

安徽南陵出土部分青铜器研究

贾莹

(吉林省文物考古研究所, 吉林长春 130051)

刘平生

(安徽省芜湖市文物管理办公室, 安徽南陵 242400)

黄允兰

(中国科技大学结构测试中心, 安徽合肥 230026)

摘要: 安徽省南陵县是长江下游地区最早而且规模最大的冶炼中心之一, 其古代矿冶遗址可上溯至西周晚期。本研究对南陵出土的不同年代和类别的青铜器样品进行了金相检测及合金成分定量分析。结果表明, 只有容器存在铜铅二元合金和铜锡铅三元合金, 但是热锻淬火的容器却不含铅, 含锡量恰好位于适合该工艺操作并具有良好的性能区间。兵器、工具、车马饰均为铜锡二元合金, 说明当时的工匠对于合金成分配比与性能的关系有明确的认识。越式鼎腹部样品具有热锻淬火马氏体组织, 同样的金属结构还见于汉代铜锣等乐器、峡江地区战国中晚期青铜剑、江都大桥镇南朝青铜器窖藏出土的多件青铜容器, 而镇江地区出土吴国青铜戈则具有铸造淬火组织, 工艺稍有差别。这些器物中发现高锡青铜淬火组织不是偶然的, 高锡青铜热锻淬火技术至少可以上溯至春秋战国时期, 用以改善高锡青铜的机械性能。

关键词: 安徽南陵; 高锡青铜; 金相组织; 热锻淬火

中图分类号: K876.4 **文献标识码:** A

0 引言

目前的考古发现表明, 安徽省南陵县古代矿冶遗址是长江下游地区最大最早的冶炼中心之一。已发掘的江木冲遗址, 碳十四年代为距今 2725 ± 115 年, 经树轮校正后的年代数据为距今 2815 ± 155 年, 可上溯至西周晚期。南陵地区商周时属扬州, 为“干越”人所居。西周末年, 吴国与干越发生战争后合称“吴干”, 西周、春秋时期属吴国领地, 春秋晚期越灭吴, 则属越国管辖, 楚灭越后为楚国边郡“陵阳”。本研究的样品由黄云兰选取自南陵出土的 11 件青铜器, 包括容器 3 件, 兵器 6 件和工具 1 件, 车马饰 1 件, 年代范围从西周时期至春秋战国时期。

1 金相组织特征

金相检测所用仪器为日本 Union 光学株式会社 Versamet.2 型金相显微镜, 样品腐蚀剂为三氯化铁盐酸水溶液。

1.1 容器

越式青铜鼎, 南陵格林乡千峰山土墩墓出土, 年

代为春秋战国时期, 于鼎腹部取样进行观察。

越式青铜鼎样品有沿断面长度方向的显微裂纹, 裂纹附近腐蚀比较严重。沿断面长度方向伸长的 α 相分布在 β 相相界上, 基体为淬火马氏体 β 相, 蓝灰色的硫化物沿断面的长度方向延长。是典型的含锡量在 23% 左右的高锡青铜合金热锻淬火组织, α 相上可见到孪晶结构(图 1)。

青铜盃 86025, 样品取自盃的柄部, 南陵格林乡千峰山土墩墓出土, 年代为西周时期。

断面观察, 表层已腐蚀, 边缘腐蚀区中, α 相优先腐蚀, α 相有圆粒状, 也有尖状形态, 基体为 $\alpha + \delta$ 相(图 2)。

青铜鼎 86007, 南陵石铺乡牯牛山遗址出土, 年代为春秋战国时期。

样品取自鼎耳部, α 相边缘圆滑, 呈现孤立状或具有比较短的二次晶(图 3)。

1.2 兵器

青铜短剑, 南陵家发乡墩山土墩墓出土, 2800 ± 25 B. C.。

刃部是铸造 α 相和 $\alpha + \delta$ 相组织, 晶粒间及孔洞边缘有沉积的铜晶粒(图 4)。

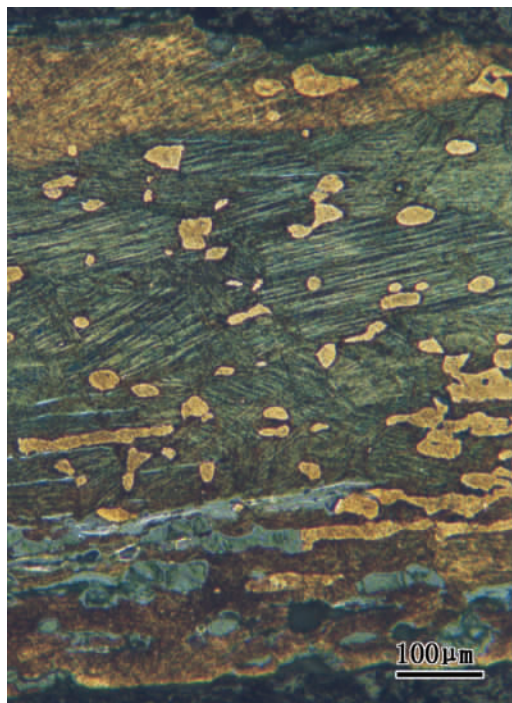


图 1 越式青铜鼎腹部组织
淬火马氏体 β 相基体上散布着伸长的岛状 α 相
Fig. 1 Microstructure of the bronze Ding in Yue style
 α phase islands elongated distribute in
the matrix of quenched martensite β phase

