

# 绍兴南山遗址出土东周铅锡器的科学 分析研究<sup>\*</sup>

◆ 彭启晗

(北京科技大学科技史与文化遗产研究院)

◆ 徐新民

(浙江省文物考古研究所)

◆ 陈寅炜

(浙江省文物考古研究所)

◆ 王一帆

(北京大学考古文博学院)

◆ 张 吉

(北京科技大学科技史与文化遗产研究院)

◆ 陈坤龙

(通信作者 北京科技大学科技史与文化遗产研究院)

**摘 要:** 浙江绍兴南山遗址出土了较多铅锡器,以往在其他东周列国都邑遗址中较少发现。本研究对出土的 13 件片状、条状、棒状铅锡制品进行了取样分析,发现其中 11 件材质为铅锡合金,2 件为铅块,其中一件铅块含有约 2% 的砷,另一件含少量锡。铅锡制品中普遍含有  $As_3Sn_4$ 、Fe-Sn 相等多种杂质,并显现出锡含量越高、金属越纯净的规律。金相观察发现很多样品存在塑性变形组织,结合其器物形态,判断应经过捶打加工成形。分析的 6 件铅锡制品的铅同位素结果显示含砷铅块的比值与浙东上虞银山铅矿石吻合,应为越国本地铅料;2 件铅锡合金制品的原料可能来自湖南南部南岭地区。其余铅锡制品的铅同位素比值介于南岭型铅与浙东型铅之间,可能由两类物料混熔导致。这指示越国至迟在战国早期已对本国境内会稽山麓的铅矿进行了开采冶炼,同时也获取到了较多南岭山地的锡铅资源。

**关键词:** 铅锡器;南山遗址;越国;铅同位素比值

**中图分类号:** K876.41 **文献标志码:** A

**Abstract:** A large number of lead-tin artifacts were unearthed at the Nanshan site in Shaoxing city, Zhejiang Province, which were rarely found in other city sites of the Eastern Zhou Dynasty as yet. This research analyzed 13 samples of unearthed lead-tin artifacts in the form of sheets, strips, and rods, and found that 11 of them were made of lead-tin alloys, and 2 were lead billets. One lead billet contains about 2% arsenic, and the other contains a small amount of tin. Lead-tin artifacts generally contain a variety of impurities such as  $As_3Sn_4$  and Fe-Sn phase, and show a perceived rule that the

<sup>\*</sup> 本文工作得到浙江省文物局文物保护科技项目“越文化地区出土东周青铜器的科技考古研究”(项目编号: 2025004)及科技基础资源科技基础资源调查专项下设课题“华中与华东地区先秦两汉时期矿冶遗址综合调查”(项目编号: 2022FY101504)资助。

higher the tin content, the purer the metal. Metallographic observations found that many samples had plastic deformation structures. Combined with their morphology, it was judged that they should have been hammered. The lead isotope results of the 6 lead-tin artifacts analyzed showed that the lead isotope ratio of arsenic-containing lead billet was consistent with the lead ore from Yinshan Mountain, Shangyu city, eastern Zhejiang Province, and should be the local lead product of Yue State. The raw materials of the 2 lead-tin alloys may come from the Nanling Mountains in southern Hunan province. The lead isotope ratios of the remaining lead-tin artifacts are between the Nanling lead and the eastern Zhejiang lead, which may be caused by the mixed melting of the two types of materials. This indicates that the Yue State had mined and smelted lead deposit at the foot of Kuaiji Mountain in its territory at the latest in the early Warring States Period, and also obtained a large amount of tin and lead resources from the Nanling Mountains.

**Keywords:** Lead-tin artifact; Nanshan site; Yue state; Lead isotope ratios

## 一、引言

铅、锡是人类较早开发利用的金属,在我国先秦时期作为配制青铜合金的原料发挥了重要的作用,同时亦可单独用于制作礼容器、工具和装饰品,并广泛用于青铜器上金属部件的焊接<sup>①</sup>。东南地区的越国自春秋晚期开始迅速强盛,至战国早期已成为举足轻重的大国。文献记载越地的冶铸生产也有相当规模,《周礼·考工记》云“吴粤之金锡”为“材之美者”<sup>②</sup>。2021年起,浙江省文物考古研究所在绍兴市越城区南山遗址进行持续考古工作,初步揭示该遗址为东周时期越国中心区域的大型聚落遗址<sup>③</sup>。南山遗址出土了包括原始瓷、陶器、铜器及少量铁器、石器、木器等众多东周遗物,另外还伴出有多件不规则灰色、黑灰色金属残片,以及一些与木制品连接、包裹的有特定形状的灰黑色金属构件。这些金属材料断面多为银灰色,出土时初步判断可能为铅锡材质。这些以往较少发现的铅锡类金属制品无疑对揭示越国都城附近的冶金活动和金属使用情况有很大帮助。

## 二、材料与分析方法

本研究对南山遗址出土的13件铅锡合金材质(包括铅材质)的器物进行了取样分析(图一、表一)。取样时在保证文物安全、不破坏文

物原貌的前提下,于断茬或边缘不明显处钳取微量样品。样品经环氧树脂冷镶后研磨、抛光制成金相试样,用甘油+冰醋酸+硝酸(10.5:1:1)溶液浸蚀后使用金相显微镜(仪器型号:Leica DM4000M)观察金相组织。试样表面抛光喷碳后使用北京科技大学科技史与文化遗产研究院的钨灯丝扫描电镜(型号:TESCAN Vega3)进行观察并摄取电子显微像,采用扫描电镜能谱仪(型号:Bruker XFLASH 610M)对试样的化学元素组成进行无标定量分析(P/B-ZAF基本参数法)。测试时加速电压20kV,工作距离15mm,活时间 $\geq 60s$ 。

样品的铅同位素比值由北京科荟测试技术有限公司进行分析测定,分析方法为多接收电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS;仪器型号:ThermoFisher Neptune Plus)。

