

# 偃师商城铜器及冶铸遗物的科技分析研究\*

张颖<sup>1</sup> 刘煜<sup>2</sup> 陈国梁<sup>2</sup> 曹慧奇<sup>2</sup> 谷飞<sup>2</sup>

1. 中国社会科学院研究生院, 北京 102488; 2. 中国社会科学院考古研究所, 北京 100101

**Abstract:** This article presents an analysis of the bronze artifacts and smelting remains unearthed from the Yanshi Shang City site, focusing on microstructure, composition, and inclusions. The results reveal that the majority of bronze wares were crafted through casting processes. However, the skilled artisans of the Yanshi Shang City site possessed proficiency in various cold and hot processing techniques, particularly demonstrating a well-developed forging process. Tools and weapons, on the other hand, were fashioned through casting or forging methods, with the selection of these methods for shaping each type of bronze artifact appearing somewhat arbitrary. A standardized processing approach for specific tool and weapon categories may not have been established. The high tin and low lead content in tools and weapons from the Yanshi Shang City site can be traced back to alloy technology from the Erlitou period, which was further refined and developed. Additionally, evidence suggests that the Yanshi Shang City site engaged in copper melting activities, possibly indicating local production.

**Keywords:** Yanshi Shang City site, Bronze artifact, Smelting and casting remain, Casting technology

**摘要:** 本文以偃师商城出土铜器及冶铸遗物作为主要研究对象,从金相组织、合金成分分析两个方面,探讨了偃师商城遗址铜器合金配比情况、制作技术特点以及矿料来源等相关问题。金相组织分析显示这些铜器仍然以铸造成形为主,但工匠已经掌握了多种冷热加工技术,锻造样品组织均匀,此时已有较成熟的锻造工艺。容器都是铸造成形的,但工具及兵器制作选择并没有显示出规律性,铸、锻皆有,可能尚未形成对某一类产品的固定加工模式。合金技术分析显示偃师商城遗址继承了二里头时期工具兵器重锡的配比技术,且得到进一步的发展与改善。冶铸遗物分析显示偃师商城遗址存在铸铜行为,小件铜器在本地制作的可能性较高。

**关键词:** 偃师商城; 铜器; 冶铸遗物; 铸铜技术

早中商时期是铜器铸造发展过程中的重要时期。目前发现的铜器及冶铸遗存相关材料较为丰富,但其研究与讨论还有待进一步的充实。偃师商城是早商时期的重要遗址,本文对偃师商城遗

址出土的34件铜器及8件铸铜相关遗物进行了金相组织观察和成分分析,以研究偃师商城铜器的合金配比和制作工艺,深化对早商时期制铜工艺与产业的认识。

\*本文是科技部国家重点研发计划资助课题“公元前1500年至公元前1000年中华文明早期发展关键阶段核心聚落综合研究·商代都邑的资源与技术”(课题编号:2022YFF0903604)的阶段性成果。

样品采用徕卡EM ACE200的低真空镀膜仪进行喷碳处理,后采用TESCAN VEGA 3 XMU型号扫描电镜及BRUKER XFlash 6160型号能谱仪进行拍照及成分测定。

## 一 样品的分析方法

通过对部分铜器断茬或边缘处切割取样,进行金相组织和合金成分的分析,讨论其合金成分配比与制作工艺。样品沿截面用树脂冷镶制样,后用砂纸按粒度从粗到细进行打磨,再进行抛光处理,用三氯化铁盐酸酒精溶液浸蚀至达到适合金相观察的程度为止。金相显微镜为ZEISS Imager M2m型号。金相观察后,重新磨样抛光,