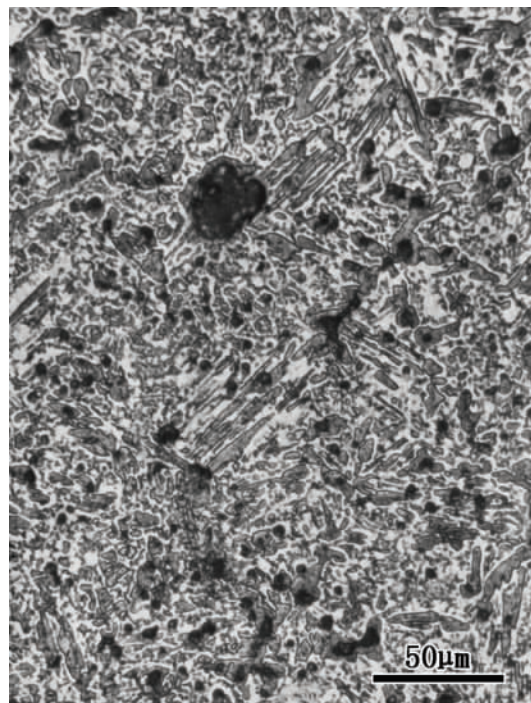


图 2 青铜盃 86025 柄部 α 相和 $\alpha + \delta$ 相组织
Fig. 2 Microstructure of petiole on bronze He
 α phase and $\alpha + \delta$ phase

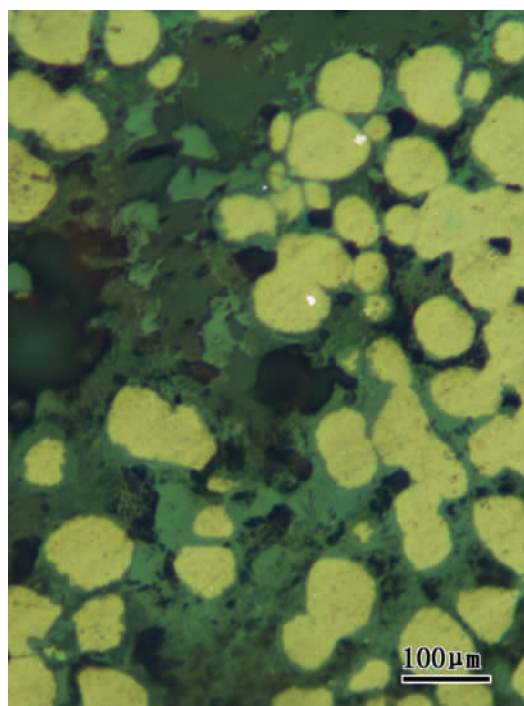


图 3 青铜鼎 86007 耳部组织
 α 相边缘圆滑, 呈现孤立状或具有比较短的二次晶
Fig. 3 Microstructure of side ear in bronze
Ding 86007 α phase

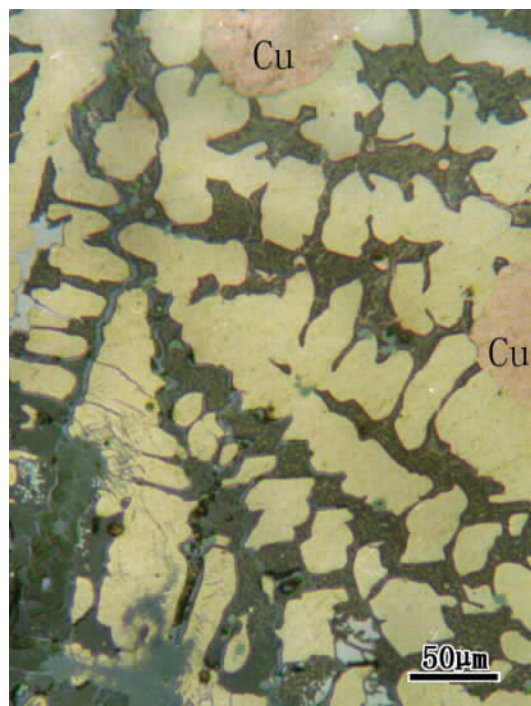


图 4 青铜短剑(2800 ± 25 B. C.) 刃部
 α 相和 $\alpha + \delta$ 相组织, 红色区为重新析出的铜颗粒
Fig. 4 Blade structure of bronze dagger
 α phase and $\alpha + \delta$ phase

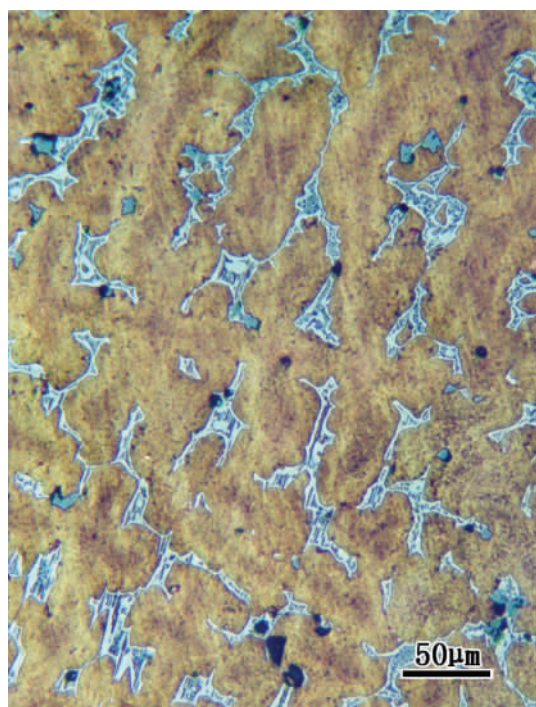


图 5 青铜剑 860024 α 相、 $\alpha + \delta$ 相组织和少量的硫化物
Fig. 5 Microstructure of bronze sword
 α phase $\alpha + \delta$ phase and sulphide

青铜剑 860024 ,南陵格林乡千峰山土墩墓出土 ,西周时期。

样品断面观察 ,可见少量的硫化物 ,为铜锡二元合金 α 相和 $\alpha + \delta$ 相组织(图 5)。

吴王光剑 86008 ,南陵三里镇金坑村土墩墓出土 ,春秋战国时期。

此剑 1978 年出土于南陵县三里乡土墩墓 ,铭文称“攻吴”。剑身通体无锈 ,折射青光 ,刃部锋利如初 ,为吴剑中之上品^[1]。

样品取自刃部 ,边缘的 α 相成比较尖锐的形态 , α 相优先腐蚀并向纵深发展 , $\alpha + \delta$ 相有明显的方向性取向 , α 相无成分偏析现象。断面边缘腐蚀区 ,有裂纹向纵深发展(图 6)。