## 三、分析结果

本研究分析的南山遗址铅锡样品金属基体保存较好。样品的显微电子像与光学金相显微组织照片分别见图二与图三,金相组织描述列于表二。SEM-EDS测得的金属基体及杂质的元素含量列于表三。分析结果表明11件为铅锡合金,其中2件金相组织为铅锡共晶组织,2件为亚共晶组织,7件为锡含量较高的过共晶组织(数量占63.6%),未见纯锡材质。5件铅锡合金样品的铅

锡含量之比集中于0.15~0.20, 对应锡含量百分比83%~87% (铅锡二元归一化后), 可认为是高锡制品 (图四)。另外2件器物, NS13虽亦可视为铅锡合金, 但更宜看作含少量锡 (约6%) 的铅块, 其砷含量很低, 能谱未能测出。NS6为含砷铅块 (亦即铅砷合金, As含量约3%), 金相组织为Pb等轴晶、孪晶和较多棍状、链状的 $\alpha$ -As (灰砷), Pb晶粒之间有较多铅砷共晶组织<sup>④</sup>。

铅锡样品中存在多种杂质, 利用SEM-EDS测定其原子比并结合相图可推定其化合物种类。

分析发现铅锡样品中的杂质有 $\text{As}_3\text{Sn}_4$ <sup>⑤</sup>、 $\text{AsFe}$ 、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , 以及现代锡冶金中习称的硬头类物质 $\text{FeSn}_2$ 、 $\text{FeSn}$ 和 $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$ 等<sup>⑥</sup>。铅锡样品NS1、NS5、NS7较不纯净, 光学显微镜可见较多截面呈棍状、团块状的 $\text{As}_3\text{Sn}_4$ 杂质。值得注意的是, 锡含量高的样品中这种杂质一般少于铅含量高者, 多比较纯净, 其中NS12 (锡含量占铅锡二元总量的83%) 未检出 $\text{As}_3\text{Sn}_4$ 。另外, 含砷铅块NS6中可见较多细小的圆点状杂质, 其Cu、As、Ag原子比接近, 为同一种金属间化合物。铅块NS13则有一些块状的 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 杂质和

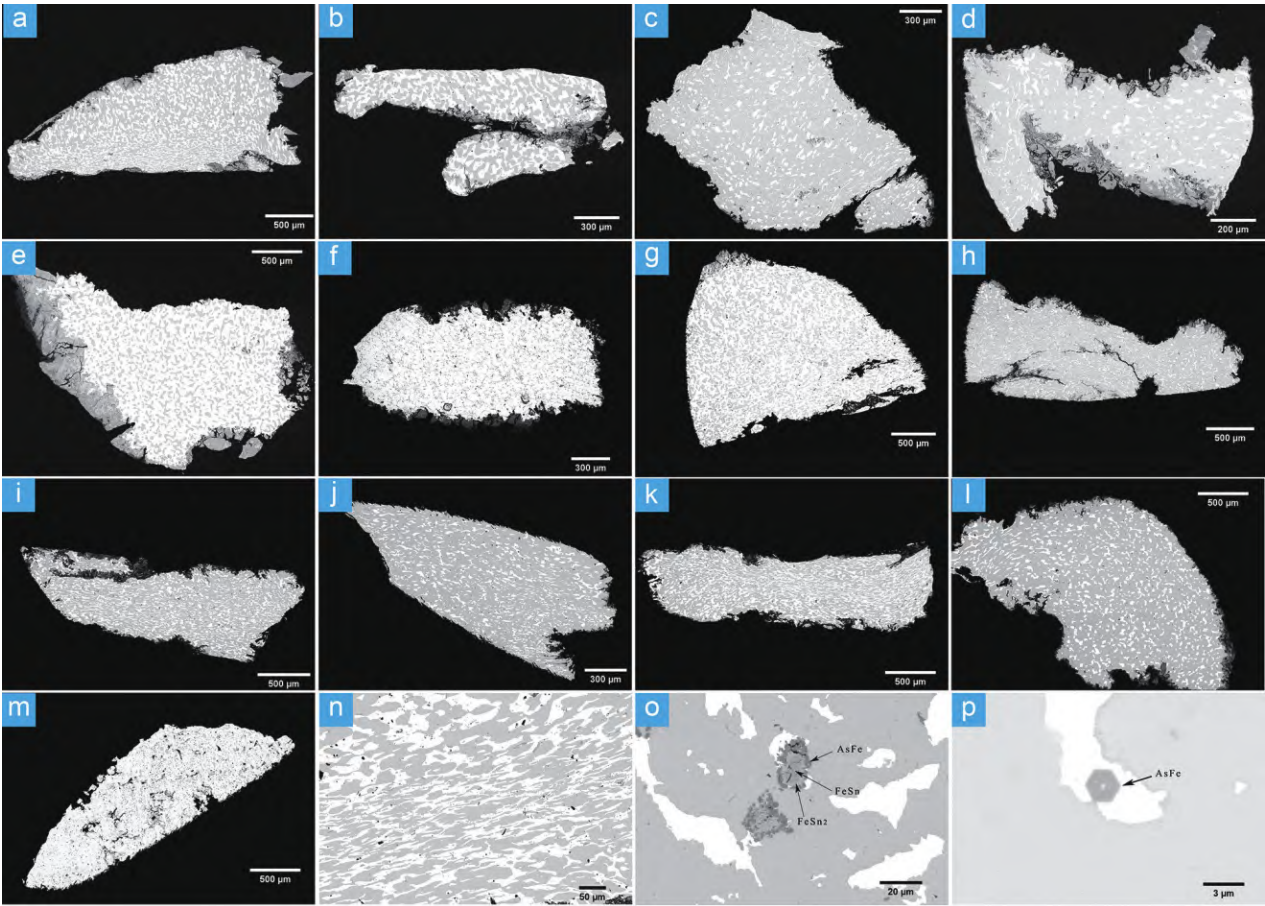


图一 南山遗址部分取样铅锡质文物照片

- 1.NS1 铅锡片饰(TN05E03G89 ①:6) 2.NS4 铅锡板状器(TN04W08 ④:3) 3.NS5 铅锡片状器(TN03W08:4)  
4.NS6 铅块(TN05E04G83 出土) 5.NS7 铅锡构件(TS07E01G44 ④:1) 6.NS10 铅锡构件(TN05W01G95:34)  
7.NS9 铅锡构件(TN04W08 ⑥:8) 8.NS13 长方形铅块(TS07W01 ③:1) 9.NS12 铅锡构件(TN04W04G8 ④:5)  
10.NS11 铅锡棒(TN06W05G97 ①:1)