## 二 样品的检验结果

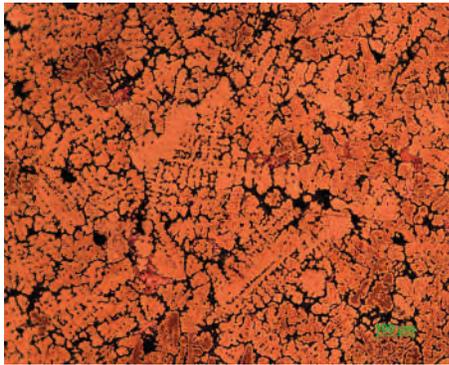
### (一) 金相观察

偃师商城铜器样品共有34件,本次金相观察仅有29有效样品(表一),另有5件样品由于锈

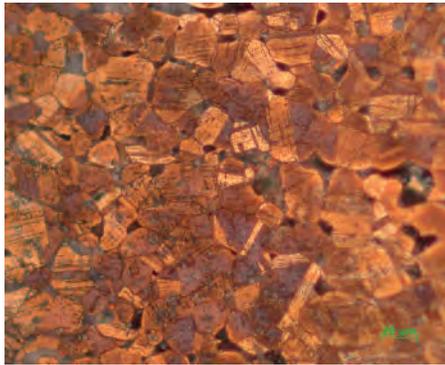
表一 金相组织观察结果

样品编号	器物名	器物号	分期	金相组织观察结果	制作工艺
YS001	残铜器	1984YSVII T5H3:07	4段	$\alpha$ 固溶体树枝晶粗大,硫化物夹杂呈颗粒状与( $\alpha + \delta$ )共析体组织一起分布,形态较小,部分已锈蚀呈黑色。	铸造
YS003	铜器	1984YSJ1D4T6H25:01	6段	$\alpha$ 固溶体树枝晶,偏析明显, ( $\alpha + \delta$ ) 共析体组织数量较多分布于枝晶间隙,多数锈蚀呈黑色,较多红色自由铜。	铸造
YS004	铜片	1984YSJ1D4T2H4:02	5段	锈蚀严重,树枝晶形态部分可见。	铸造
YS005	铜簪	1984YSJ1D4T24H42:03	6段	$\alpha$ 固溶体树枝晶较细密, ( $\alpha + \delta$ ) 共析体组织数量较多分布于枝晶间隙,多数锈蚀呈黑色,较多红色自由铜。	铸造
YS006	铜片	1984YSJ1D4T1④:01	6段	$\alpha$ 固溶体树枝晶偏析, ( $\alpha + \delta$ ) 共析体组织分布于枝晶间隙,高倍电镜下可见大量铅颗粒夹杂。	铸造
YS010	铜饰件	2000YSJ1T0319H128①:06	6段	$\alpha$ 固溶体树枝晶较细密, ( $\alpha + \delta$ ) 共析体组织数量较多分布于枝晶间隙,多数锈蚀呈黑色,较多小块红色自由铜。	铸造
YS012	铜片	2000YSJ1D11南院⑩:01	2段	$\alpha$ 固溶体树枝晶偏析,晶间分布( $\alpha + \delta$ )共析体组织较多,外侧有一层自由铜沉积层。	铸造
YS017	铜簪	1997YSVII T0600-0601	不明	$\alpha$ 固溶体树枝晶,该样品为纯铜,加入少量锡导致偏析明显,有硫化物夹杂,含微量Ag、S。	铸造
YS021	铜片	1983YSVII T3③:01	5段	$\alpha$ 固溶体树枝晶,偏析明显,晶间分布( $\alpha + \delta$ )共析体,有少量自由铜沉淀,有大量硫化物及细小铅粒夹杂。有少量铸造孔洞。靠近边缘部分晶内存在滑移带,但晶粒未见变形,可能为使用痕迹。	铸造
YS022	铜片	1985YSVII T19②B:01	不明	锈蚀严重, ( $\alpha + \delta$ ) 共析体已被锈蚀,可见 $\alpha$ 晶粒间界明显锈蚀,树枝晶形态部分可见。有少量细小硫化物夹杂。	铸造
YS023	铜器残片	1996YSJ1D2H4:07	6段	锈蚀严重, ( $\alpha + \delta$ ) 共析体已被锈蚀,可见 $\alpha$ 晶粒树枝晶形态。	铸造
YS025	铜簪	1983YSVII T2③:03	6段	$\alpha$ 固溶体树枝晶细长,偏析明显,其间分布细小( $\alpha + \delta$ )共析体组织,冷却速度应较快。	铸造
YS026	铜簪	2000YSJ1T0322⑥:01	4段	锈蚀严重,依稀可见枝晶组织。	铸造
YS028	铜簪	2000YSJ1T0416H225②:02	6段	可见 $\alpha$ 固溶体树枝晶较细密,枝晶偏析,分布有自由铜颗粒及细小硫化物。	铸造
YS029	铜簪	1986YSVII T23⑨B:06	1段	锈蚀严重,仍可见细长 $\alpha$ 固溶体树枝晶, ( $\alpha + \delta$ ) 共析体已被锈蚀,有少量铸造孔洞,外侧富集一段片状自由铜。	铸造
YS033	铜簪	2000YSJ1T0219H184:014	5段	锈蚀严重,仍可见细长 $\alpha$ 固溶体树枝晶, ( $\alpha + \delta$ ) 共析体已被锈蚀。	铸造
YS034	铜件	2000YSJ1D11南院H126:01	不明	锈蚀略严重,仍可见细长 $\alpha$ 固溶体树枝晶,偏析明显, ( $\alpha + \delta$ ) 共析体已被锈蚀。	铸造
YS036	铜锥	1984YSVII T7H8①:01	4段	锈蚀较严重, $\alpha$ 固溶体呈树枝晶,偏析明显,枝晶细长,可能冷却速度较快,有细小铸造孔洞。	铸造
YS008	铜渣(残铜块)	2000YSJ1D11②:01	2段	锈蚀严重,可见铜锡 $\alpha$ 晶粒较大,晶界明显,枝晶偏析消失。	铸后加热
YS011	铜器	1985YSJ1D5④B:02	5段	铜 $\alpha$ 固溶大晶粒,左上角部分晶内偏析消失,右侧晶内存在偏析。有细小铅粒及硫化物分布,其锈层外边缘富集一层薄铅。	轻微铸后受热
YS013	铜器	1984YSJ1D4T5H16:01	6段	$\alpha$ 固溶体大颗粒,枝晶偏析有残存,有细小铅粒和硫化物夹杂分布。	铸后受热

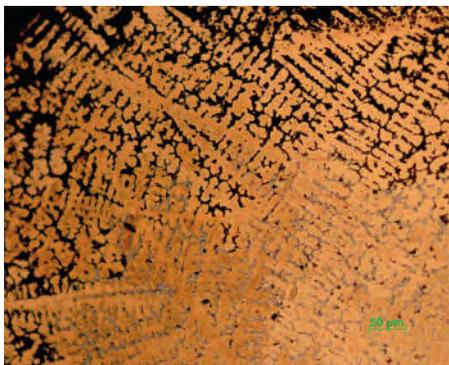
样品编号	器物名	器物号	分期	金相组织观察结果	制作工艺
YS014	铜器	1984YSJ1D4T3⑤:02	6段	$\alpha$ 固溶体大颗粒, 枝晶偏析消失, 有较多细小硫化物夹杂分布, 有部分铸造孔洞和铅粒掉落留下孔洞。	铸后受热
YS015	铜镞	1984YSJ1D4T3④:02	6段	$\alpha$ 固溶体大颗粒, 枝晶偏析消失, 有大颗铅粒和细小硫化物夹杂分布, 有部分铸造孔洞和铅粒掉落留下孔洞。	铸后受热
YS030	铜簪	2001YSJ1T56H613:08	4段	$\alpha$ 固溶体大晶粒状, 铸造枝晶偏析消失, 成分均匀化, 晶间存在锈蚀, 有小铅颗粒分布, 个别晶内存在滑移带。	铸后受热
YS024	铜簪	2000YSJ1D11南院②:04	4段	铸造铜锡 $\alpha$ 固溶体树枝晶, 偏析不明显, 样品应有铸后受热现象, 有细小硫化物分布, 部分晶内存在滑移带及变形, 可能为冷加工或受外力所致。有细小铸造孔洞。	铸后受热、冷加工
YS018	铜丝	1984YSVII T8⑧:01	4段	$\alpha$ 固溶体树枝晶, 偏析明显, 可见较多滑移带, 枝晶组织部分可见变形。	铸造、冷加工
YS009	铜片	1984YSJ1D4T5H24:01	6段	铸造枝晶偏析不明显, 有大量细小铅粒、少量硫化物及自由铜沉积, 一侧为热锻组织, 可见 $\alpha$ 固溶体再结晶晶粒及孪晶, 多数晶内存在滑移带, 应是使用造成。	局部热锻
YS027	铜簪	2000YSJ1T0321⑦:04	4段	可见 $\alpha$ 固溶体再结晶晶粒和孪晶, 部分晶内存在滑移带。	热锻
YS035	铜锥	1985YSVII T21⑥A:029	4段	可见 $\alpha$ 固溶体再结晶晶粒和孪晶, 部分晶内存在滑移带。边缘有部分片状铅富集, 电镜下可见细小铅粒。	热锻



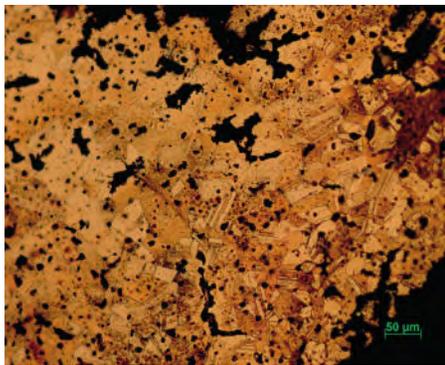
图一 YS003 铜器金相组织



图三 YS027 铜簪金相组织



图二 YS025 铜镞金相组织



图四 YS009 铜镞金相组织

YS008 的时代较早, 为偃师商城 2 段出土的残铜块, 因其器形不明, 不排除是因使用造成的铸后受热现象。其中偃师商城 4 段时期的 YS024 铜簪除铸后受热外还存在冷加工痕迹。另一件 4 段时期的铸造组织样品 YS018 铜丝也可见冷加工痕迹, 但这种冷加工痕迹也可能是使用或发掘过程中受外力造成。

