3) 湖北随州曾侯乙墓出土的 1 件铅锡弹簧, 仅做化学成分检测 Pb 43.9 wt%, Sn 27.12 wt%^[48] (4) 湖北襄阳陈坡 M10 出土的 1 件铅锡块, 为铸造而成 Pb 73.7 wt%, Sn 26.2 wt%^[49] (5) 广西河池征集宋代西盟型早期铜鼓足部样品, 经检测为铸造铅锡合金组织, Sn 64.8 wt%, Pb 35.0 wt%^[50]。

从化学成分看, 本研究所鉴定样品的铅锡比例, 不同于春秋战国时期其他地区发现的铅

锡器。特别是 2 件棺钉的铅锡比例达到 35:64，这与广西河池征集的宋代样品比较接近，并且与现代钎焊所采用的铅锡合金材料中 37:63 的铅锡比例也很接近。现代铅锡钎焊研究表明，这一铅锡比例的铅锡合金熔点仅 183℃，且力学性能优于其他成分的铅锡合金。

虽然本研究所鉴定样品的化学成分接近铅锡合金相图中的共晶成分，但如前文所述，金相组织中未见 $(\alpha+\beta)$ 共晶相。Galli 等人在 1600 年前埃及的铅锡钎料中也发现了类似的现象，后经模拟实验证实，古代铅锡钎料的组织变化实际上是因为其发生了“时效”^[51]。在现代金属材料理论中，“时效”或“时效处理”是一种常见的热处理工艺。时效 (aging) 是指经固溶处理或冷变形后的合金，在室温或高于室温下，组织和性能随时间延续而变化的现象。对于本研究所鉴定的样品而言，组织内原始 $(\alpha+\beta)$ 共晶相中的富铅 α 相和富锡 β 相发生沉淀、偏聚、有序化等反应，不但 $(\alpha+\beta)$ 共晶相消失，而且原始富铅 α 相和富锡 β 相的形状也发生了变化。发现这种特别的“时效”组织，为通过铅锡钎料鉴定古代青铜器的真伪提供了新的思路。

(三) 金箔的制作工艺

先秦时期的金器在数量上远不及青铜器，考古发现的金器也主要是用于器物的表面装饰，常见的制作工艺包括 (1) 金片包金 (2) 金箔贴金 (3) 汞齐鍍金 (4) 错金等。本研究所鉴定 2 件金箔样品都极薄，特别是 1 件铜金叠合饼形器由一层铜薄片一层金箔相互重叠累积而成，呈罕见的片状层理结构。金箔的制作工艺和铜金叠合饼形器的形成原因都是发掘者非常关心的问题。下面将就这两个问题展开讨论。

1. 金箔的制作工艺

根据 EDS 检测结果，金箔的成分并非纯 Au，而是 Au-Ag 合金，但未发现 Hg。一般认为，采用汞齐鍍金法的器物，均检测出一定量的 Hg。模拟实验也表明，500℃ 下保温 24 小时的汞齐鍍金样品表面仍残留 Hg^[52]。可见，这 2 件金箔不太可能是经汞齐鍍金法制作而成。根

据显微观察，这 2 件金箔的金相组织均为典型的热锻组织。也就是说，它们都是 Au-Ag 合金经热锻而成。

先秦时期的金箔或薄片，还发现于 (1) 四川成都金沙遗址，金箔厚度 70~300 μm，含 Au 83.3~89.7 wt%，含 Ag 10.1~16.4 wt%，以及少量的 Cu，研究认为可能是热锻而成，也可能是锻打后，又经历退火过程；(2) 甘肃礼县大堡子山春秋时期秦公墓，金箔厚度约 100 μm，含 Au 90.6 wt%，含 Ag 9.4 wt%，研究认为是热锻而成；(3) 山西侯马乔村墓地，出土错金片含 Au 85.5 wt%，含 Ag 9.0 wt%，以及少量的 Cu、P 和 Cl，研究认为是再结晶组织；(4) 山东临淄郎家东周墓，金箔厚度约 20 μm，研究认为是热锻而成^[53]；(5) 湖北随州曾侯乙墓也出土了大量金箔，厚度约 37~378 μm，含 Au 86~92 wt%，Ag 8~13 wt%，以及微量的 Cu^[54]。本研究所鉴定的 2 件金箔样品也为 Au-Ag 合金，但含 Ag 分别为 16 wt% 和 29 wt%，明显高于其他样品。此外，金箔的厚度仅约 5~10 μm，也是目前发现金箔中厚度最薄。显然，春秋战国之际的曾国工匠已熟练掌握制作了金箔的技艺。锻打金箔或薄片工艺的起履和发展是一个复杂的问题。文峰塔 M1 所处的春秋晚期正是此工艺广泛使用的时期。这些金箔的发现为进步研究提供了新的材料，深入研究将在今后的工作中进行。