表一 绍兴南山遗址出土铅锡器取样表

| 实验室编号 | 器物号            | 器物名称  | 取样部位 | 器物备注          |
|-------|----------------|-------|------|---------------|
| NS1   | TN05E03G89①:6  | 铅锡片饰  | 边沿   | 有镂孔           |
| NS2   | TN05W01G95①    | 铅锡条状器 | 残处   |               |
| NS3   | TN05E01G95②:10 | 铅锡残片  | 边沿   | 带方折           |
| NS4   | TN04W08④:3     | 铅锡板状器 | 侧缘   | S形板状，一端似带浇口   |
| NS5   | TN03W08:4      | 铅锡片状器 | 断处   |               |
| NS6   | TN05E04G83出土   | 铅块    | 边沿   |               |
| NS7   | TS07E01G44④:1  | 铅锡构件  | 残处   | 弯折            |
| NS8   | TS07W09东G82②:1 | 铅锡木构件 | 残处   |               |
| NS9   | TN04W08⑥:8     | 铅锡构件  | 残处   | 带穿            |
| NS10  | TN05W01G95:34  | 铅锡构件  | 残处   | 带穿            |
| NS11  | TN06W05G97①:1  | 铅锡棒   | 一端残处 | 长筒状，一端卷曲另一端封闭 |
| NS12  | TN04W04G8④:5   | 铅锡构件  | 边缘   | 多穿，体量较大       |
| NS13  | TS07W01③:1     | 长方形铅块 | 边缘   | 一侧较薄，有圆孔，一侧较厚 |



图二 南山遗址出土铅锡器样品SEM背散射电子像

图 a~ 图 m: 样品 NS1~NS13,图 n: 样品 NS11 局部铅锡 α 相 +β 相纤维组织,  
图 o: 样品 NS3 中 AsFe、FeSn 等杂质,图 p: 样品 NS4 中六边形 AsFe 杂质

少量细小的 $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 杂质(图五)。

本次分析的6件铅锡制品的铅同位素比值列于表四中,同时列出了各自的铅锡含量之比( $\text{Pb}[\%]/\text{Sn}[\%]$ )。

## 四、讨论

### (一) 材质特征与制作方式

从11件铅锡器样品的合金配比来看,可分为高锡低铅、高铅低锡两类,其中锡含量超过50%

的占绝大多数,并有5件锡含量占铅锡二元总量的80%以上,显示出这批铅锡制品高锡的特征。其中铅锡制品NS3和NS4虽出土于不同单位,但合金成分、杂质构成以及铅同位素比值均相似,指示这2件铅锡制品使用的应是同一批金属原料。铅块NS6含约2%的砷,这种材质特点同以往宁波镇海庵来村采集铜甬形器内部填充的铅材料相似,后者经检测含约1.5%的砷<sup>⑦</sup>。铅块NS13则砷含量很低而含有少量锡,并含微量铜、银等杂质