3 件热锻组织样品分别为 YS009 铜片、YS027 铜簪、YS035 铜

锥。偃师商城 4 段时期的 YS027 铜簪、YS035 铜锥这两件铜器锻造组织均匀, 说明锻造技术较为成熟。其中偃师商城 6 段时期的 YS009 铜片是一件仅 1~2 毫米厚的铜片, 芯部为铸后受热组织, 边缘经热锻处理而出现孪晶。

偃师商城的铜簪样品中既有热锻加工也有铸造和铸后加热的工艺。铜锥也有热锻和铸造两种

蚀较严重 (YS002、YS007、YS016、YS031、YS032), 已不见金属残留。这 29 件铜器样品中有 26 件为铸造铜器, 其余 3 件经过热锻。  
铸造铜器中共有 18 个样品未经冷、热加工。分别为 9 件残铜器或铜片, 其中 1 件铜锥, 3 件铜簪, 4 件铜镞, 1 件铜饰件。7 件样品有铸后受热现象, 分别为 3 件残铜器, 2 件铜簪和 1 件铜镞。

铸后加热的工艺。铜锥也有热锻和铸造两种

工艺。结合上文铸后受热样品分析,可见偃师商城4段时期已掌握一定的冷热加工技术,但尚未形成对某一类产品的固定加工模式,至偃师商城6段时期已经能熟练地将各种工艺结合使用。

## (二) 显微分析

### 1. $\alpha$ 固溶体树枝晶

金相观察可见部分样品 $\alpha$ 固溶体树枝晶较为细密,这些样品普遍锡含量较高,且多为铜镞、铜簪、铜锥等小件工具与兵器,也有不辨器形的铜片等。较细密的树枝晶是由于其器形较小,冷凝速度较快,以及锡含量偏高等原因共同造成。

### 2. 铅粒

除YS015可见较大铅粒外,多数样品仅可见细小弥散状铅颗粒(YS006、YS009、YS011、YS013、YS021、YS030、YS035)或不见铅颗粒。可能与样品金属保存状况不好有关,铅易被腐蚀,可能已被腐蚀不见。YS011与YS035皆可见锈层外边缘富集一层薄薄的铅层。其中YS006、YS015、YS030、YS035铅含量在12%以上,其余样品的铅含量均偏低。铜器中铅颗粒细小且均匀分布。铅的分布状态与铅含量、浇铸方式和冷却速度均有关。

### 3. 自由铜

观察可见自由铜的样品有YS001、YS003、YS005、YS009、YS010、YS012、YS021、YS028和YS029,且YS012和YS029外侧富集一段片状自由铜。以上样品均为不辨器形的铜残片和铜簪。自由铜的出现,需要漫长的腐蚀过程,且含锡量较高使组织中出现 $\delta$ 相, $\delta$ 相被腐蚀后才可产生<sup>[1]</sup>。以上样品的锡含量均在8%以上,满足自由铜形成的条件。虽然有学者认为环境的周期性变化与木质分解并与青铜合金相互作用也可能导致铜的析出,导致木柄兵器可能更易产生自由铜<sup>[2]</sup>,但本次实验中的几件铜镞均未发现明显的自由铜析出,与该观点并不能相互印证。

### 4. 硫化物及夹杂物

样品中的夹杂物基本为少量的硫化亚铜。(表二)二里头遗址的二里岗时期铜器也是这种单一硫化亚铜夹杂的情况,而较早的二里头时期

铜器则存在硫化亚铜与铜铁硫化物两种,这与矿料的差别和冶炼水平的提高均有关系<sup>[3]</sup>。

## (三) 成分分析

本次实验的34个样品中,共26个样品的合金元素成分总量在90%以上,由于样品锈蚀较重,8个样品的合金元素成分总量在90%以下。为了数据讨论的准确性,结合金相显微分析所见样品锈蚀程度,后文仅就质量较好的26个样品数据作讨论,具体数据详见表二。

按青铜文物合金成分研究惯例,以某元素含量百分比是否超过2%,作为其是否属于合金元素的标准。

综合表二成分数据结果,偃师商城铜器以锡铅青铜为主导,有20件铜锡铅三元合金,占总数的77%。除1件铜锥、2件铜镞和4件铜簪外,其他均为残铜器。成分区间为铜含量在72.55%~91.14%之间,锡含量在3.34%~18.89%之间,铅含量在2.16%~13.37%之间。这20件样品平均成分为铜含量82.17%,锡含量10.47%,铅含量5.48%。锡青铜其次,4件铜锡二元合金,占比为总数的15%。铜锡二元合金中,主要器形为铜簪和不明器形的铜残片,锡含量皆在9.45%~17.6%之间。平均化学组成为铜含量80.48%,锡含量15.13%,铅含量0.5%。仅1件铅青铜,为YS026的铜镞,铅含量43.98%,铜含量50.09%。该样品锈蚀较严重,这反映的很可能并不是基体的合金成分,而是锈蚀后的表面成分。另有1件红铜和1件类红铜,部分铜器含有砷、银、铁等微量元素。

观察样品的分期,并没有表现出明显的时代特征,这与大部分铜器样品器形不明有关。但观察样品中数量较多的铜簪,偃师商城4段有3件铜簪样品,其平均锡含量为9.2%,平均铅含量为4.6%。偃师商城6段有2件铜簪样品,其平均锡含量为14.36%,平均铅含量1.37%。可以看出同时段的铜簪在合金配比上表现出较强的一致性,不同时间段的铜簪差异性也较为明显,单从铜簪这类器物上,可见其在偃师商城4段与6段时期锡含量增加,铅含量减少,呈现出明显的合金配比技术进步。