2. 铜金叠合饼形器的形成原因

为了更全面的分析其形成原理，我们对铜金叠合饼形器进行了多种方式的取样，包括，横断面的断口样品、横断面的金相样品、金箔的正面样品和反面样品。首先，利用 SEM 观察断口样品和金相样品发现，金箔与铜薄片基体之间结合并不紧密且有明显的缝隙，未见过渡层或扩散层。这说明金箔与铜薄片的结合只是一种机械接触，而没有经过热力学过程。其次，正面样品和反面样品的观察，发现正面有明显的人工抛光留下的划痕，而反面却未见任何抛光痕迹。这可能是因为，暴露在外面的金箔正面需要抛光增加表面光洁度和金属色泽

的缘故。由此可见,铜金叠合饼形器的形成不太可能是古人有意为之。根据铜薄片已腐蚀严重而通体矿化的现象,我们推测铜金叠合饼形器的形成很可能是因为古人埋葬多件表面贴金的铜薄片器物时将其叠置,经过数千年的埋藏过程中的腐蚀作用和重力挤压,它们因腐蚀产物的生长结合成一体。

五、结语

对湖北随州文峰塔墓地M1和M2出土的22件金属器的材料学特征研究表明,这批金属器的材质十分丰富,包括青铜(又分为铜锡合金和铜锡铅合金)、铅锡合金、金银合金等,还采用了纯锡和铅锡合金材质的钎料,以及红铜材质的错嵌材料。青铜器的制作工艺以铸造为主,另外还采用了热锻、钎焊、错红铜、贴金等技术,并发现有受热均匀化组织。铅锡器为铸造而成,金箔为热锻而成。并能够根据器物的使用需要,采用不同的合金配比和制作工艺。

近年来,随州及其周边区域曾国考古工作取得了若干重大进展,曾国文化面貌及其历史进程逐渐清晰。此前,对曾国金属技术的科技考古学研究,主要集中于曾侯乙墓出土的金属器。本次对文峰塔墓地M1、M2出土金属器的材料学特征及其采用的金属工艺技术等方面的分析研究,发现两者有诸多共同之处,例如:(1)大件青铜容器为铸造而成Cu-Sn-Pb合金;(2)器形较大的甬钟具有受热均匀化组织;(3)一些器物采用铸镶法错红铜工艺;(4)纯锡和铅锡合金的钎料共出;(5)铅锡器的大量使用;(6)金箔的大量使用等。而且,文峰塔墓地M1、M2出土青铜器的含Sn量更高,有更好的力学性能,金箔厚度更薄,铅锡器的铅锡配比也更接近现代最佳配比。

文峰塔墓地M1和M2出土金属器材质和制作工艺呈现多样性,且大多展现出比较成熟的技术水平,丝毫不逊色于久负盛名的曾侯乙墓。更为重要的是,曾侯乙墓所采用的绝大多数金属器材质及其制作工艺,都可以在年代更

早的文峰塔墓地M1、M2中找到相同或相似的器物和制作工艺。这说明曾侯乙墓出土金属器所展现的辉煌成就绝非偶然,文峰塔墓地M1、M2出土金属器正是它可以追溯的直接源头。

从整个中国古代金属技术发展历程的角度看,春秋之际正是所谓青铜器及其制作工艺发生重大转变的时期,即所谓的“转变期”^[55],又被称为“新兴期”^[56]。这一时期内,范铸青铜器仍然占据主流,但很多新的青铜器制作和加工工艺被推广开来,包括热锻工艺、铅锡二元合金钎料、金属错嵌工艺等。与此同时,金银合金和铅锡合金等其他材质金属器也被普遍使用。文峰塔墓地M1、M2出土金属器及其制作工艺符合这一时代特征,为我们认识春秋之际的金属技术提供了新的证据和科学分析资料。

*项目资助:中国博士后科学基金第53批面上资助(2013M530348)和第7批特别资助(2014T70725);2014年度武汉大学自主科研项目(人文社会科学)青年项目。

致谢:本文的研究工作在取样过程中得到了湖北省文物考古研究所院文清研究员、随州市博物馆黄建勋馆长的大力支持和协助,在实验检测过程中得到了武汉大学物理科学与技术学院付强高级工程师和北京科技大学冶金与材料史所黄超同学的指导和帮助,在论文写作过程中得到了剑桥大学李约瑟研究所梅建军教授、武汉大学历史学院张昌平教授的指导和帮助,在此一并表示衷心的感谢!

注释:

[1]湖北省文物考古研究所、随州市博物馆《随州文峰塔墓地M1(曾侯乙)、M2发掘简报》,见本刊本期。

[2]孙淑云、韩汝珍、李秀辉:《中国古代金属材料显微组织图谱》,科学出版社,2011年,第5,175和198页。

[3]同[2],第6页。

[4]Scott, D.A.. *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*. Malibu CA, USA: The Getty Conservation Institute, 1991, p. 25.