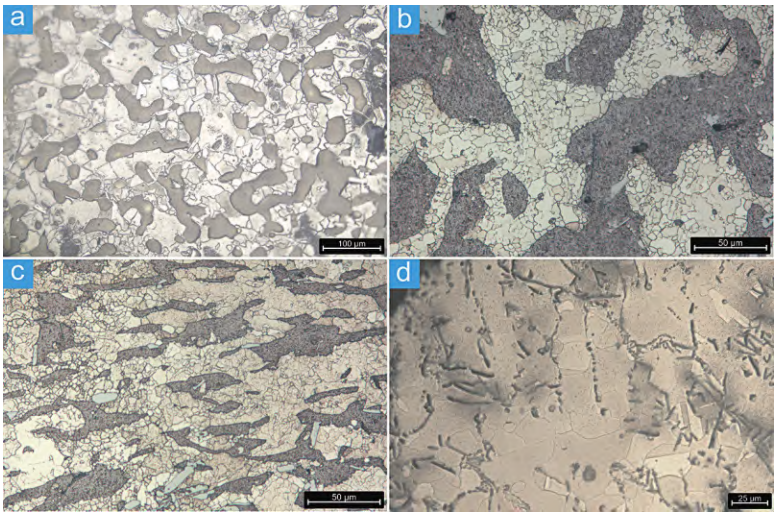
表二 南山遗址出土铅锡器的合金成分及显微组织描述

| 样品编号 | 器物名   | Sn'[%] | Pb'[%] | 金相显微组织描述                                                                                                                                                                                                                                         | 砷锡杂质数量 | 组织拉长变形 | 图号              |
|------|-------|--------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|-----------------|
| NS1  | 铅锡片饰  | 64.7   | 35.3   | 铅锡( $\alpha + \beta$ )共晶组织,浸蚀后可见锡 $\beta$ 相等轴晶晶粒,有较多细小晶粒,并可见铅 $\alpha$ 相再结晶晶粒。图二: a下部区域 $\alpha$ 、 $\beta$ 相拉长变形,变形量大。可见较多棍状、块状 $\text{As}_3\text{Sn}_4$ 杂质,另有少量 $\text{AsFe}$ 、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 杂质。                                    | 多      | ✓      | 图二: a           |
| NS2  | 铅锡条状器 | 61.3   | 38.7   | 铅锡( $\alpha + \beta$ )共晶组织,浸蚀后可见锡 $\beta$ 相等轴晶晶粒,有较多细小晶粒,并可见铅 $\alpha$ 相再结晶晶粒。可见一些棍状、块状 $\text{As}_3\text{Sn}_4$ 杂质。                                                                                                                             | 较多     |        | 图二: b           |
| NS3  | 铅锡残片  | 87.3   | 12.7   | 铅锡 $\beta + (\alpha + \beta)$ 过共晶组织,浸蚀后可见锡 $\beta$ 相等轴晶晶粒,有较多细小晶粒,出现双晶界。图二: c右侧区域可见 $\text{Pb}$ $\alpha$ 相拉长变形呈平行排列。局部可见少量棍状、块状 $\text{As}_3\text{Sn}_4$ 杂质,另有少量 $\text{FeSn}_2$ 、 $\text{FeSn}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$ 、 $\text{AsFe}$ 等杂质。 | 较少     | ✓      | 图二: c、<br>o     |
| NS4  | 铅锡板状器 | 85.8   | 14.2   | 铅锡 $\beta + (\alpha + \beta)$ 过共晶组织,不易浸蚀,浸蚀后可见锡 $\beta$ 相等轴晶晶粒较大,并有较多细小晶粒。图二: d左侧区域可见少量 $\text{Pb}$ $\alpha$ 相拉长变形。有少量 $\text{As}_3\text{Sn}_4$ 、 $\text{FeSn}_2$ 、 $\text{FeSn}$ 、 $\text{AsFe}$ 杂质。                                            | 少      | ✓      | 图二: d、<br>p     |
| NS5  | 铅锡片状器 | 36.9   | 63.1   | 铅锡 $\alpha + (\alpha + \beta)$ 亚共晶组织,浸蚀后可见锡 $\beta$ 相等轴晶晶粒较大,并有较多细小晶粒,并可见铅 $\alpha$ 相等轴晶。可见较多灰白色的棍状、块状 $\text{As}_3\text{Sn}_4$ 杂质。                                                                                                              | 多      |        | 图二: e、<br>图三: a |
| NS6  | 铅块    | 0      | 100.0  | 铅砷 $\text{As} + (\text{Pb} + \text{As})$ 过共晶组织。浸蚀后可见 $\text{Pb}$ 等轴晶,晶粒大小不等,有少量孪晶。杂质 $\alpha$ - $\text{As}$ 多呈细棒状、链状,多分布于 $\text{Pb}$ 晶界处,并在局部形成 $(\text{Pb} + \text{As})$ 共晶花样。小圆点状杂质为 $\text{Cu}-\text{As}-\text{Ag}$ 三元合金颗粒,成分固定。             | 无      |        | 图二: f、<br>图三: d |
| NS7  | 铅锡构件  | 51.1   | 48.9   | 铅锡 $\alpha + (\alpha + \beta)$ 亚共晶组织,浸蚀后可见锡 $\beta$ 相晶粒等轴晶晶粒,一些晶粒较细小。图二: g左下部区域 $\alpha$ 、 $\beta$ 相拉长变形,变形量大。可见较多灰白色的棍状、块状 $\text{As}_3\text{Sn}_4$ 杂质,另检出少量呈暗灰色块状的 $\text{PbS}$ 杂质。                                                            | 较多     |        | 图二: g、<br>图三: b |