表二 铜器成分分析结果表及附图

器物及编号	样品号	区域	Cu	Sn	Pb	Cl	O	S	其他	合金类型及夹杂物
残铜器 1984YSⅤT5H3:07	YS001	1-10	79.2	1.7	4.8			14.3		Cu <sub>2</sub> S 夹杂 Cu-Sn-Pb
		平均	84.6	11.82	2.49	0.27	0.82			
铜器 1992YSⅣH105:7	YS002	2-10	66.7		0.3	33				纯铜颗粒 铅粒 Cu-Sn-Pb
		2-17	1.7		85	12	1.3			
		平均	72.60	14.59	6.15	2.73	3.93			
铜器 1984YSJ1D4T6H25:01	YS003	3-20	82.5	4.8	3.1			9.6		Cu <sub>2</sub> S 夹杂 Cu-Sn
		平均	82.16	15.27	1.43	0.11	1.00			
铜片 1984YSJ1D4T2H4:02	YS004	4-7	0.6		88.8		10.6			铅粒 Cu-Sn-Pb
		平均	78.16	6.34	9.93	1.13	4.44			
铜簪 1984YSJ1D4T24H42:03	YS005	5-3	99.1	0.1		0.7				纯铜颗粒 Cu-Sn
		平均	80.34	17.60	0.33	0.14	1.59			
铜片 1984YSJ1D4T1④:01	YS006	6-10	0.6		80.9	15.6	2.8			铅粒 Cu-Sn-Pb
		平均	81.38	3.34	13.23	1.10	0.95			
铜器 1985YSⅦT20H40:01	YS007	平均	67.6	5.9	2.4	20	3.1	0.1		Cu-Sn-Pb 该样品锈蚀严重
残铜块 2000YSJ1D11②:01	YS008	平均	81.82	9.45	0.38	2.14	6.21			Cu-Sn
铜片 1984YSJ1D4T5H24:01	YS009	9-22			80.4	18.5	1.1			铅粒 纯铜颗粒 Cu-Sn-Pb
		9-24	97.2	0.1	1.9	0.8				
		平均	81.71	14.39	3.48	0.20	0.22			
铜饰件 2000YSJ1T0319H128①:06	YS010	10-2	8.8	39.5	27.8	11.6	12.3			铅粒 Cu-Sn-Pb
		10-3	2.5		70.5	24.2	2.8			
		平均	72.55	18.89	6.11	0.61	1.85			
铜器 1985YSJ1D5④B:02	YS011	11-28			90.6		9.4			边缘铅富集 Cu-Sn-Pb
		平均	91.14	5.13	2.72	0.34	0.67			
铜片 2000YSJ1D11 南院⑩:01	YS012	12-16	98.8			1.2				边缘铜富集 Cu-Sn-Pb
		平均	77.78	17.96	2.42	0.32	1.52			
铜器 1984YSJ1D4T5H16:01	YS013	13-14	1.2		72.6	25.4	0.8			铅粒 Cu-Sn-Pb
		平均	87.94	6.61	4.84	0.39	0.22			
铜器 1984YSJ1D4T3⑤:02	YS014	14-35			81	19				铅粒 Cu-Sn-Pb
		平均	89.43	6.31	4.26					
铜簪 1984YSJ1D4T3④:02	YS015	15-25	0.6		88.9	7.3	3.2			铅粒 Cu <sub>2</sub> S 夹杂 Cu-Sn-Pb
		15-27	77.3	2.4	4.9		15.4			
		平均	81.09	3.95	13.37		1.59			
铜片 2000YSJ1D2H103:044	YS016	平均	60.2	12.33	5.1	2	20.35			Cu-Sn-Pb 该样品锈蚀严重
铜簪 1997YSⅦT0600-0601	YS017	17-2	30.6	1.8	48.3	15.8	1.9		Ag1.6	少量 Ag Cu <sub>2</sub> S 夹杂 Cu
		17-7	78.5	0.4	6			15		
		平均	96.99	1.62	1.10	0.05	0.24			
铜丝 1984YSⅦT8⑧:01	YS018	18-6	66.9	1.4	23.1				As2.1	少量 As Cu-Sn-Pb
		平均	94.51	2.56	2.63	0.07	0.23			
铜片 1983YSⅦT3③:01	YS021	21-11	75	0.4	9.4			14	Ag1.3	少量 Ag Cu <sub>2</sub> S 夹杂 Cu-Sn-Pb
		平均	79.11	14.52	5.5	0.18	0.69			
铜片 1985YSⅦT19②B:01	YS022	22-6	0.5		76.5	21	2			铅粒 Cu-Sn-Pb 该样品锈蚀严重
		平均	79.97	5.74	3.68	4.48	6.13			
铜器残片 1996YSJ1D2H4:07	YS023	平均	80.23	13.38	5.6	0.42	0.56			Cu-Sn-Pb
铜簪 2000YSJ1D11 南院②:04	YS024	24-11	2.7	1.6	69	24.8	1.9			铅粒 纯铜颗粒 Cu-Sn-Pb
		24-12	66.1	0.1	1.5	32.3				
		平均	81.12	9.76	6.42	1.6	1.1			

器物及编号	样品号	区域	Cu	Sn	Pb	Cl	O	S	其他	合金类型及夹杂物
铜嵌 1983YSⅦT2③:03	YS025	平均	75.34	18.88	3.43	0.2	2.15			Cu-Sn-Pb
铜嵌 2000YSJ1T0322⑥:01	YS026	26-2			95.8		4.2			铅粒
		平均	50.09	0.48	43.98	0.98	4.47			Cu-Pb
铜簪 2000YSJ1T0321⑦:04	YS027	27-24		0.3	73.4	26.2				铅粒
		平均	83.45	9.44	5.21	1.13	0.77			Cu-Sn-Pb
铜簪 2000YSJ1T0416H225②:02	YS028	平均	85.36	11.12	2.4	0.33	0.8			Cu-Sn-Pb
铜簪 1986YSⅦT23⑨B:06	YS029	平均	50.41	26.68	3.72	10.15	9.04			Cu-Sn-Pb 该样品锈蚀严重
铜簪 2001YSJ1T56H613:08	YS030	30-3	41.9	17.8	6.5	5.8	9.3		As1.5	少量 Ag 铜富集 Cu <sub>2</sub> S 夹杂 Cu-Sn-Pb
		30-5	83.6			13.9	2.4			
		30-9	74.8	0.3	5.7	1.4	1.3	13.7		
		平均	86.52	8.39	2.16	0.47	2.24			
铜簪 2000YSJ1T0206H410井⑤:041	YS031	平均	46.17	4.66	8.21	15.12	17.31			Cu-Sn-Pb 该样品锈蚀严重
铜器残片 2000YSJ1D11 南院⑨:01	YS032	平均	62.43	22.24	1.78	1.38	12.17			Cu-Sn 该样品锈蚀严重
铜嵌 2000YSJ1T0219H184:014	YS033	平均	56.15	23.04	6.49	3.65	10.67			Cu-Sn-Pb 该样品锈蚀严重
铜件 2000YSJ1D11 南院 H126:01	YS034	平均	77.73	15.72	0.00	1.35	5.19			Cu-Sn 该样品锈蚀严重
铜锥 1985YSⅦT21⑥A:029	YS035	25-28	84.9			2.7	12.4			边缘铜富集
		平均	79.38	12.04	7.17	0.57	0.84			Cu-Sn-Pb
铜锥 1984YSⅦT7H8①:01	YS036	36-33	83.4			14.3	2.2			边缘铜富集
		平均	65.27	18.26	5.45	3.34	7.69			Cu-Sn-Pb

注: YS008 和 YS014 标签为铜渣, 经观测为残铜块。

#### (四) 铸铜相关遗物分析

偃师商城遗址出土的铸铜相关遗物较少, 此次共分析 8 个铜渣样品, 我们用电镜能谱对偃师商城遗址这 8 个铜渣样品的成分和物相进行分析并确定其性质, 样品出土单位及肉眼观察情况见表三。下文为其中 4 件较典型样品的详细情况。

##### 1. YS037

基体为铜铅合金, 铅平均成分 2.4% 左右, 有大量铜氧化物, 铜、铝硅酸盐及少量含铅相, 为铅青铜熔化渣。黑色块 (YS037-3) 为硅酸盐, 灰色基体 (YS037-1) 为铜氧化物, 浅灰区域 (YS037-4) 为铜氯化物, 白亮区域 (YS037-2) 为含铅相。(图九)