[5]Chase, T.. *Chinese Bronzes: Casting, Finishing, Patination and Corrosion*. In: Scott, D.A., Podany, J., Considine, B., eds. *Ancient and Historic Metals*. California, USA: The Getty Conservation Institute, 1994, pp. 63-74.

[6]韩汝珍、孙淑云、李秀辉、潜伟:《中国古代铜器的显

微组织》《北京科技大学学报》2002年第2期,第219~230页。

[7]何堂坤、刘绍明《南阳汉代铜舟科学分析》《中原文物》2010年第4期,第92~94页。

[8]张治国、马清林《甘肃崇信于家湾西周墓出土青铜器的金相与成分分析》《文物保护与考古科学》2008年第1期,第24~32页。

[9]陈坤龙、梅建军、孙秉君《梁带村两周墓地出土青铜器初步检测分析》《考古与文物》2009年第9期,第91~95页。

[10]罗武干、秦颖、黄凤春、王昌燧《古麋地出土青铜器合金技术与金相组织分析》《自然科学史研究》2010年第3期,第329~338页。

[11]金锐、罗武干、王昌燧等《湖北郧县乔家院墓地出土战国及东汉铜器的成分与金相分析》《文物保护与考古科学》2013年第2期,第7~14页。

[12]宋艳《宣汉罗家坝出土部分青铜器的合金成分和金相组织》《四川文物》2010年第6期,第83~93页。

[13]赵凤杰、李晓岑、张元《贵州可乐墓地出土铜器的技术研究》《中国文物科学研究》2012年第3期,第81~86页。

[14]苏荣誉、华觉明、李克敏、卢本珊《中国上古金属技术》,山东科学技术出版社,1995年,第279~282页。

[15]同[14]。

[16]Pan, C.X., Liao, L.M., Hu, Y.L. Functions and Morphology of Metal Lead Addition to Ancient Chinese Bronzes. *Advanced Materials Research*, 2007, 26-28: pp. 523-526.

[17]同[14],第243页。

[18]Chadwick, R.. The Effect of Composition and Constitution on the Working and on Some Physical Properties of the Tin Bronzes. *Journal of Institute of Metals*, 1939, 64(1): pp. 331-346.

[19]李洋《中国古代薄壁青铜器研究》,待发表。

[20]同[8]。

[21]同[9]。

[22]胡飞、秦颖《蚌埠双墩春秋一号墓部分青铜器成分及金相分析》《有色金属》2011年第1期,第153~156页。

[23]何堂坤《包山楚墓金属器初步考察》,见湖北省荆沙铁路考古队编著《包山楚墓》(上册),文物出版社,1991年,第417~430页。

[24]孟祥伟、梅建军、董亚巍、冯少龙、韩楚文《湖北襄阳陈坡M10出土金属器的初步科学分析》《江汉考古》2009年第4期,第106~113页。

[25]同[10]。

[26]同[11]。

[27]同[12]。

[28]同[13]。

[29]杨菊、李延祥《北京延庆西屯墓地出土汉代铜器的科学分析》《中国文物科学研究》2012年第3期,第76~80页。

[30]晏德付、秦颖、陈茜、张钟云《天长西汉墓出土部分金属器的研究》《有色金属(冶炼部分)》2011年第9期,

第56~61页。

[31]孙淑云《西汉南越王墓出土铜器、银器及铅器鉴定报告》,见广州市文物管理委员会、中国社会科学院考古所、广东省博物馆编著《西汉越王墓》,文物出版社,1991年,第397~410页。