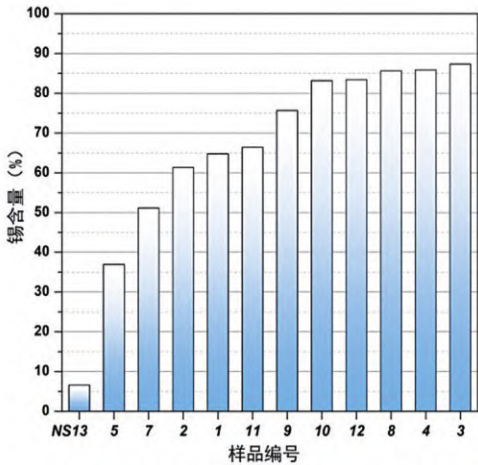
续表

| 样品编号 | 器物名   | Sn'[%] | Pb'[%] | 金相显微组织描述                                                                                                                                                                                  | 砷锡杂质数量 | 组织拉长变形 | 图号              |
|------|-------|--------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|-----------------|
| NS8  | 铅锡木构件 | 85.6   | 14.4   | 铅锡 $\beta+(\alpha+\beta)$ 过共晶组织, 浸蚀后可见锡 $\beta$ 相等轴晶晶粒, 一些晶粒较细小。Pb $\alpha$ 相拉长变形呈平行排列, 变形量大。局部可见少量棍状、块状 $As_3Sn_4$ 杂质。                                                                   | 较少     | √      | 图二: h           |
| NS9  | 铅锡构件  | 75.6   | 24.4   | 铅锡 $\beta+(\alpha+\beta)$ 过共晶组织, 浸蚀后可见锡 $\beta$ 相等轴晶晶粒, 一些晶粒较细小。Pb $\alpha$ 相拉长变形呈平行排列, 变形量大。局部可见少量灰白色棍状、块状 $As_3Sn_4$ 杂质。                                                                | 较少     | √      | 图二: i、<br>图三: c |
| NS10 | 铅锡构件  | 83.1   | 16.9   | 铅锡 $\beta+(\alpha+\beta)$ 过共晶组织, 浸蚀后可见锡 $\beta$ 相等轴晶晶粒, 部分晶粒较大、晶界明显, 并有较多细小的再晶晶粒。Pb $\alpha$ 相拉长变形呈平行排列。局部可见少量棍状、块状 $As_3Sn_4$ 杂质。                                                        | 较少     | √      | 图二: j           |
| NS11 | 铅锡棒   | 66.4   | 33.6   | 铅锡 $\beta+(\alpha+\beta)$ 过共晶组织, 浸蚀后可见锡 $\beta$ 相等轴晶晶粒, 一些晶粒较细小。Pb $\alpha$ 相拉长变形呈平行排列, 图二: k中部区域 $\alpha$ 、 $\beta$ 相变形量极大, 呈纤维组织。杂质可见棍状、块状的 $As_3Sn_4$ 、 $AsFe$ 等, 数量很少。                | 少      | √      | 图二: k、<br>n     |
| NS12 | 铅锡构件  | 83.4   | 16.6   | 铅锡 $\beta+(\alpha+\beta)$ 过共晶组织, 浸蚀后可见锡 $\beta$ 相等轴晶晶粒, 部分晶粒较大、晶界明显, 一些晶粒较细小。杂质很少, 可见不规则块状的 $FeSn$ 、 $FeSn_2$ 、 $AsFe$ , 未见 $As_3Sn_4$ 杂质。                                                | 未检出    |        | 图二: l           |
| NS13 | 长方形铅块 | 6.6    | 93.4   | 含少量锡, 组织为铅 $\alpha$ +锡 $\beta$ 次生相。锡 $\beta$ 相呈团块状散布于铅 $\alpha$ 基体上, 浸蚀后可见其等轴晶晶粒, 一些晶粒较细小。铅 $\alpha$ 相晶界不明显。局部可见一些 $Cu_6Sn_5$ 不规则块状杂质, 有的似呈碎裂、线形排列。另有少量细小的块状或棍状 $Ag_3Sn$ 、 $As_3Sn_4$ 杂质。 | 极少     |        | 图二: m           |

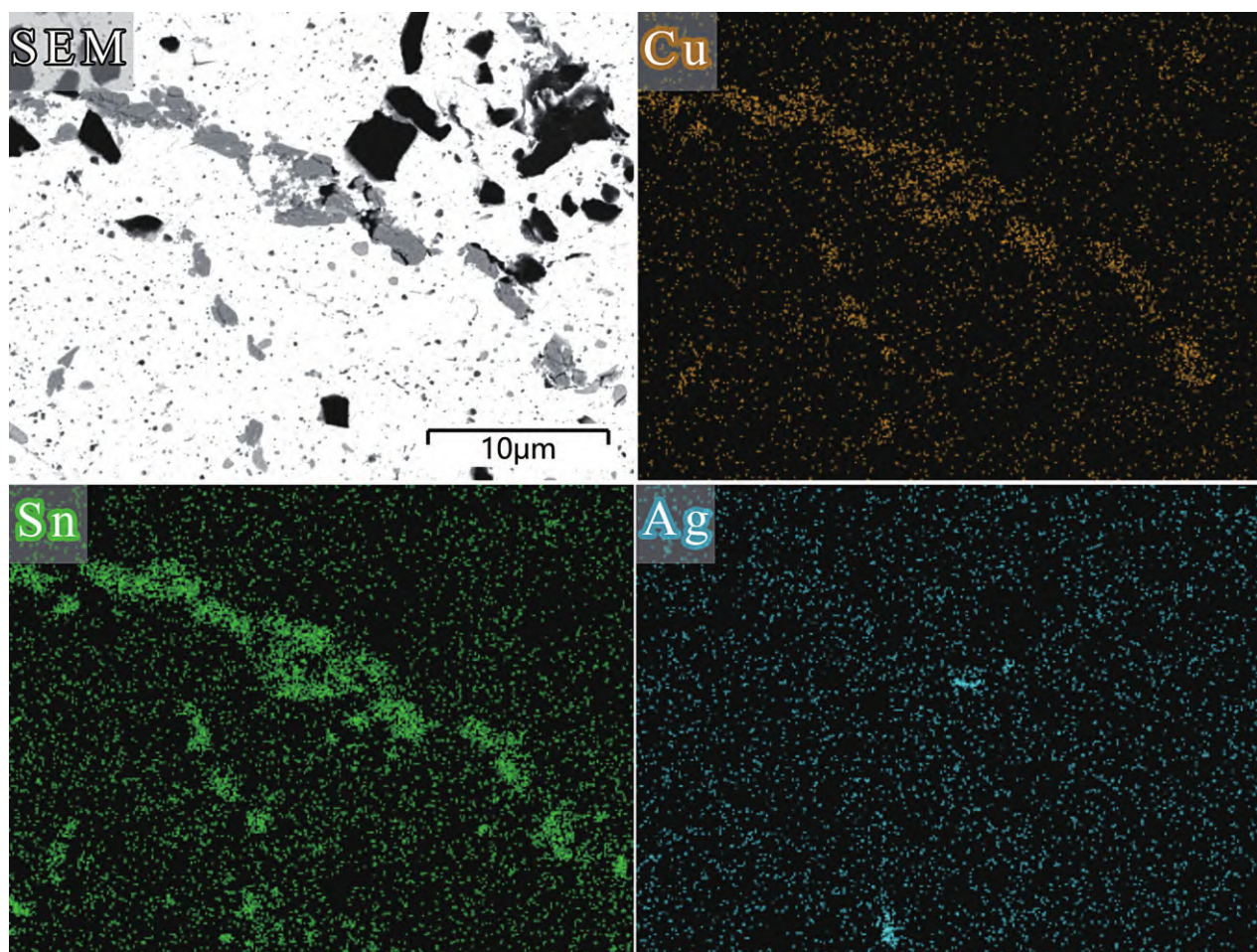
注: 第三、四列Sn'、Pb'表示锡铅含量二元归一化后各自占比。



图三 部分南山遗址出土铅锡器样品的光学金相显微组织(浸蚀后)  
图 a: 样品 NS5; 图 b: 样品 NS7; 图 c: 样品 NS9; 图 d: 铅块样品 NS6