##### 2. YS038

基体为铜锡合金, 平均成分为 Cu 93.66%、Sn 4.3%、Pb 1.3%, 从外表看是不规则铜渣形态, 但合金化程度很高, 除铜锡铅主元素与少量氧化物外, 无其他杂质,  $\alpha$  固溶体大颗粒, 局部有共析体形状残留。该样品应该是锈蚀的锡青铜, 并非铜渣。(图一〇)

##### 3. YS040

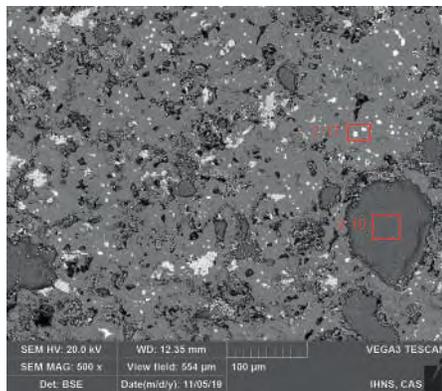
基体为铜锡合金, 平均成分为 Cu 43.1%、Sn 26.0% 左右, 灰色基体内有大量铜氧化物及氯化物 (YS040-2), 边缘少量铜硅酸盐 (YS040-1), 见细长  $\alpha$  固溶体树枝晶, 偏析明显, 该样品与 YS038 样品相似, 可能并非铜渣, 而是锈蚀的锡青铜。(图一一)

##### 4. YS043

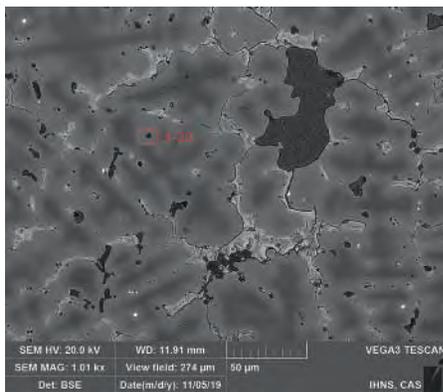
有渣层与炉壁耐火材料交错分层的现象, 有一定程度的玻璃化, 可见两层铜渣和耐火材料, 层 1 为耐火材料层, 硅酸盐基体含 Al、Mg、Na、K、Fe、Ca。层 1 有许多不规则条状的大孔隙 (YS043-1), 或许是曾夹杂某种植物屑料后遗留的孔洞痕迹, 层 3 同为耐火材料层, 硅酸盐基体所含元素基本相同, 但相较于层 1 更致密, 含 20% 的 Cu, 且含 Ca、Al 更高, 且有少量 Pb、Sn 存在。层 2 为渣层, 应为纯铜溶液, 主要成分为铜和铜的氧化物 (YS043-5) 以及少量硫化物和氯化物, 以及微量的 Si、Ag、Ca。层 4 含有 9.5% 的 Sn, 应为锡青铜溶液, 还有部分铜氧化物以及氯化



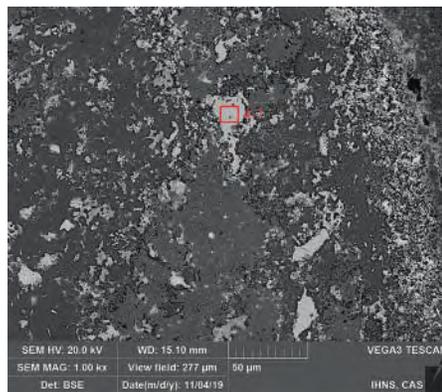
图五 YS001 背散射电子像 (10-硫化亚铜夹杂)



图六 YS002 背散射电子像 (10-纯铜颗粒, 17-铅粒)



图七 YS003 背散射电子像 (20-硫化亚铜夹杂)



图八 YS004 背散射电子像 (7-铅粒)

表三 偃师商城冶铸遗物取样表

样品名称	编号	样品编号	分期	备注
铜渣	96YS II 北城墙槽内	YS037	2段	边长均不超过1厘米的不规则铜渣。
铜渣	1984YSJ1D4T1H29:017	YS038	6段	小块不规则两片状铜渣。
铜残片	1984YSVII T15③B:03	YS039	4段	原样品为一袋铜残片、残渣。0.5×0.5厘米两小片。锈蚀严重,酥松。
铜渣	96YS II T11H8 城墙内侧	YS040	2段	不规则1.5×1厘米三角形。锈蚀严重,酥松开裂。
铜渣	98YSVII T0600-0601 院①	YS041	5段	表面被土覆盖,露出截面为淡绿色,细闪,细条晶体状,约1.5×1厘米两小块。
铜渣	97J1D2T0511H51	YS042	不明	为0.5×1厘米小片状,酥松,可见细闪
坩埚残片	2001YSJ1T51DG③	YS043	不明	约3×3厘米。分层明显且铜层保存较多。
铜渣	97J1D2T0511 现代土沟底	YS044	不明	表面被土覆盖,一粒小渣。

注: YS041 经检测为某种矿物, 后文不予讨论。

物和硫化物, 含微量的Ca、Si、Fe。(图一二)

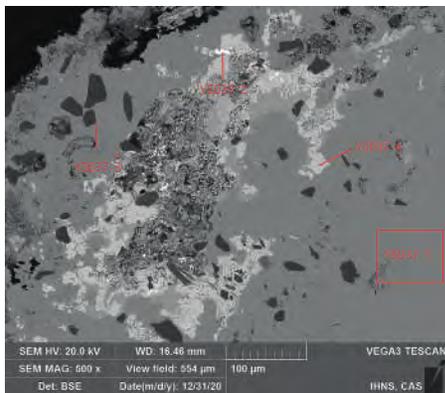
本节所观察的8件偃师商城出土铜渣样品, 经检测YS038、YS039、YS040、YS042、YS044这5件样品所观察到的晶粒都很细小, 并没有看到结晶较好的晶体, 可能由于这些铜氧化物都是在埋藏过程中形成的, 并非高温氧化下形成。由此, 本文判断这5件样品并非熔炼渣。但其中的YS038、YS040样品的形状极其不规则, YS038样

品的出土单位中出土了大量渣状的同类遗物, 看其形貌很难将其解释为铜器残片。YS040形状同样不规则, 出土地点位于偃师商城大城东北隅城墙内侧, 该地点还发现了红烧土面、红烧土坑、木炭和陶范等铸铜相关遗存<sup>[4]</sup>。综合这些情况, 笔者推测这些样品大概率为铸后处理所打掉的溢铜, 或是浇铸完成后剩余的铜液, 即YS038与YS040样品虽然不是熔炼渣, 但也同样是铸铜行为的产物, 也可称为铜渣。