[32]同[2],第36、37页。

[33]罗武干《古麋地出土青铜器初步研究》,中国科学技术大学,2008年,博士论文。

[34]何堂坤《古青铜热处理模拟试验》《自然科学史研究》1994年第1期,第76~88页。

[35]贾云福、华觉明《曾侯乙编钟的化学成分及金相组织分析》,见湖北省博物馆编著《曾侯乙墓》,文物出版社,1989年,第618~620页。

[36]何堂坤、靳枫毅《中国古代焊接技术初步研究》,《华夏考古》2000年第1期,第61~65页。

[37]孙淑云、梅建军《中国古代铅锡焊料的分析》《北京科技大学学报》2009年第1期,第54~61页。

[38]金普军《中国先秦钎焊技术发展规律的探讨》,《自然科学史研究》2009年第1期,第91~98页。

[39]同[36]。

[40]同[37]。

[41]吴坤仪《太原晋国赵卿墓青铜器制作技术》,见山西省考古研究所、太原市文物管理委员会编《太原晋国赵卿墓》,文物出版社,1996年,第273页。

[42]曾侯乙墓青铜器所用低熔点焊料化学成分的检测》,见湖北省博物馆编著《曾侯乙墓》,文物出版社,1989年,第645页。

[43]何堂坤《中国古代金属冶炼与加工工程技术史》,山西教育出版社,2009年,第212~214页。

[44]同[43]。

[45]贾云福、胡才彬、华觉明《曾侯乙青铜器红铜纹饰铸镶法的研究》,见湖北省博物馆编著《曾侯乙墓》,文物出版社,1989年,第640~644页。

[46]同[2],第179页。

[47]孙淑云《当阳赵家湖楚墓金属器的鉴定》,见湖北省宜昌地区博物馆、北京大学考古系编著《当阳赵家湖楚墓》,文物出版社,1992年,第247~256页。

[48]贾云福《曾侯乙部分青铜器及金属弹簧的化学成分检测》,见湖北省博物馆编著《曾侯乙墓》,文物出版社,1989年,第639页。

[49]同[24]。

[50]同[2],第181页。

[51]Galli H., Knopf R., Gordon R.. The Aging of Solder Joints over 1,600 Years: Evidence from Nubian Bronze Artifacts. *JOM*, 2007, 11: pp. 35-40.

[52]高西省《战国时期鎏金器及其相关问题初论》,《中国国家博物馆》2012年第4期,第43~55页。

[53]同[2],第198~200页。

[54]湖北省博物馆编《曾侯乙墓》,文物出版社,1989年,第390~399页。

[55]华觉明《中国古代金属技术 铜与铁铸就的文明》,大象出版社,1999年,第5页。

[56]同[14],第2页。

Materials Characteristics of Metal Objects from Tomb M1 and M2 of Wenfengta Cemetery in Suizhou

Li Yang Hou Jiasheng Fan Zhiwei Pan Chunxu
(Wuhan,Hubei 430072) (Suizhou, Hubei 441300)

Abstract: The microstructures and chemical compositions of the metal artefacts uncovered from Tomb M1 and M2 of Wenfengta Cemetery in Suizhou, Hubei Province, were examined systematically and comprehensively with optical microscopy (OM), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The results indicated two major points: 1) the metal artefacts contain several alloys such as Cu-Sn alloy, Cu-Sn-Pb alloy, Sn-Pb alloy and Au-Ag alloy, while the solders utilized for bronze composed of pure Sn and Pb-Sn alloy; 2) casting is the main method of production, but heat forging, annealing, soldering and copper inlay were also utilized for the vessel's completion. It was recognized that the metal technology in Zeng state had been highly developed during the interregnum between the Spring and Autumn Period and Warring States Period. This indicates their knowledge on metallurgy in applications and functions of the alloys, while executing their masterpiece skillfully using and the various processes.

Keywords: Wenfengta cemetery, metal, microstructures, chemical compositions, fabricating processes

(责任编辑、校对 :陈丽新)

表一

文峰塔墓地 M1、M2 送检金属样品信息表

| 样品编号 | 出土号 | 器物名称 | 取样部位 | 备注 |
|-----------|--------|---------|------------|------|
| WFM1-1-1 | M1:11 | 钺鼎 | 腹部 | |
| WFM1-2-1 | M1:13 | 升鼎 | 器身口沿 | |
| WFM1-2-2 | M1:13 | 升鼎 | 爬兽兽身 | |
| WFM1-2-3 | M1:13 | 升鼎 | 爬兽兽首 | 已腐蚀 |
| WFM1-2-4 | M1:13 | 升鼎 | 垫片 | |
| WFM1-2-5 | M1:13 | 升鼎（钎料） | 爬兽与器身连接处 | 已腐蚀 |
| WFM1-2-6 | M1:13 | 升鼎（钎料） | 爬兽兽身与兽首连接处 | 已腐蚀 |
| WFM1-3-1 | M1:14 | 敞口瘿裆鬲 | 腹部 | |
| WFM1-4-1 | M1:18 | 釜 | 腹部 | |
| WFM1-4-2 | M1:18 | 釜（钎料） | 附耳与器身连接处 | 已腐蚀 |
| WFM1-5-1 | M1:2 | 甬钟 | 钟部 | |
| WFM1-5-2 | M1:2 | 甬钟 | 甬部 | |
| WFM1-6-1 | M1:4 | 甬钟 | 钟部 | |
| WFM1-7-1 | M1:9 | 甬钟 | 钟部 | |
| WFM1-7-2 | M1:9 | 甬钟 | 镶嵌物 | 已腐蚀 |
| WFM1-8-1 | M1:150 | 编钟挂钩 | 横断面 | 表面腐蚀 |
| WFM1-9-1 | M1:27 | 铃 | 腹部 | 腐蚀严重 |
| WFM1-10-1 | M1:87 | 箭镞 | 横断面 | |
| WFM1-11-1 | M1:88 | 箭镞 | 横断面 | |
| WFM1-12-1 | M1:160 | 车马器饰珠 | 横断面 | 表面腐蚀 |
| WFM1-13-1 | M1:165 | 薄壁残片 | 横断面 | 表面腐蚀 |
| WFM1-14-1 | M1:165 | 薄壁残片 | 横断面 | 表面腐蚀 |
| WFM1-15-1 | M1:90 | 铜金叠合饼状器 | 横断面 | |
| WFM1-15-2 | M1:90 | 铜金叠合饼状器 | 平面 | |
| WFM1-16-1 | M1:149 | 金箔 | 横断面 | |
| WFM2-1-1 | M2:54 | 薄壁饰牌 | 横断面 | |
| WFM2-3-1 | M2:34 | 箭镞 | 横断面 | |
| WFM2-4-1 | M2:142 | 马镫 | 横断面 | 表面腐蚀 |
| WFM2-5-1 | M2:150 | 棺钉 | 横断面 | 表面腐蚀 |
| WFM2-6-1 | M1:151 | 棺钉 | 腹部 | 表面腐蚀 |