青铜矛 86027 ,南陵家发乡墩山土墩墓出土 ,春秋早期。

样品取自刃部 ,边缘已经腐蚀并显示出组织结构 , α 相有成分偏析迹象 ,中心优先腐蚀 ,已经出现蚀坑 ,边缘富锡 ,腐蚀较轻(图 7)。

青铜矛 86006 ,南陵格林乡千峰山土墩墓出土 ,春秋战国时期。

从骹部样品的金相组织中 , α 相有成分偏析迹象 ,中心富铜 ,边缘富锡(图 8)。

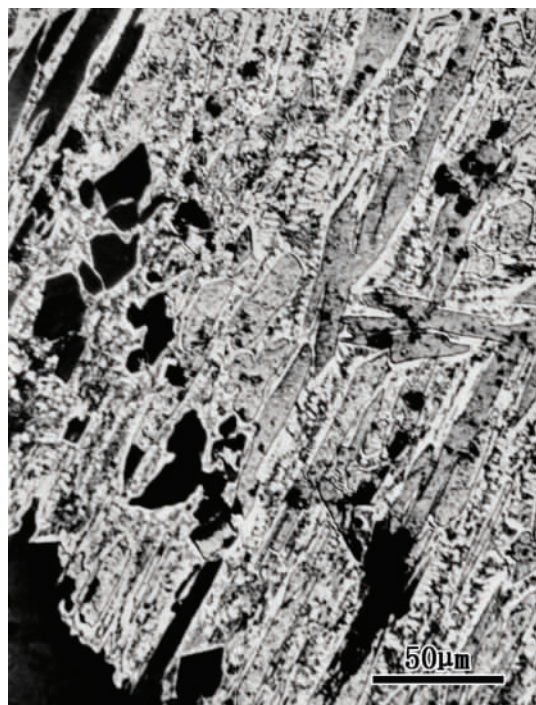


图 6 吴王光剑 86008 刃部 α 相和 $\alpha + \delta$ 相组织
Fig. 6 Microstructure of bronze sword of the Wu State
 α phase and $\alpha + \delta$ phase

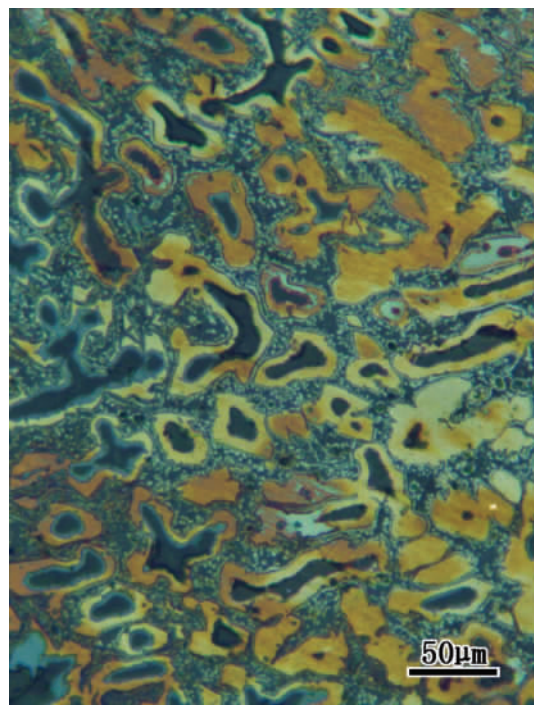


图 7 青铜矛 86027 刃部 α 相和 $\alpha + \delta$ 相组织
Fig. 7 Microstructure of blade on bronze spear
 α phase and $\alpha + \delta$ phase



图 8 青铜矛 86006 骹部 α 相和 $\alpha + \delta$ 相组织

Fig. 8 Microstructure of bronze spear
 α phase and $\alpha + \delta$ phase

青铜戈 860026, 南陵戴镇乡官塘村土墩墓出土, 西周时期, 从刃部取样进行观察, 断面表层组织已经腐蚀, 呈伪晶状态, 断面显示 α 相和 $\alpha + \delta$ 相组织, $\alpha + \delta$ 相比重较大, 表明含锡量比较高(图 9)。

1.3 工具

青铜钺 86005, 銎部残片, 南陵工山镇塌里牧古铜矿井出土, 春秋战国时期。

断面组织中含有较多的硫化物, 有缩孔, 为铜锡二元合金 α 相和 $\alpha + \delta$ 相组织(图 10)。

1.4 其他器物

车马饰 860014, 南陵三里镇西风村土墩墓出土, 西周时期, 金相观察该器物由铜锡二元合金制成, 为 α 相和 $\alpha + \delta$ 相组织(图 11)。