图四 南山遗址出土铅锡器样品锡含量直方图(铅、锡含量二元归一化后; 含NS13)



图五 铅块样品NS13中局部富铜杂质 ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) 及富银杂质 ( $\text{Ag}_3\text{Sn}$ )  
SEM二次电子像及部分元素面分布图

元素, 杂质种类与铅块NS6差别显著, 冶炼所用的矿石种类应亦有很大差异。

本次分析的南山遗址铅锡材料的一大特征是普遍含有砷锡相 ( $\text{As}_3\text{Sn}_4$ ) 杂质, 反映铅锡合金成品纯净度不一, 并且尤其在铅含量较高的样品中多见。这暗示杂质元素砷似乎多由铅料引入。相似的砷锡和砷铁类杂质在东周时期其他地区出土铅锡器物中亦多有测出, 如湖北当阳曹家岗M5出土锡箔片中见有Sn-As夹杂, 赵巷M12出土铅锡箔片中多见Sn-As、Sn-Fe夹杂, 偶见As-Fe夹杂<sup>⑧</sup>。当阳金家山M252出土铅锡鱼中可见大量长条状含Sn、As的析出物<sup>⑨</sup>。安徽寿县西圈墓地M25出土铅锡器中部分成分接近铅锡共晶点, 含有较多“棒状Sn-Fe-As夹杂物”<sup>⑩</sup>。湖北随州义地岗枣树林墓地M190分析

的两件锡质节约砷含量较高, 包含大量富砷物相和“铁-砷-锡三元夹杂物”或“高铜相”夹杂物<sup>⑪</sup>。一般而言, 如果炼铅使用的矿石 (如方铅矿  $\text{PbS}$ ) 和炼锡使用的矿石 (如锡石  $\text{SnO}_2$ 、黄锡矿  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ) 中伴生砷的氧化物、硫化物、砷酸盐、毒砂 ( $\text{FeAsS}$ ) 或砷黝铜矿 ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ) 等物质, 冶炼出的粗铅、粗锡就会含砷<sup>⑫</sup>。此外, 锡矿石一般还普遍含有很多杂质铁, 冶炼时同步还原出的铁可与锡、砷形成化合物。NS3、NS4中发现存在高熔点的AsFe六边形自形晶<sup>⑬</sup>, 暗示其金属原料最初冶炼温度可能较高。理论上铁或砷与锡形成的不溶于液体锡的结晶杂质可通过在一定温度下将锡熔化后进行人工分离<sup>⑭</sup>, NS5、NS1等杂质较多的铅锡制品应该没有经历这样的过程。这些铅锡合金中普遍存在的杂质一定程度

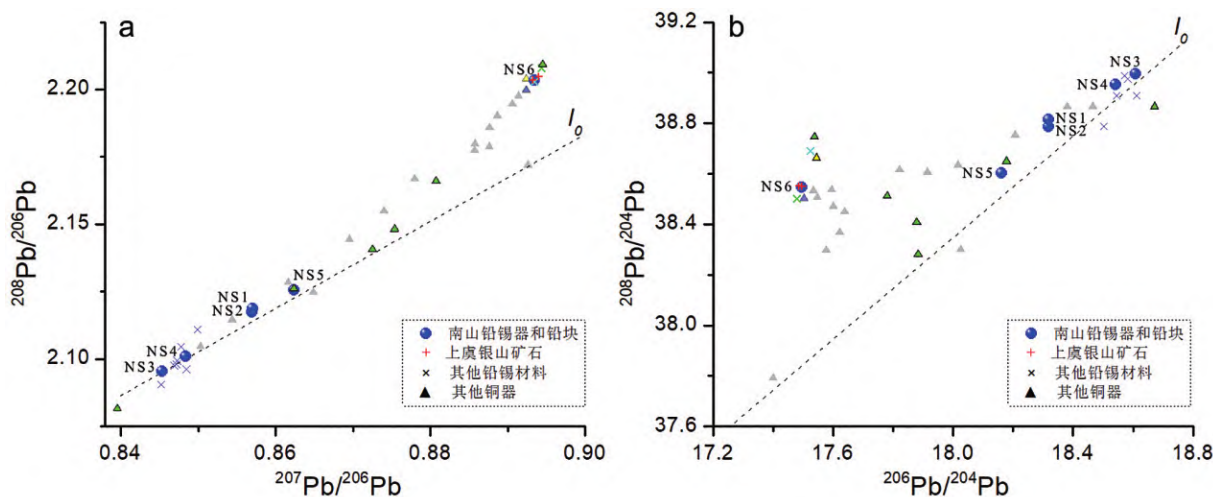
表三 南山遗址出土铅锡器样品的SEM-EDS分析数据 (%)