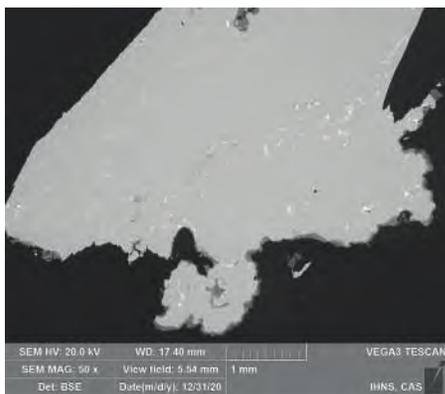
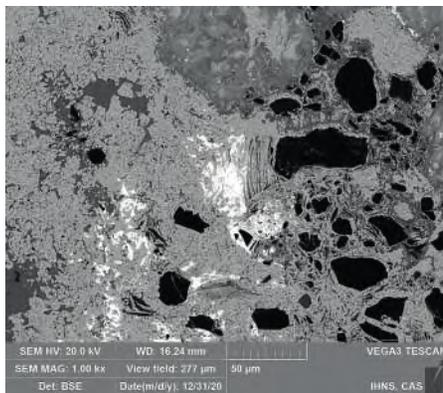
YS043样品性质明确, 为一件熔铜过程中产生的炉渣, 且该炉渣曾经历过两次熔铜行为, 第一次为纯铜溶液, 后经涂抹一层耐火材料, 又进行了第二次锡青铜液的熔融, 由于熔融温度较高, 导致中间的耐火材料层含铜较高, 且有一定程度的玻璃化。YS037样品晶粒较大, 结晶较好, 与其他非铜渣样品有明显区别, 其出土地点同样为偃师商城

大城东北隅城墙内侧, 推测其为熔铜合金过程中形成的铜渣, 可能为浮渣或溅铜。

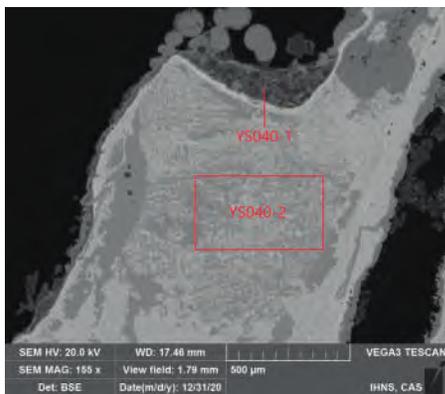
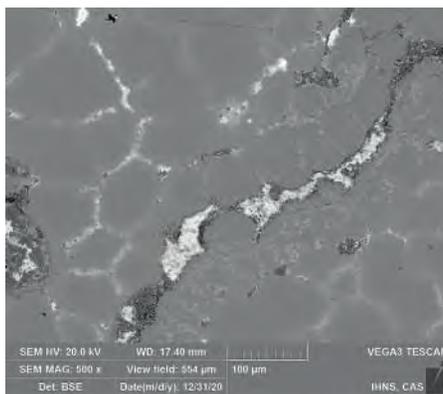
这两件样品均存在铜氧化物, 如YS037以铜的氧化物为基体, YS043中存在大颗粒的纯铜及铜氧化物颗粒。这些铜氧化物是铜渣凝固前暴露在氧化条件形成。一般情况下, 铜渣中的铅锡比铜先行氧化, 锡青铜溶液中还会存在二氧化锡晶石, 铜渣中的二氧化锡晶体多聚集在一起, 与铜



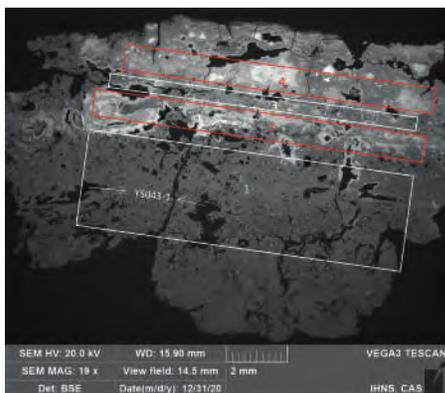
图九 YS037扫描电镜背散射电子像



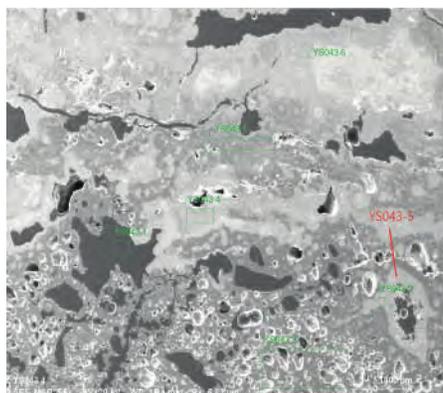
图一〇 YS038扫描电镜背散射电子像



图一一 YS040扫描电镜背散射电子像



图一二 YS043扫描电镜背散射电子像



颗粒或铜氧化物并存，其形态多为长条状、针状、菱形等形态<sup>[5]</sup>。梁宏刚在对二里头冶铸遗物的研究中提及，二氧化锡晶石形成有两种可能，一是直接在合金化过程中加入锡石，这是熔炼技术初始阶段的特征。二是在铜液溶化后浇铸前，铜流动性不好，还原状态不佳，加入的锡被氧化形成结晶<sup>[6]</sup>。偃师商城的铜渣样品未见明显的二氧化锡晶石，可能是由于熔融温度较高，技术水平较好。

### 三 分析与讨论

#### (一) 偃师商城与二里头遗址铜器合金配比的比较

搜集已有文献中有关二里头遗址铜器的合金配比数据，共45件铜器数据。(表四)

图一三、图一四是根据表四二里头遗址铜器的合金配比数据所绘两个遗址铜器的比较结果。由图一三可见，偃师商城数据的铅含量相对较稳定，大量集中在7%以内。锡含量则浮动较大，在20%以内分布。二里头遗址大量数据集中在右下角，是高铜低铅低锡区域。这也是因为二里头遗址45件铜器数据中，有9件红铜器，3件