2 青铜合金成分

本研究利用 JXA-840 扫描电镜和 Oxford IS-300X 射线能谱仪测定青铜器的合金成分, 检测结果见表 1。

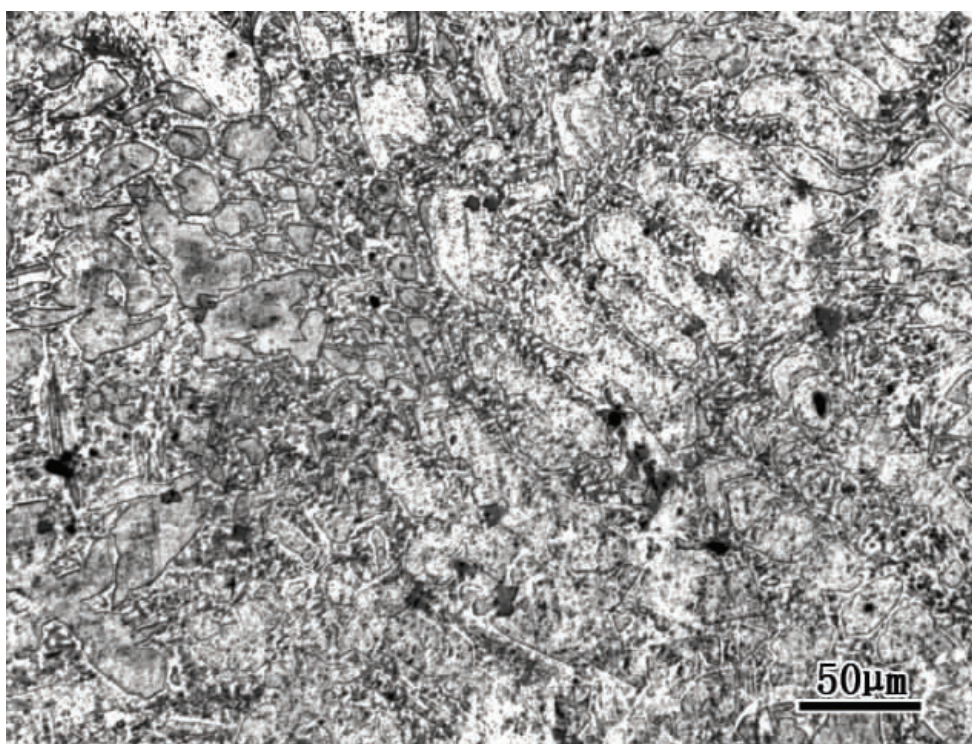


图 9 青铜戈 860026 刃部 α 相和 $\alpha + \delta$ 相组织

Fig. 9 Blade structure of bronze dagger-axe α phase, $\alpha + \delta$ phase

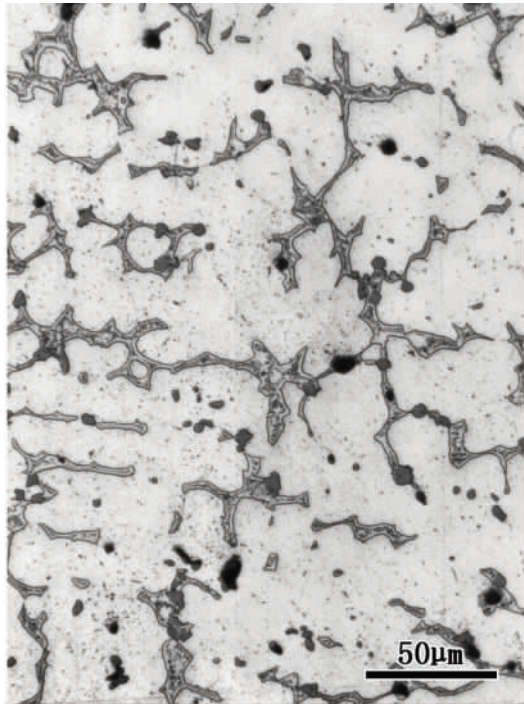


图 10 青铜钺 86005 釜部 α 相和 $\alpha + \delta$ 相组织
暗灰色为硫化物

Fig. 10 Microstructure of bronze Jue (pick-axe)
 α phase , $\alpha + \delta$ phase and sulphide

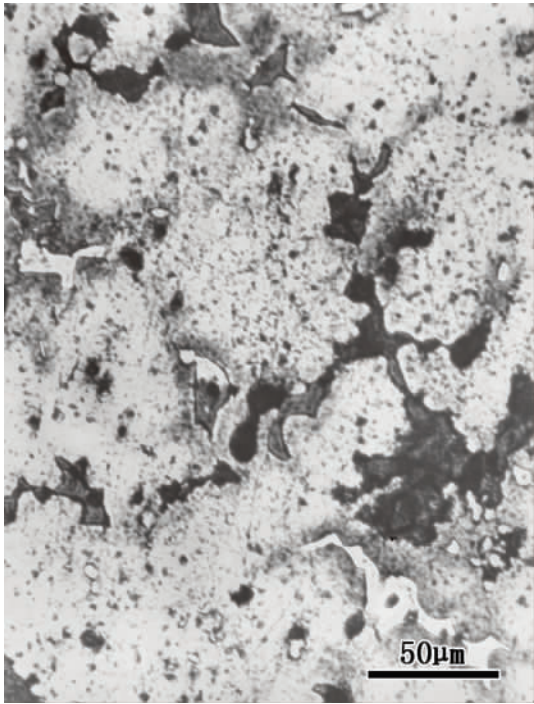


图 11 车马饰 860014 组织
 α 相和少量 $\alpha + \delta$ 相以及硫化物
Fig. 11 Microstructure of ornaments on chariot and harnesser
 α phase , $\alpha + \delta$ phase and sulphide

表 1 青铜器合金成分
Table 1 The composition of bronze alloy (%)

器物	编号	合金成分				
		Cu	Sn	Pb	S	其他
越式鼎	1 区	76.06	23.76			Al: 0.18*
		75.01	24.99			
		平均含锡量		24.38		
青铜短剑	1 区	80.97	19.03			
		79.80	20.20			
		平均含锡量		19.62		
青铜剑	860024	82.41	17.59			
		83.38	16.62			
		84.08	15.92			
		平均含锡量		16.71		
吴王光剑	86008	73.69	23.98		2.18	Al: 0.15*
		80.63	16.80		2.57	
		81.18	14.26		4.56	
		80.39	17.27		2.34	
		平均含锡量(1-4 区)		18.08		
		平均含锡量(2-4 区)		15.69		
矛(铍)	86006	83.46	16.54			
		77.47	22.53			
		76.87	23.13			
		平均含锡量		20.73		
青铜盃	86025	76.34	21.65	1.84	0.17*	
		76.88	23.12			
		平均含锡量		22.39		