表二

文峰塔墓地送检青铜(红铜)样品的化学成分

| 样品编号 | 分析部位 | 元素含量 (wt.%) | | | | | | 结果 |
|----------|-------|-------------|-------|-------|-------|------|-------|---------------------------|
| | | Cu | Sn | Pb | S | C | O | |
| WFM1-1-1 | 面扫 1 | 71.63 | 19.80 | 8.57 | | | | Cu-Sn-Pb 合金 |
| | 面扫 2 | 71.31 | 20.01 | 8.68 | | | | |
| | 平均成分 | 71.47 | 19.92 | 8.61 | | | | |
| WFM1-2-1 | 面扫 1 | 74.78 | 11.89 | 13.33 | | | | Cu-Sn-Pb 合金 |
| | 面扫 2 | 75.32 | 12.83 | 11.85 | | | | |
| | 平均成分 | 75.05 | 12.36 | 12.59 | | | | |
| WFM1-2-2 | 面扫 1 | 70.05 | 14.95 | 15.00 | | | | Cu-Sn-Pb 合金 |
| | 面扫 2 | 69.29 | 15.49 | 15.22 | | | | |
| | 平均成分 | 69.67 | 15.22 | 15.11 | | | | |
| WFM1-2-3 | 面扫 1 | 56.49 | 19.77 | 9.87 | | | 13.87 | Cu-Sn-Pb 合金, 低锡 相选择性腐蚀 |
| | 面扫 2 | 57.05 | 18.85 | 10.65 | | | 13.45 | |
| | 平均成分 | 56.77 | 19.31 | 10.26 | | | 13.66 | |
| | 高锡相 | 61.17 | 38.83 | | | | | |
| WFM1-2-4 | 面扫 1 | 68.35 | 16.06 | 15.58 | | | | Cu-Sn-Pb 合金 |
| | 面扫 2 | 68.60 | 14.41 | 17.00 | | | | |
| | 平均成分 | 68.48 | 15.23 | 16.29 | | | | |
| WFM1-3-1 | 面扫 1 | 61.51 | 16.34 | 22.15 | | | | Cu-Sn-Pb 合金 |
| | 面扫 2 | 60.76 | 14.49 | 24.75 | | | | |
| | 平均成分 | 61.14 | 15.41 | 23.45 | | | | |
| | Pb 颗粒 | | | 100 | | | | |
| WFM1-4-1 | 面扫 1 | 71.83 | 15.47 | 12.70 | | | | Cu-Sn-Pb 合金 |
| | 面扫 2 | 72.73 | 17.55 | 9.72 | | | | |
| | 平均成分 | 72.28 | 16.51 | 11.21 | | | | |
| WFM1-5-1 | 面扫 1 | 85.68 | 13.30 | | 1.02 | | | Cu-Sn 合金 |
| | 面扫 2 | 85.06 | 14.02 | | 0.92 | | | |
| | 平均成分 | 85.37 | 13.66 | | 0.97 | | | |
| | 硫化夹杂物 | 71.69 | | | 28.31 | | | |
| WFM1-5-2 | 面扫 1 | 82.99 | 15.93 | | 1.08 | | | Cu-Sn 合金 |
| | 面扫 2 | 79.53 | 18.59 | | 1.88 | | | |
| | 平均成分 | 81.26 | 17.26 | | 1.48 | | | |
| WFM1-6-1 | 面扫 1 | 74.26 | 18.08 | 7.66 | | | | Cu-Sn-Pb 合金 |
| | 面扫 2 | 74.86 | 11.78 | 13.36 | | | | |
| | 平均成分 | 74.56 | 14.93 | 10.51 | | | | |
| WFM1-7-1 | 面扫 1 | 80.96 | 19.04 | | | | | Cu-Sn 合金 |
| | 面扫 2 | 80.76 | 19.24 | | | | | |
| | 平均成分 | 80.86 | 19.14 | | | | | |
| WFM1-7-2 | 面扫 1 | 90.63 | | | | | 9.37 | 纯 Cu, 已腐蚀为 Cu 的氧化物 |
| | 面扫 2 | 89.59 | | | | | 10.41 | |
| | 平均成分 | 90.11 | | | | | 9.89 | |
| WFM1-8-1 | 面扫 1 | 49.71 | 16.35 | 14.69 | | 6.38 | 12.88 | Cu-Sn-Pb 合金, 部分 |