表四 二里头遗址铜器合金配比

分期	器物及编号	检测方法	Cu	Sn	Pb	As	合金类型	数据来源	
二里头二期	铜器残件2003V G38②:24	SEM-EDS	98.8			1.2	Cu	《二里头》，2014 <sup>[7]</sup>	
	刀	ICP	72.5	8.8	12.1		Cu-Sn-Pb	赵春燕，2006 <sup>[8]</sup>	
	残铜件	ICP	94.9	0.4	0.8		Cu		
	铜条	ICP	86.3	0.3	0.1	3.5	Cu-As		
	二里头三期	残片	ICP	90.7	7.4	1.3		Cu-Sn	金正耀，2000 <sup>[9]</sup>
		熔铜块	ICP	96.3	2	0.2		Cu-Sn	
		筭	ICP	97.5	0.2	0.6		Cu	
锥		ICP	94	0.3		4	Cu-As		
熔铜块		ICP	94.3	1.5	1.2		Cu		
环首刀		ICP	82.3	15.4	1.3		Cu-Sn		
铜条1963YLVIT11③:4		湿法	82.7	17.0	0.6		Cu-Sn	李敏生，1984 <sup>[10]</sup>	
二里头四期	凿	ICP	81.3	9.6	0.2		Cu-Sn	赵春燕，2006	
	爵	ICP	78.8	2.2	3.9		Cu-Sn-Pb		
	残铜片	ICP	95.1	1.4	0.4		Cu		
	爵足	ICP	92	2.2	0.3	1.1	Cu-Sn		
	锥	ICP	90.5	1.9	2		Cu-Pb		
	刀	ICP	83	0.1	6.4	1	Cu-Pb		
	刀	ICP	84	7.5	4.1		Cu-Sn-Pb		
	刀	ICP	96.4	0.2	0.1		Cu		
	铜刀(刃部)2004VT85④C:3	SEM-EDS	74.3	8.9	15.1		Cu-Sn-Pb		《二里头》，2014
铜器残件2000ⅢH24:8	SEM-EDS	92.7	4.5			Cu-Sn			
铜戈2003VT34④B:3	SEM-EDS	68.2	5.6	21.8		Cu-Sn-Pb			
铜锥2000ⅢT1⑦:14	SEM-EDS	100				Cu			
铜镞2002VH147:12	SEM-EDS	96	2.7			Cu-Sn			
铜刀2004VH305:1	SEM-EDS	81.9	15.6			Cu-Sn			
铜簪2000ⅢH24:14	SEM-EDS	85	5.2	7.6		Cu-Sn-Pb			
铜片2002VH131:2	SEM-EDS	70.8	12.7	14.6		Cu-Sn-Pb			
铜器残件2006VT117剖④B:2	SEM-EDS	48.6	2.3	47.8		Cu-Sn-Pb			
二里头四期	铜器残件2002VH87:7	SEM-EDS	95.1			3.2	Cu-As	《二里头》，2014	
	铜器残件2002VT27④A:2	SEM-EDS	81	9.8	2.4	4.3	Cu-Sn-Pb-As		
	铜块2003VH232:12	SEM-EDS	96.6	3.4			Cu-Sn		
	残片	ICP	96		1.5		Cu	金正耀，2000	
	锥	ICP	96.6	1.6	1.4		Cu		
	残片	ICP	86.3	4.1	1.6		Cu-Sn		
	圈	ICP	67.2	9.4	20.7	1.8	Cu-Sn-Pb		
	罍	ICP	64	6.6	26.7		Cu-Sn-Pb		
	盃	ICP	62.8	13.9	22.3		Cu-Sn-Pb		
	罍	ICP	90	5	4.6		Cu-Sn-Pb		
	铜钺2000YLⅢC:1	SEM-EDS	93.3	5.7			Cu-Sn	许宏，陈国梁2002 <sup>[11]</sup>	
	铜刀1963YLVIT24④B:135	湿法	88.0	4.3	4.8		Cu-Sn-Pb	李敏生，1984	
	铜锭	ICP	81	4.0	3.4		Cu-Sn-Pb	赵春燕，2006	
	铜盃	ICP	77.2	6.6	8.7		Cu-Sn-Pb		
	戈	ICP	78.9	2.3	5.9		Cu-Sn-Pb		
镞	ICP	72.3	4.7			Cu-Sn			
铜片	ICP	74.7	9.1	1.9		Cu-Sn			

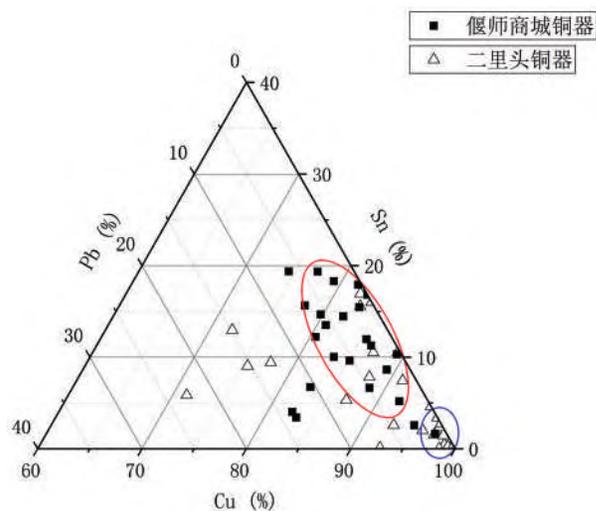
含砷约3~4%的砷铜器，这12件铜器数据和部分低铅低锡的青铜一起包含在这个区域内。若仅看三元合金的数据，二里头遗址则相对散乱，很难找到规律。偃师商城集中在铅含量稳定的一个区

域。由图一四可见，偃师商城铜器整体锡含量和均值皆高于二里头遗址，锡的配比也较二里头遗址更为稳定。

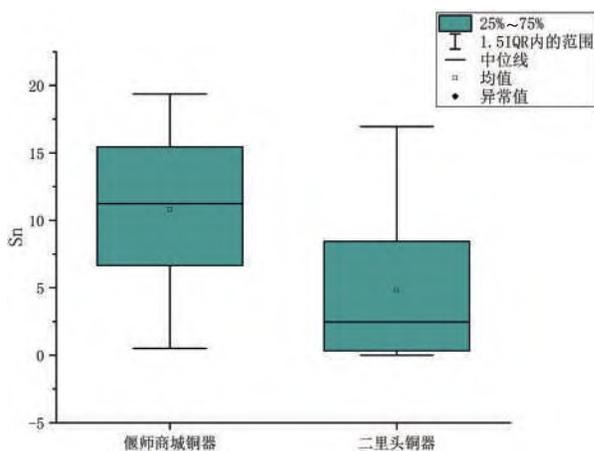
前人所做二里头遗址铜器的检测工作多为工具兵器 and 不明器形的残铜块与少量容器，这与本文所检测偃师商城铜器的种类相近。在上文比较中可以得出以下结论，偃师商城铜器相较于二里头遗址，红铜减少，砷铜消失，铜锡铅三元合金占据主导。两个遗址的铜器合金组成多数含锡，仅有极少量的铅青铜，偃师商城铜器的锡含量较高，锡铅配比都更加稳定。说明偃师商城遗址继承了二里头时期工具兵器重锡低铅的配比技术，且得到进一步的发展与改善。

## (二) 铸铜相关遗物的分析

经观察所检测的附烧结物的YS043样品为炉壁残片，暂未发现坩埚片。由于残存较少，尚不能复原熔炼工具的形态。偃师商城这一批铜渣样品经检测，除了YS043与YS037能确认为熔炼



图一三 偃师商城和二里头遗址铜器合金成分比较图



图一四 偃师商城和二里头遗址锡含量箱型图

渣,其余样品皆非熔炼渣。YS038与YS040推测为铸后处理所打掉的溢铜或是浇铸完成后剩余的铜液,是铸铜行为的产物。由YS043样品可以看出,YS043的炉壁有两次使用,第一次熔炼为纯铜溶液,第二次熔炼的是锡青铜溶液,且高温熔炼持续时间较长,熔化状态较好,中间的耐火材料层有一定程度的熔化。这说明偃师商城遗址存在熔炉多次使用的行为,且熔炼技术较好。