(续表 1)			(%)				
器物	编号		合金成分				
			Cu	Sn	Pb	S	其他
青铜戈	860026	1 区(中心)	78. 68	21. 32			
		2 区	76. 81	23. 19			
		平均含锡量		22. 26			
青铜鼎	86007	1 区	53. 56		45. 36		Fe: 1. 08
		2 区	78. 90		20. 18		Fe: 0. 92
		3 区	73. 62		26. 38		
		4 区	54. 93		45. 07		
		平均含铅量			34. 25		
青铜矛	86027	1 区	89. 62	10. 38			
		2 区	90. 69	9. 31			
		平均含锡量		9. 85			
青铜钺	86005	1 区(中心)	82. 13	11. 54		6. 32	
		2 区	82. 25	12. 06		5. 70	
		3 区	78. 37	16. 14			
		4 区	83. 04	10. 78		6. 18	
		平均含锡量		12. 63			
车马饰	860014	1 区	89. 34	10. 66			
		2 区	90. 09	9. 91			
		3 区	90. 63	9. 37			
		4 区	91. 40	8. 60			
		平均含锡量		9. 64			

由电镜检测所得到的青铜器样品合金成分与金相观察估计结果大体相符。兵器中青铜戈含锡量较高, 达 22. 26% , 两件青铜矛含锡量分别为 9. 85% 、 20. 73% , 青铜剑三个数据的含锡量分别为 19. 62% 、 16. 71% 、 15. 69% , 吴王光剑 1 区含锡量偏高, 反映在局部区域 $\alpha + \delta$ 相比重较大, 1 ~ 4 区平均含锡量达到 18. 08% , 2 ~ 4 区平均含锡量为 15. 69% , 与多数区域金相结构比较一致。从性能来看, 青铜剑偏重于高的强度和硬度, 即剑的锋利程度以及刺杀功能, 对韧性的要求退居其次。青铜鼎 86007 为铜铅合金, 青铜盃含有少量的铅, 为铜锡铅三元合金, 热锻淬火的越式青铜鼎、兵器、工具以及车马器均不含铅, 为铜锡二元合金, 硫在合金中以铜的硫化物颗粒存在。

3 讨 论

以往的研究表明, 早期冶铜技术的发展集中在黄河流域, 但近年来长江流域的考古发现与研究揭示出南陵地区亦是冶金业发展较早的地区之一。1984 年, 南陵县进行文物普查时, 曾在大工山区发现了 30 余处古代矿冶遗址, 1988 年对南陵境内进行试掘, 发现各种采矿、冶炼遗迹共十余处, 其中有西周至唐宋时期的炼炉和矿石焙烧窑 9 座, 炼铜炉有早期使用的竖炉和晚期使用的地炉等^[2]。年代

最早的江木冲遗址碳十四年代为距今 2725 ± 115 年, 经树轮校正年代距今 2815 ± 155 年, 相当于西周晚期。其他先秦时期的采冶遗址, 春秋阶段的居多。对南陵江木冲冶铜遗址各文化层采集的 11 个古代炼渣标本的检测研究表明, 当时已能够用硫化矿冶炼成冰铜, 再由冰铜熔炼铜^[3]。本研究的结果揭示出南陵地区出土青铜器具有如下工艺特征。

3.1 成分配比

南陵地区出土的青铜器金相检测结果表明, 青铜器的合金成分与器物类型相关。兵器普遍为铜锡二元合金, 而且含锡量较高, 只有一件青铜矛含锡量较低, 为 9. 85% , 其他青铜兵器的含锡量在 15. 69% ~ 22. 26% 之间, 三件容器分为铜锡二元合金、铜锡铅三元合金、铜铅二元合金三种类型。青铜鼎和盃的含锡量高达 24. 38% 、 22. 39% 。工具和车马饰的含锡量均比较低, 分别为 12. 63% 和 9. 64% 。青铜合金成分表明当时的工匠对于含锡量的配制与性能的关系有明确的认识, 并按照器物类别配制合金。

3.2 工艺特色

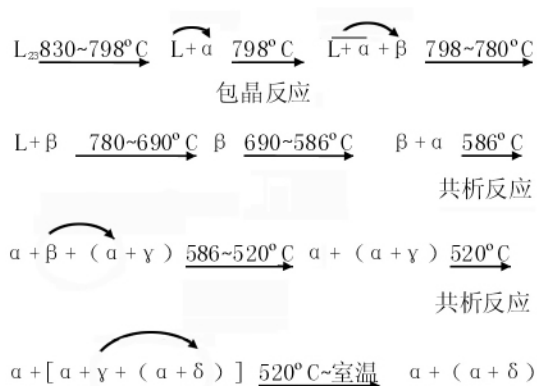
3.2.1 高锡青铜热处理技术 南陵地区出土的青铜器比较有代表性的工艺特色, 是高锡青铜合金的热处理技术。

根据以往对先秦时期的青铜器合金成分检测数据得知, 青铜容器通常含锡量低于 15% , 而本研究

一件越式青铜鼎,其含锡量却在 24% 左右。按照铸造青铜合金的机械性能,此含量的器物质地坚硬且性脆,但是该器物具有热锻淬火组织,在马氏体基体上分布着岛状的 α 相固溶体组织,这种与铸造截然不同的结构,使合金的脆性得到改善。

将含锡量 23% 的铜锡合金铸造器物在高于 500℃ 温度区间加热并保温一定时间,进行淬火,可以得到针状 β' 相马氏体组织^[4]。

这一成分的铸造组织相变过程为:



如果进行热加工,然后淬火,则得到变形的马氏体组织。

根据淬火高锡青铜硬度与成分、淬火温度的相对关系(图 12),无论是哪一成分的青铜淬火后硬度都有所降低,尤其是在大约 600℃ 至 700℃ 之间淬火,其硬度值降低最多,但在约 520℃ 左右或约 700 ~ 800℃ 淬火,硬度则下降不多,尤其是 22.3% Sn 的青铜和 23.5% Sn 的青铜,在 600℃ 以下和 700℃

以上淬火,其硬度均高于 19.7% Sn 的铸造青铜硬度值。即使在 600 ~ 700℃ 之间淬火,其硬度也高于 18.1% Sn 的铸造青铜,25.3% Sn 的青铜则无论在任一温度淬火,其硬度都远高于 19.7% Sn 的铸造青铜^[5]。