续表二

| | | | | | | | | |
|-----------|----------|-------|-------|-------|--|------|-------|----------------------|
| WFM1-9-1 | 面扫 1 | 54.92 | 28.74 | | | | 16.33 | Cu-Sn 合金, 通体腐蚀 矿化 |
| | 面扫 2 | 54.39 | 29.25 | | | | 16.36 | |
| | 平均成分 | 54.66 | 28.99 | | | | 16.35 | |
| WFM1-10-1 | 面扫 1 | 84.05 | 15.95 | | | | | Cu-Sn 合金 |
| | 面扫 2 | 84.75 | 15.25 | | | | | |
| | 平均成分 | 84.40 | 15.60 | | | | | |
| WFM1-11-1 | 面扫 1 | 76.78 | 23.22 | | | | | Cu-Sn 合金 |
| | 面扫 2 | 76.05 | 23.95 | | | | | |
| | 平均成分 | 76.42 | 23.58 | | | | | |
| WFM1-12-1 | 面扫 1 | 66.59 | 17.73 | 15.68 | | | | Cu-Sn-Pb 合金 |
| | 面扫 2 | 68.09 | 17.03 | 14.88 | | | | |
| | 平均成分 | 67.34 | 17.38 | 15.28 | | | | |
| WFM1-13-1 | 基体面扫 | 86.46 | 13.54 | | | | | Cu-Sn 合金, 腐蚀严重。 |
| | 腐蚀区域 | 68.63 | 17.1 | | | 7.81 | 6.46 | |
| WFM1-14-1 | 基体面扫 | 85.72 | 14.28 | | | | | Cu-Sn 合金, 部分腐蚀 |
| | 腐蚀区域 | 67.77 | 16.34 | | | 4.5 | 11.39 | |
| WFM1-15-1 | 青铜基体腐蚀区域 | 55.47 | 9.89 | | | 7.8 | 26.84 | Cu-Sn 合金, 部分腐蚀 |
| WFM2-1-1 | 面扫 1 | 90.24 | 9.76 | | | | | Cu-Sn 合金 |
| | 面扫 2 | 90.57 | 9.43 | | | | | |
| | 平均成分 | 90.41 | 9.59 | | | | | |
| WFM2-2-1 | 面扫 1 | 68.87 | 18.76 | 12.37 | | | | Cu-Sn-Pb 合金 |
| | 面扫 2 | 70.33 | 20.00 | 9.67 | | | | |
| | 平均成分 | 69.60 | 19.38 | 11.02 | | | | |
| WFM2-3-1 | 面扫 1 | 67.88 | 20.48 | 11.64 | | | | Cu-Sn-Pb 合金 |
| | 面扫 2 | 64.29 | 19.37 | 16.34 | | | | |
| | 平均成分 | 66.09 | 19.92 | 13.99 | | | | |

表三

文峰塔墓地送检钎料、铅锡合金样品的化学成分

| 样品编号 | 分析部位 | 元素含量 (wt.%) | | | | | 结果 |
|----------|--------|-------------|-------|-------|------|-------|---------------|
| | | Sn | Pb | As | C | O | |
| WFM1-2-5 | 腐蚀区域面扫 | 44.32 | 32.41 | | 7.07 | 16.20 | Pb-Sn 钎料, 已腐蚀 |
| WFM1-2-6 | 腐蚀区域面扫 | 49.32 | 26.51 | | 7.36 | 16.81 | Pb-Sn 钎料, 已腐蚀 |
| WFM1-3-2 | 残留针状物质 | 100 | | | | | 纯 Sn 钎料 |
| | 腐蚀区域面扫 | 82.67 | | | | 17.33 | |
| WFM2-4-1 | 面扫 1 | 51.53 | 48.04 | 0.43 | | | Sn-Pb 合金 |
| | 面扫 2 | 52.01 | 48.12 | 0.87 | | | |
| | 平均成分 | 51.77 | 48.08 | 0.65 | | | |
| | α 相 | | 100 | | | | |
| | β 相 | 100 | | | | | |
| | 针状物质 | 64.22 | | 35.78 | | | |
| WFM2-5-1 | 面扫 1 | 59.86 | 39.00 | 1.14 | | | Sn-Pb 合金 |
| | 面扫 2 | 67.28 | 31.42 | 1.30 | | | |
| | 平均成分 | 63.57 | 35.21 | 1.22 | | | |
| | α 相 | | 100 | | | | |
| | β 相 | 100 | | | | | |
| | 针状析出物 | 65.20 | | 34.80 | | | |
| WFM2-6-1 | 面扫 1 | 61.39 | 37.89 | 0.72 | | | Sn-Pb 合金 |
| | 面扫 2 | 67.04 | 31.97 | 0.99 | | | |
| | 平均成分 | 64.22 | 34.93 | 0.85 | | | |
| | α 相 | | 100 | | | | |
| | β 相 | 100 | | | | | |
| | 针状析出物 | 65.63 | | 34.37 | | | |