| 样品编号 | 器物名   | 测试区域                               | Sn   | Pb   | As   | Cu   | Fe   | Ag   | O   |
|------|-------|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----|
| NS1  | 铅锡片饰  | 金属基体                               | 62.5 | 34.1 | 0.6  | 0.3  |      |      | 2.5 |
| NS2  | 铅锡条状器 | 金属基体                               | 59.1 | 37.3 | 0.3  | <0.1 |      |      | 3.3 |
| NS3  | 铅锡残片  | 金属基体                               | 83.7 | 12.2 | 0.3  |      | 0.1  |      | 3.8 |
| NS4  | 铅锡板状器 | 金属基体                               | 83.3 | 13.8 | 0.2  |      |      |      | 2.8 |
| NS5  | 铅锡片状器 | 金属基体                               | 35.3 | 60.3 | 0.4  |      |      |      | 4   |
| NS6  | 铅块    | 金属基体                               |      | 91.9 | 2.5  | 0.4  |      | 0.1  | 5.2 |
| NS7  | 铅锡构件  | 金属基体                               | 48.3 | 46.2 | 1.1  | 0.3  |      |      | 4.1 |
| NS8  | 铅锡木构件 | 金属基体                               | 81.4 | 13.7 | 0.6  | 0.5  |      |      | 3.8 |
| NS9  | 铅锡构件  | 金属基体                               | 72.8 | 23.5 | 0.3  |      |      |      | 3.4 |
| NS10 | 铅锡构件  | 金属基体                               | 79.7 | 16.2 | 0.3  | 0.3  |      |      | 3.5 |
| NS11 | 铅锡棒   | 金属基体                               | 63.3 | 32.1 | 0.3  | 0.3  | 0.3  |      | 3.8 |
| NS12 | 铅锡构件  | 金属基体                               | 80.4 | 16.0 | 0.2  |      | <0.1 |      | 3.4 |
| NS13 | 长方形铅块 | 金属基体                               | 6.2  | 87.5 | 0.1  | <0.1 | <0.1 |      | 6.1 |
| NS1  | 铅锡片饰  | As <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> 杂质 | 65.9 | 2.2  | 30.5 |      |      |      | 1.5 |
| NS3  | 铅锡残片  | AsFe杂质                             | 0.8  |      | 56.6 |      | 41   |      | 1.6 |
| NS4  | 铅锡板状器 | FeSn <sub>2</sub> 杂质               | 80.3 |      |      |      | 18.3 |      | 1.5 |
| NS3  | 铅锡残片  | FeSn杂质                             | 67.4 |      |      |      | 32.2 |      | 0.4 |
| NS3  | 铅锡残片  | Fe <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> 杂质 | 55.2 |      | 2.3  |      | 42.4 |      | 0.1 |
| NS6  | 铅块    | Cu-As-Ag杂质                         |      | 3.7  | 24.9 | 38.9 |      | 28.7 | 3.8 |
| NS13 | 长方形铅块 | Ag <sub>3</sub> Sn杂质               | 25.1 | 1.4  |      |      |      | 70.9 | 2.7 |

注：表中数据为去除C、Si、Al后归一化值，数据为空者表示元素含量低于能谱检出限。

表四 部分南山遗址出土铅锡器的铅同位素比值

| 实验室编号 | 器物号            | 器物名   | <sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb | <sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb | <sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb | Pb[%]/Sn[%] | 材质 |
|-------|----------------|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------|----|
| NS1   | TN05E03G89①:6  | 铅锡片饰  | 18.319                               | 15.700                               | 38.814                               | 0.55        | 锡铅 |
| NS2   | TN05W01G95①    | 铅锡条状器 | 18.318                               | 15.697                               | 38.785                               | 0.63        | 锡铅 |
| NS3   | TN05E01G95②:10 | 铅锡残片  | 18.609                               | 15.730                               | 38.995                               | 0.15        | 锡铅 |
| NS4   | TN04W08④:3     | 铅锡板状器 | 18.541                               | 15.730                               | 38.953                               | 0.17        | 锡铅 |
| NS5   | TN03W08:4      | 铅锡片状器 | 18.161                               | 15.662                               | 38.602                               | 1.71        | 铅锡 |
| NS6   | TN05E04G83     | 铅块    | 17.495                               | 15.630                               | 38.546                               | /           | 铅  |



图六 南山遗址出土铅锡器（其中NS6为铅块）的铅同位素比值作图

图中符号：× 宁波镇海海底来俑形器内铅材料，× 山东滕州薛故城 M101 铅焊料，× 湖北当阳赵巷 M12 部分锡箔和锡弹簧，▲ 绍兴南山部分铜器，▲ 镇海鱼山铜器，▲ 滕州薛故城铜鼎（M101:32），▲ 山西长治分水岭铜剑（M12:7）

上也可反映东周时期铅锡冶金手工业者对矿石种类的选用情况。

关于这些铅锡合金制品的制作方式可简要讨论如下。由于低熔点金属铅、锡的再结晶温度低于室温，在室温下对其进行塑性变形加工也属于热加工，随即发生的再结晶将消除掉加工硬化效应<sup>⑤</sup>。检测的铅锡样品均可见锡β相中有很多细小晶粒，应是再结晶形成。7件铅锡合金试样可见铅α相、锡β相因塑性变形而拉长平行排列（表二），有的如NS11、NS9、NS1部分组织变形量极大，已呈纤维组织。铅块NS6可见一些孪晶，NS13中的Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>块状杂质很多似碎裂并呈直线排列（图五）。以上显微组织形态指示这些铅锡制品大多应受过不同程度的“加工”。不过考虑到铅锡材料本身柔软，埋藏过程中受挤压或在器物取样过程中施力钳取都可能造成这种现象。讨论这些古代铅锡制品在最初浇铸后是否经过锤锻加工，还依赖于对器物本身形制、工艺痕迹及使用功能的宏观分析，并考察与金相组织之间的对应关系。初步观察NS1、NS4、NS5本身呈片状，NS4还具有很大的弧度，NS7弯折，NS8、NS9、NS12可能为用于外包木构件的金属皮，明显经过加工折弯，NS11一端呈长筒状卷曲，可以认为这些铅锡制品应经过人为锤打或弯、卷加工以得到

特定的形状，在受力变形大的部位金相组织亦明显拉长变形。

## （二）铅料来源探讨

将表四中铅同位素比值数据分别作<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb-<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb、<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb-<sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb二图（图六<sup>⑥</sup>），并绘出用于比较的铅锡材料、矿石和铜器的数据和I<sub>0</sub>参考线。I<sub>0</sub>线为张吉定义的东周时期数量最多的两类铅料（“B<sub>0</sub>、C<sub>0</sub>类”）的铅同位素比值的拟合直线<sup>⑦</sup>。由图六可见，铅块NS6与其他4件铅锡合金样品的铅同位素比值差别很大，<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb分别高达0.893和2.203，数据点位于图六：a的右上区，偏离I<sub>0</sub>线。铅锡合金样品的铅同位素比值则可分为三小类，其中第一类为NS3、NS4，数据点集中在图六：a的左下区，落于或靠近I<sub>0</sub>线。它们在这六件样品中铅含量最低，锡含量最高（Pb/Sn比分别为0.15和0.17）。第二类为NS1、NS2，数值十分接近，位于I<sub>0</sub>上方。它们的铅含量较高且接近（Pb/Sn比分别为0.55和0.63）。第三类为NS5，位于I<sub>0</sub>略往上，与前两类分离，铅含量最高，超过了锡含量（Pb/Sn比为1.71）。