有学者曾讨论过熔炼渣中的合金成分不能代表铜溶液本身的成分<sup>[12]</sup>,由于锡铅较先被氧化,熔炼渣中检测的锡铅成分会大量降低,所以本文只用各主要金属成分做简单的合金种类定性。从与铸铜行为密切相关的YS037、YS038、YS040与YS043样品的合金基体中可以看出,主要以锡青铜为主,也有极个别纯铜与低铅青铜。上述铜合金溶液的成分组成和前文所分析的铜器样品基本

一致。

结合上文分析的样品情况,考虑其出土单位,本文认为偃师商城存在铸铜行为,且这些铸铜相关遗物的合金基体与偃师商城工具、兵器的合金配比符合度较高,说明这些器物本地制作的可能性较高,有可能这些样品就是因制作这些铜器而产生的各类铸铜相关遗物。

#### 四 总结

本文通过对偃师商城遗址出土铜器、炉壁残块和铜渣等冶铸遗物的实验研究,初步探讨了偃师商城遗址出土铜器及冶铸遗物中所包含的科学内涵,对偃师商城冶铸技术的特点和发展情况进行讨论,得出的主要结论如下。

##### (一) 金相组织

偃师商城所取的铜器样品中,多数为工具及兵器类,另有少数不明器形的残块,样品中尚无明确的铜容器样品。这些铜器中有3件存在热锻工艺,其余25件为铸造铜器。铸造铜器中,6件铜器有铸后受热现象,2件存在冷加工痕迹。其中如偃师商城4段时期铜簪、铜锥等器物,存在多种加工方式,既有锻造成形也有铸造成形。有1件偃师商城6段时期的残铜片为局部热锻,还存在铸后加热现象。可见偃师商城4段时期已掌握一定的冷热加工技术,但尚未形成对某一类产品的固定加工模式,至偃师商城6段时期已经能熟练地将各种工艺结合使用。

##### (二) 合金配比

相较二里头遗址的合金配比技术,偃师商城在其基础上呈现出更进一步的发展,砷铜器的消失和红铜器的骤减说明偃师商城工匠们已经基本抛弃了这种制造相对容易但是性能不佳的金属。偃师商城锡、铅配比均较二里头更加稳定,波动幅度较小,已经初现其规律性。从铜簪合金配比中可看出,偃师商城4段到6段时期有明显的技术进步。但如铜镞这类器物既有锡铅青铜也有铅青铜和红铜,可见部分类型的铜器尚未有其固定的合金配比模式。

### (三) 铸铜相关遗物

本文对偃师商城遗址出土铜渣的分析,其重点在于指示了偃师商城遗址铸铜作坊类遗存的相关信息。有学者曾提出偃师商城遗址的铸铜作坊可能与铜器修补有关<sup>[13]</sup>,就本文中所检测铸铜相关遗物,基体大多为锡青铜,仅有的一件铅青铜且含铅极低。而笔者曾观察的8件偃师商城完整铜器中,除去现代修复的铜器,有补铸行为的铜器有2件,为2019YSⅢT16M15:1罍和1989YSⅣM13:3罍,补铸合金均为高铅青铜,与偃师商城铜渣的合金组成并不相符,且在补铸中使用大量更为珍贵的铅金属资源也有悖常理。

有关冶铸遗物分析结果显示,偃师商城的一件附烧结物的样品为炉壁残片,未发现坩埚片。这件炉壁残片样品经过了两次使用,且高温熔炼持续时间较长,熔化状态较好,中间的耐火材料层有一定的熔化。这说明偃师商城遗址存在炉壁多次使用的行为,且熔炼技术较好。铜渣中未见二里头铜渣中出现的二氧化锡晶石,表明其相较二里头遗址铸铜合金熔炼温度更高,技术水平较为进步。

本文中偃师商城的铸铜相关遗物合金化程度都很高,基体以锡青铜为主,也有个别纯铜和铅青铜。偃师商城铸铜相关遗物的合金组成与其铜器的合金组成基本相符,大概率是为制作这些小型工具兵器类铜器所产生的各类铸铜相关遗物,偃师商城在这些铸铜相关遗物的出土地点所发现的木炭、红烧土面和陶范等遗存也能辅证这一观点。故本文认为偃师商城应当存在作坊类遗址,以目前的研究看,该遗址至少具有批量制作小件工具兵器的能力。在铸铜相关遗存所反映技术上,偃师商城遗址由于缺乏材料与研究的支撑,很难与其他遗址进行对比。同时期的郑州商城遗址有关铸铜遗物的研究中涉及坩埚、陶范材料较多,铜渣材料较少。其中有学者发现郑州商城的铜渣既有铜熔渣也有铜炼渣<sup>[14]</sup>,说明其遗址兼备冶铜和铸铜两种功能。而目前偃师商城的铸铜相关遗物仅能说明其具备铸铜功能。该文还统计了郑州商城出土的陶范类型,发现以工具为大宗,

容器兵器次之。这与本文所推测的偃师商城可能存在的铸铜作坊较为相似。有学者认为这可能是因为郑州商城尚未发现专铸铜容器的地点<sup>[15]</sup>。笔者认为或可比较工具兵器陶范材料与容器陶范材料的异同,是否与保存难易程度相关或者与陶范的重复使用率相关。

- [1] 孙淑云,韩汝玢,李秀辉.中国古代金属材料显微组织图谱有色金属卷[M].北京:科学出版社,2011:152-153.
- [2] 贾莹,苏荣誉等.腐蚀青铜器中纯铜晶粒形成机理的初步研究[J].文物保护与考古科学,1999(2).
- [3] 中国社会科学院考古研究所.二里头(1999-2006)[M].北京:文物出版社,2014:1525.
- [4] 中国社会科学院考古研究所.偃师商城(第1卷)[M].北京:科学出版社,2013:722.
- [5] 中国社会科学院考古研究所.二里头(1999-2006)[M].北京:文物出版社,2014:1531.
- [6] 梁宏刚.二里头遗址出土冶铸遗物中一些特殊现象的思考[J].南方文物,2019(5).
- [7] 中国社会科学院考古研究所.二里头(1999-2006)[M].北京:文物出版社,2014:1515.
- [8] 赵春燕.河南偃师二里头出土部分铜器的化学组成部分[C]//文物保护与科技考古.西安:三秦出版社,2006.
- [9] 金正耀.二里头青铜器的自然科学研究与夏文明探索[J].文物,2000(1).原文中将铅锡含量在0~1%之间的铜器定义为类青铜而非红铜。
- [10] 李敏生.先秦用铅的历史概况[J].文物,1984(10).
- [11] 许宏,陈国梁.河南偃师市二里头遗址发现一件青铜钺[J].考古,2002(11).
- [12] 李延祥,许宏.二里头遗址出土冶铸遗物初步研究[C]//科技考古(第二辑).北京:科学出版社,2007.
- [13] 谢肃.论郑州商城的性质[J].中原文化研究,2015(2).
- [14] 河南省文物研究所.郑州商代二里岗期铸铜基址[C]//考古学集刊(6).北京:中国社会科学出版社,1989:100-122.
- [15] 常怀颖.郑州商城铸铜遗址研究三题[C]//三代考古(五).北京:科学出版社,2013:85-109.

(责任编辑:刘丁辉)