表四

文峰塔墓地送检金箔样品的化学成分

| 样品编号 | 分析部位 | 元素含量 (wt.%) | | 结果 |
|-----------|--------|-------------|-------|----------|
| | | Au | Ag | |
| WFM1-15-2 | 表面面扫 1 | 83.47 | 16.53 | Au-Ag 合金 |
| | 表面面扫 1 | 83.75 | 16.25 | |
| | 平均成分 | 83.61 | 16.39 | |
| WFM1-16-1 | 断口点 1 | 69.14 | 30.86 | Au-Ag 合金 |
| | 断口点 2 | 71.73 | 28.27 | |
| | 平均成分 | 70.44 | 29.56 | |

表五

文峰塔墓地送检金属样品的显微组织特征

| 名称 | 样品编号 | 取样部位 | 显微组织特征 | 制作工艺 | 图示 |
|-------|----------|------------|---|---------------|-------|
| 饗鼎 | WFM1-1-1 | 腹部 | 铅锡青铜铸造组织。基体为 α 固溶体树枝晶和较多的 $(\alpha+\delta)$ 共析体组织，Pb颗粒弥散分布，并存在少量气孔和铸造缺陷。 | 铸造 | 图版一-1 |
| 升鼎 | WFM1-2-1 | 器身口沿 | 铅锡青铜铸造组织。基体为发育较好的 α 固溶体树枝晶和较少的 $(\alpha+\delta)$ 共析体组织，Pb颗粒弥散分布，并存在少量气孔和铸造缺陷。 | 铸造 | 图版一-2 |
| | WFM1-2-2 | 爬兽兽身 | 铅锡青铜铸造组织。基体为 α 固溶体树枝晶和较多的 $(\alpha+\delta)$ 共析体组织，Pb颗粒弥散分布，并存在少量气孔和铸造缺陷。 | 铸造 | |
| | WFM1-2-3 | 爬兽兽首 | 基体已完全腐蚀。 | 铸造 | |
| | WFM1-2-4 | 垫片 | 铅锡青铜铸造组织。基体为发育较好的 α 固溶体树枝晶和较少的 $(\alpha+\delta)$ 共析体组织，Pb颗粒弥散分布，并存在少量气孔和铸造缺陷。 | 铸造 | 图版一-3 |
| | WFM1-2-5 | 爬兽与器身连接处 | 基体已完全腐蚀。 | 钎焊 | |
| | WFM1-2-6 | 爬兽兽身与兽首连接处 | 基体已完全腐蚀。 | 钎焊 | |
| 敞口瘳裆鬲 | WFM1-3-1 | 腹部 | 铅锡青铜铸造组织。基体为 α 固溶体树枝晶和较多的 $(\alpha+\delta)$ 共析体组织，Pb颗粒粒径较大，呈弥散分布，并存在很多气孔和铸造缺陷。 | 铸造 | 图版一-4 |
| 鉴 | WFM1-4-1 | 腹部 | 铅锡青铜铸造后退火组织。基体中 α 固溶体呈鹅卵状，周边圆滑，其间分布有较小形态的 $(\alpha+\delta)$ 共析体和Pb颗粒。 | 铸造后受热均匀化（退火？） | 图版一-5 |
| | WFM1-4-2 | 附耳与器身连接处 | 基体已腐蚀。残留针状纯Sn析出物。 | 钎焊 | 图版二-5 |
| 甬钟 | WFM1-5-1 | 钟部 | 锡青铜铸造后退火组织。基体中 α 固溶体呈鹅卵状，周边圆滑，其间分布有较小形态的 $(\alpha+\delta)$ 共析体和Cu的硫化夹杂物。 | 铸造后受热均匀化（退火？） | 图版一-6 |
| | WFM1-5-2 | 甬部 | 锡青铜铸造后退火组织。基体中 α 固溶体呈鹅卵状，周边圆滑，其间分布有较小形态的 $(\alpha+\delta)$ 共析体和较多Cu的硫化夹杂物。 | 铸造后受热均匀化（退火？） | 图版一-7 |
| 甬钟 | WFM1-6-1 | 钟部 | 铅锡青铜铸造组织。基体为 α 固溶体树枝晶和较多的 $(\alpha+\delta)$ 共析体组织，Pb颗粒弥散分布，并存在少量气孔和铸造缺陷。 | 铸造 | |
| 甬钟 | WFM1-7-1 | 钟部 | 锡青铜铸造组织。基体为发育较好的 α 固溶体树枝晶和较多的 $(\alpha+\delta)$ 共析体组织，并存在少量气孔和铸造缺陷。 | 铸造 | 图版一-8 |
| | WFM1-7-2 | 镶嵌物 | 基体已完全腐蚀。 | 热锻 | 图版二-3 |
| 编钟挂钩 | WFM1-8-1 | 横断面 | 铅锡青铜铸造后退火组织。基体中 α 固溶体树枝晶发育不明显，其间分布有较小形态的 $(\alpha+\delta)$ 共析体和Pb颗粒。 | 铸造后受热均匀化（退火？） | |
| 铃 | WFM1-9-1 | 腹部 | 锡青铜铸造组织。基体已完全腐蚀，通体矿化。但保留发育较好的 α 固溶体树枝晶的“痕像”。 | 铸造 | 图版二-4 |