东南亚地区考古发掘出土的热锻淬火高锡青铜器物已见诸报道,包括泰国班清(Ban Chiang)淬火高锡青铜项链、淬火高锡青铜碗、线状饰品等等^[6]。这些器物的年代问题曾一度引起激烈的争论,曾被断定年代从 3000 B. C 至 1000 A. C,但近年来的研究认为这些器物的年代应不早于 1500 B. C.^[7]。巴基斯坦和印度也发现了含锡量 22% ~ 24% 的青铜容器(分别为 1000 B. C, 1000 ~ 500 B. C)在 586 ~ 798℃ β 金属间化合物(Cu_5Sn)形成时对合金极度锤打,其后淬火导致针状 β 相形成,有观点认为这一工艺可能起源于印度,然后传播到亚洲其他地域,而不是相反^[8]。

在中亚地区也发现过高锡青铜热锻淬火器物,年代范围在公元前六世纪至公元七世纪。最早发现于乌拉尔盆地(Ural Besin) Argazi 湖和(Tagisreen)的古代游牧人居住地附近海岸边的土墩墓^[9]。在克拉斯诺达(Krasnodar)地区,曾有一种边缘比较厚的铜镜,含有 20% 的锡,组织为 $\alpha + \beta$ 马氏体相基体上存在着 α 相, α 相可见退火孪晶,夹杂物变长,是典型的此成分范围的加热锻打组织^[10]。据断定这种器物加热温度为 650 ~ 750℃,淬火介质为水^[11]。

关于高锡青铜淬火工艺,中国古代文献中曾有零星记载,宋苏轼《物类相感志·杂著》记有“锡铜相合,硬且脆,水淬之极硬”。明李时珍在《本草纲目》“金石·锡铜镜鼻”中记有“铜锡相和,用水浇之极硬”。古代工匠利用高锡青铜制作容器、装饰品和乐器,对于高锡青铜较好的机械性能考虑之外,悦耳的音响效果应是制作乐器的主要考虑,而酷似黄金的色彩可能是应用于容器的原因之一。

目前已发现含锡量在 23% ~ 24% 左右的吴国青铜戈具有铸造淬火组织^[12]。热锻淬火制造高锡青铜的锣和铙钹的技术,被认为至少从汉代开始出现。这种方法至今还用于高锡青铜锣等响铜器的制作,孙淑云等对怀来响器厂、武汉锣厂、广西博白县文地乡曾氏作坊的铜锣、钹样品进行检测研究,这些乐器是由含锡 20% ~ 23% 的高锡青铜加热锻打然后淬火得到,锻造在 700 ~ 500℃ 范围内进行,淬火加热温度为 700℃,最终组织为 α 相固溶体晶粒分布在淬火的 β 相基体上^[13]。峡江地

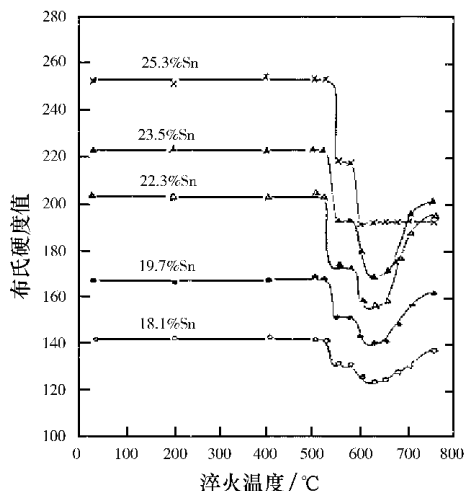


图 12 高锡青铜成分、淬火硬度与淬火温度的关系

[引自 Martha Goodway]

Fig. 12 Relationship of composition, hardness and quenched temperature of high tin bronze (Martha Goodway)

区战国中晚期青铜剑 SC096M22: 6 含锡量为 19%^[14]、江都大桥镇出土的南朝窖藏青铜器中盘、碗、杯、洗(足除外),都是利用高锡青铜热锻淬火成型^[15],而吴国青铜戈淬火前没有经过锻打,但也可以归为高锡青铜淬火之列。

3.2.2 青铜剑合金性质 南陵地区的考古发现揭示出该地区有着丰富的铜矿资源。早在湖熟文化的遗址中,就曾出土过商周时期的青铜小件器物 and 熔铸青铜器的铜液渣,而在江淮地区的含山大城墩曾出土相当于二里头时期的青铜小削,商代中期的熔铜坩埚,铜液渣以及戈、镞、削等青铜器^[16~18]。可见安徽地区有悠久的冶炼铜及制造青铜器的历史。《战国策·赵策三》中记载“夫吴干之剑,肉试则断牛马,金试则截盘匝;薄之柱上而击之,则折为三,质之石上而击之,则碎为百……且夫吴干之剑材,难夫毋脊之厚,而锋不入;无脾之薄,而刃不断。兼有是两者,无钩纆鐔蒙须之便,操其刃而刺,则未入而手断。”《周礼·考工记》中记载“吴越之金锡,此材之美者也”,“吴越之剑,迂乎其地弗能为良也”。虽然从性能角度来讲,锋利与韧性是相矛盾的,但文献记载表达了作者对吴干之剑性能的极高赞誉。

图 13 表明,铸造无铅锡青铜含锡量为 6% 时塑性最好,含锡量小于 17% 时延伸率大于 5%,为塑性材料,含锡量大于 17% 则成为脆性材料^[19]。锡青铜含锡量较低时,布氏硬度随成分的增加而增加,含锡量大于 17% 之后,随着含锡量的增加,硬度陡增,此时延伸率、抗拉强度以及耐冲击力急剧下降。本研究所测吴王光剑的合金具有较高的强度和硬度,青铜短剑则含锡量偏高,表明工匠偏重于高的强度和硬度,即与锋利程度相关的刺杀性能,韧性的考虑则退居其次,同时与所测样品源自残断器物也有直接关系,换言之,残器本身即说明工艺上有所缺憾。