续表五

| | | | | | |
|---------|-----------|----------------|--|-------|---------|
| 箭镞 | WFM1-10-1 | 横断面 | 锡青铜铸造组织。基体为 α 固溶体树枝晶和较多的 $(\alpha+\delta)$ 共析体组织，并存在少量气孔和铸造缺陷。 | 铸造 | |
| 箭镞 | WFM1-11-1 | 横断面 | 锡青铜铸造组织。基体为 α 固溶体树枝晶和连成网状的 $(\alpha+\delta)$ 共析体组织，并存在少量气孔和铸造缺陷。 | 铸造 | 图版二-1 |
| 车马器饰珠 | WFM1-12-1 | 横断面 | 铅锡青铜铸造组织。基体为 α 固溶体树枝晶和较多的 $(\alpha+\delta)$ 共析体组织，Pb 颗粒弥散分布，并存在少量气孔和铸造缺陷。 | 铸造 | |
| 薄壁残片 | WFM1-13-1 | 横断面 | 锡青铜热锻组织。基体腐蚀严重，残留有 α 固溶体等轴晶及孪晶组织。 | 热锻 | |
| 薄壁残片 | WFM1-14-1 | 横断面 | 锡青铜热锻组织。基体为 α 固溶体等轴晶及孪晶组织。基体被部分腐蚀。 | 热锻 | |
| 铜金叠合饼状器 | WFM1-15-1 | 横断面（薄壁青铜基体+金箔） | 锡青铜热锻组织。基体腐蚀严重，残留有 α 固溶体等轴晶及孪晶组织。 | 热锻 | 图版二-7和8 |
| | WFM1-15-2 | 平面（金箔） | 金银合金热锻组织。基体为 α 固溶体等轴晶及孪晶组织。 | 热锻后贴金 | |
| 金箔 | WFM1-16-1 | 横断面 | 金银合金热锻组织。基体为 α 固溶体等轴晶及孪晶组织。 | 热锻 | |
| 薄壁饰牌 | WFM2-1-1 | 横断面 | 锡青铜热锻组织。基体为 α 固溶体等轴晶及孪晶组织。 | 热锻 | 图版二-2 |
| 箭镞 | WFM2-2-1 | 横断面 | 铅锡青铜铸造组织。基体为 α 固溶体树枝晶和较多的 $(\alpha+\delta)$ 共析体组织，Pb 颗粒弥散分布，并存在少量气孔和铸造缺陷。 | 铸造 | |
| 箭镞 | WFM2-3-1 | 横断面 | 铅锡青铜铸造组织。基体为 α 固溶体树枝晶和较多的 $(\alpha+\delta)$ 共析体组织，Pb 颗粒弥散分布，并存在少量气孔和铸造缺陷。 | 铸造 | |
| 马镫 | WFM2-4-1 | 横断面 | 铅锡合金铸造组织。基体由富 Pb 的 α 相和富 Sn 的 β 相组成，并见针状 Sn-As 析出物。 | 铸造 | 图版二-6 |
| 棺钉 | WFM2-5-1 | 横断面 | 铅锡合金铸造组织。基体由富 Pb 的 α 相和富 Sn 的 β 相组成，并见针状 Sn-As 析出物。 | 铸造 | |
| 棺钉 | WFM2-6-1 | 横断面 | 铅锡合金铸造组织。基体由富 Pb 的 α 相和富 Sn 的 β 相组成，并见针状 Sn-As 析出物。 | 铸造 | |