综上所述,尽管此次检测的青铜器只是南陵地区出土器物的一部分,未必包含了所有的器物种类和工艺种类,但是其重要意义已不言而喻。吴国、越国的工匠在青铜合金的配置方面已经有了一定的规范,能够充分利用高锡青铜华丽的色彩和坚硬的性能,并对工艺进行了相应的改进,以便将高锡青铜合金的脆性降低到最小。高锡青铜热锻淬火工艺的发展和运用范围,还需要做相当广泛而且大量的工作。

抗拉强度(吨/平方英寸)

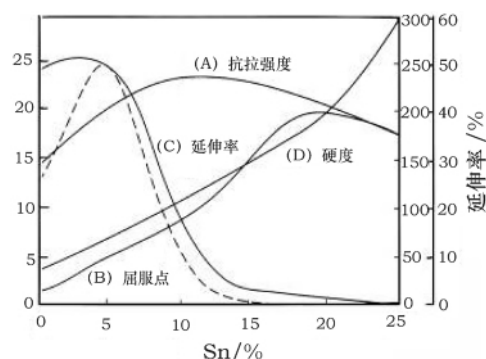


图 13 锡含量对于铜-锡合金性能的影响

Fig. 13 Relationship of the tin content and property in Cu-Sn alloy

4 结 论

(1) 南陵地区青铜器样品的金相学考察表明,容器有铜锡二元合金、铜锡铅二元合金和铜铅二元合金,而兵器则由不含铅的铜锡二元合金制成。

(2) 采用含锡量高于 20% 的合金制作容器,并应用热锻淬火工艺,可以克服高锡青铜器物的脆性。

(3) 以往的研究认为最迟在汉代,已经应用热锻淬火工艺制作高锡青铜铎、钹。目前看来,春秋战国时期该项技术已经用于容器、兵器等多种青铜器,随着考古发掘出土青铜器检测工作的系统开展,高锡青铜热锻淬火技术的内涵、渊源及传播范围的研究必将进一步得到深化。

致谢:本研究承蒙中国科学院长春应用化学研究所葛辽海高级工程师利用扫描电镜-X 射线能谱仪测定青铜器的合金成分,谨致谢意。

参考文献:

- [1] 刘平生. 安徽南陵县发现吴王光剑[J]. 文物, 1982 (5): 59.
LIU Ping-sheng. Sword of the Wu State King-Guang Discovered in the Nanling County, Anhui Province [J]. Cultur Relics, 1982 (5): 59.
- [2] 刘平生. 安徽南陵大工山古代铜矿遗址发现和研究[J]. 东南文化, 1988 (6): 45-57.
LIU Ping-sheng. Discovery and study of ancient coppermine site in the Dagongmountain in Nanling County, Anhui Province [J]. Culture of Southeast China, 1988 (6): 45-57.
- [3] 穆荣平. 皖南古铜矿遗址及其冶炼技术的初步研究[D]. 合肥: 中国科技大学, 1990: 1-10.
MU Rong-ping. Preliminary study of ancient copper mine site and smelting technology in the Southern Wan [D]. Hefei: Chinese Science and Technology University. 1990: 1-10.

- [4] 陈玉云, Chase WT. 模拟“六齐”合金的金相试验研究[J]. 文物保护与考古科学, 1991, 3(2): 7-16.
CHEN Yu-yun. The imitative metallography investigating of “Six Alloys” of the bronze[J]. Sci Conser Archaeol, 1991, 3(2): 7-16.
- [5] Martha G. Quenched high-tin bronzes from Philippines[J]. Archaeomaterials, 1987, 2: 1-27.
- [6] Martha Go. High-tin bronzes gongmaking[J]. J Metal, 1988, 40(3), (4): 36-37, 62-63.
- [7] 傅宪国. 泰国早期青铜文化的发现与研究[J]. 华夏考古[J]. 1996, 4(4): 77-86.
FU Xian-guo. Discovery and study of bronze culture during early period in Thailand[J]. Huaxia Archaeol, 1996, 4(4): 77-86.
- [8] Srinicasan S. Highlights of ancient metallurgy in South India: early use of high-tin bronzes, high-carbon steel, metallic zinc, bronze smelting and solid cast images[C]. The Fourth International Conference on the Beginning of the Use on metals and Alloys (BUMA IV) Japan: The Japan Instmet, 1998: 47-52.
- [9] Irina GR. Study of the composition of Scythian and Sarmatian bronze mirrors and technologies of their manufactures[J]. Bullmetallsmus, 1991, 16: 20-31.
- [10] Ravich IG. Standards of the Tin bronze microstructure[J]. Arts Herit. 1983, 8(38), 136-143.
- [11] Matsuda T. On the quenching and tempering of brass, bronze and “aluminium bronze”[J]. J Inst Met, 1928, 39: 67-109.
- [12] 贾莹, 苏荣誉. 吴国青铜兵器的金相学研究[M]//文物科技研究第二辑. 北京: 科学出版社, 2004: 21-51.
JIA Ying, SU Rong-yu. Metallography study on the bronze weapons of the Wu State[M]. Scientific and Technological Research on Cultural Heritage, Volume 2. Beijing: Science Press, 2004: 21-51.
- [13] 孙淑云, 罗坤馨, 王克智. 中国传统响器的制作工艺[J]. 中国科技史杂志, 1991, 12(4): 145-151.
SUN Shu-yun, LUO Kun-xin, WANG Ke-zhi. Manufacturing technology of Chinese traditional percussion instruments[J]. Chinese J Hist Sci Technol, 1991, 12(4): 145-151.
- [14] 姚智辉, 孙淑云, 邹后曦, 等. 峡江地区部分青铜器的成分与金相研究[J]. 自然科学史研究, 2005, 4(2): 106-118.
YAO Zhi-hui, SUN Shu-yun, WANG Ke-zhi, et al. Studies on the bronzes excavated from the tombs in the Xiajiang River region[J]. Stud Hist Nat Sci, 2005, 4(2): 106-118.
- [15] 王金潮, 田建花, 孙淑云, 等. 江都大桥镇出土的南朝窖藏青铜器工艺研究[M]//中国文物保护技术协会. 中国文物保护技术协会第四次学术年会论文集. 北京: 科学出版社, 2007: 26-32.
WANG Jin-chao, TIAN Jian-hua, SUN Shu-yun, et al. Technology study of the bronzes from the pit storage of South Chao Dynasty in the Da Qiao Town, Jiangdu [M]//Fourth Annual Academic Symposiums Sysnoise on Chinese Relics Conservation. Beijing: Science Press, 2007: 26-32.
- [16] 杨立新. 安徽沿江地区的古代铜矿. 文物研究. 第8辑[M]. 安徽: 黄山书社, 1993: 194-203, 249.
YANG Li-xin. Ancient coppermine along the river region in the Anhui Province. Relics Study. Volume 8 [M]. Anlwi: Huang Shan Book Collegium, 1993: 94-203, 249.
- [17] 安徽省文物考古研究所. 安徽含山大城墩遗址第四次发掘报告[J]. 考古, 1989, 4(2): 103-117.
Anhui Province Institute of Relics and Archaeology. The fourth excavation report of the Dachengdun Site in the Hanshan, Anhui Province[J]. Archaeol, 1989, 4(2): 103-117.
- [18] 安徽省文物考古研究所. 安徽含山大城墩遗址发掘报告. 考古学集刊. 第6集[M]. 北京: 中国社会科学出版社, 1989: 83-99.
Anhui Province Institute of Relics and Archaeology. The excavation report of the Dachengdun Site in the Hanshan, Anhui Province. Papers on Chinese Archaeology. Volume 6 [M]. Beijing: Chinese Social Science Press, 1989: 83-99.
- [19] 黑龙江机械制造学校. 金属学与热处理[M]. 北京: 人民教育出版社, 1978: 252.
Heilongjiang Mechanical Fabrication College. Metallography and heat treatment [M]. Beijing: People Education Press, 1978: 252.

Study of bronzes excavated from Nanling county, Anhui province

JIA Ying, LIU Ping-sheng, HUANG Yun-lan

(Jilin Province of the Relics and Archaeology, Changchun 130033, China)

(Relics Administration Office in Wuhu City, Nanling 241000, China)

(Chinese Science and Technology University, Hefei 230026, China)

Abstract: Ancient mining and smelter remains in Nanling county, Anhui province show that this region is one of earliest and biggest metallurgical industry centers in the lower reaches of Yangzi river of China. The earliest Jiang-muchong site was dated to the late West Zhou dynasty.

Microstructures and compositions of various bronze samples from Nanling county and dated from late West Zhou Dynasty to Spring and Autumn and Warring States periods were investigated. Examination reveals that some vessels are copper-lead or copper-tin-lead alloys. However, those made by hot forging, followed by quenching do not con-

tain lead, but rather have a tin content that is right for the technique and good for their properties. Weapons, tools and horse and cart decorations are all copper-tin alloys, suggesting that the bronze artisans at the time had a good understanding of the relationship between an alloy's composition and its properties. The body of a "Ding" in the "Yue" style shows a martensite structure formed by hot forging followed by quenching. Similar structures were found in bronze gongs and cymbals dated to the Han Dynasty (206 B. C. – A. D. 220), bronze sword from the Xiang region dated to the mid-to-late Warring States period, and bronze vessels excavated from pit storage and dated to the Southern Dynasties. Two bronze weapons (Ge), from the Wu state, have structures that show quenching after casting, a slightly different technique. The working of these bronze structures is not accidental; in fact these bronzes show that the hot working and quenching technique was applied to high tin bronze dating back to at least the Spring and Autumn and Warring states periods and that the technique was used to improve mechanical properties of high tin bronze alloys.

Key words: Nanling county; High tin bronze alloy; Microstructure and composition of bronze; Forging and quenching

(责任编辑 谢燕)

• 科技信息 •

硝酸铵清洗法对石灰岩质文物的影响

硝酸铵是清洗石质文物表面污垢的常用方法。然而,有研究认为硝酸根离子可能会溶解大理石或石灰岩等含碳酸钙成分的石质文物中的部分钙质。针对此问题,美国史密森尼博物院博物馆保护协会的研究人员设计了一系列实验,来验证硝酸铵是否会在清洗石质文物的同时对文物本身产生伤害。

研究人员制备了8种不同pH值、不同浓度的硝酸铵溶液:pH值分别为7、8、9、10(用氢氧化铵调配);浓度分别为2%、5%(w/v)。同时,还制备了3种其它溶液以进行比较实验:pH值分别为7和10(用氢氧化钠调配)的2%(w/v)EDTA溶液;pH值为9(用氢氧化铵调配)的5%(w/v)巯基乙酸铵溶液。研究人员将大小相同的大理石样品浸泡在等体积的11种溶液中,各取2 mL进行电感耦合等离子体质谱分析(ICP-MS),并对溶于溶液中的钙含量进行计算。

实验结果表明,硝酸铵溶液对石灰岩质文物具有一定的损害作用。随着硝酸铵溶液pH值的降低(从10到9、8、7)或浓度的上升(从2%到5%),大理石样品析出的钙质趋于增多,样品表面失去光泽的现象也趋于明显。相比较而言,EDTA溶液对大理石样品的损害作用比硝酸铵溶液更强。巯基乙酸铵溶液对大理石样品的影响则是最小的,其损害相当于pH值为10的2%硝酸铵溶液。

硝酸铵对石质文物表面的土垢和污渍具有良好的清洁作用。与其它化学清洗剂相较,硝酸铵对于石质文物基质、文物保护操作人员及实验室环境的损害作用都是较低的。然而经过实验确证无疑的是,硝酸铵对石灰岩质文物的损害作用仍然值得警惕。在使用硝酸铵时应当慎之又慎,并应当开发更加安全的新型石质文物清洗产品。

黄河 参考文献《Studies in Conservation》2010 55:164-176