现代矿产资源调查发现绍兴周边铅锌矿资源较丰富<sup>⑧</sup>。20世纪80年代在距绍兴仅三十余千米的上虞市长山乡银山附近出土了众多东周

越式青铜器和铅块、炉渣等冶金遗物,为研究越国都城附近的本土铅金属采冶提供了重要线索<sup>⑨</sup>。由图六对比可见,南山遗址出土铅块NS6的铅同位素比值与上虞银山铅矿石的数据一致,应是越国本土开采冶炼出的铅料,可记为“浙东型铅”<sup>⑩</sup>。图六中用于比较的宁波镇海鱼山遗址铜器为春秋中晚期至战国早期的越地铜器<sup>⑪</sup>。图六:a中可见NS6与宁波镇海海底来村采集铜俑形器内部填充的铅质材料、鱼山遗址出土的一件铜锄(T0314③a:1)和山西长治分水岭墓地M12(墓葬年代为战国早中期之际)的一把铜剑比值接近,但它们在图六:b中落点尚有差异,具体矿山可能不同。山东滕州薛故城M101(墓葬年代为战国早期)出土铜盖豆(M101:30)柄部的铅焊料和铜鼎(M101:32)的铅同位素比值与南山遗址铅块接近,所用铅料具体矿源可能相同。以上现象指示战国早期越国已开始对本土铅矿进行开发利用,并且生产出的金属铅及用其合金化的青铜器已经流通到了同时期其他诸侯国。此外,图六中南山遗址出土的一些铜器的铅同位素比值数据也有靠近铅块数据的趋势,亦表明越国工匠配制青铜合金时对这种本土铅料的大量使用。

其余铅锡合金制品的铅同位素比值与安徽皖江(铜陵、庐江)地区、豫西东秦岭地区及上述上虞银山的铅矿石或铅材料明显不同<sup>⑫</sup>。第一类NS3、NS4铅同位素比值特征所指示的铅锡物料来源可能是南岭地区,其数值落在湖南桂阳桐木岭遗址的古代炼锌渣、炼铅渣及铅锌矿石的铅同位素比值范围内<sup>⑬</sup>。相近比值特征的铅锡材料广泛见于长江中游曾、楚地区,在春秋中期以后迅速增多,例如湖北当阳赵巷M12部分锡箔和弹簧形器<sup>⑭</sup>(图六)。第二类NS1、NS2和第三类NS5目前暂不易确认铅料来源<sup>⑮</sup>。其中NS5的铅同位素比值与镇海鱼山遗址出土的一件铜锤(T0514②:2)在图六中几近重合,后者为铅锡青铜,含铅5.9%。此外,NS5与日本泉屋博古馆收藏的两件越国“者汭”铜钟的铅同位素比值也十分接近,该钟年代据考为越国晚期,相当于战国早

中期之际<sup>⑯</sup>。可以推测NS5和鱼山铜锤、“者汭”钟所用铅料一样。另外,5件铅锡合金材料的数据点在图六中都约略处于同一直线上,如果将它们各自的<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb比值同对应的铅含量倒数做于一张散点图上,可见其铅同位素比值近似落在一条斜率为负的直线上,可能是南岭地区锡铅物料与另一种铅物料两端元混熔所致<sup>⑰</sup>。

南山遗址出土的5件铅锡质材料和1件铅块的铅同位素比值一定程度上揭示了越国核心地区对铅锡资源的使用情况,其中纯铅来自浙江东部,铅锡合金可使用非本地铅。这种情形与更早的西周中晚期至春秋早中期吴国对长江下游皖江地区铅的密集开采有很大不同<sup>⑱</sup>。目前可初步认为越国既对国都会稽附近本土铅矿资源进行开采,也引入了产自当时属于南楚、百越的湖南南部南岭地区的铅锡物料,同时战国早期越国本地铅料已输送到其他包括曾、楚、薛等在内的多个诸侯国。

## 五、结语

东周越国境内以往发现的铅锡器物虽然比较少,但通过绍兴南山遗址的考古发现,已渐渐显现出它们的区域特色。在该遗址建筑密集的区域中发现较多铅锡制品,反映当时铅锡材料在当地越人的生产生活中发挥过不小的作用,其使用场景亦值得将来继续探索。

本文分析的11件铅锡制品的铅、锡合金配比并不完全一致,具有铅锡共晶、亚共晶和过共晶三种合金成分,有的铅锡样品杂质较多,呈现出不纯净的特点,可能是由含砷的铅料引入。分析的两件铅块,一件含有约2%的砷,与以往报道的越地出土铅质材料成分相似,具有一定的区域特征。6件器物的铅同位素比值分析指示,含砷铅块的铅料很可能来自浙东会稽山麓上虞银山等地,而锡含量高的两件锡铅合金(NS3、NS4)原料应来自南岭地区。这为研究战国早期越国对本土铅矿的开发利用以及南岭地区与长江下游地区铅锡金属物料流通提供了新的材料。

## 注 释:

① 何堂坤:《中国古代金属冶炼和加工工程技术史》,山西教育出版社,2009年,第182~183页。

② (汉)郑玄注,(唐)贾公彦疏:《周礼注疏》,上海古籍出版社,2010年,第1527页。

③ 徐新民:《浙江绍兴南山遗址》,“文博中国”公众号,2023年6月12日。

④ As-Pb二元系中As和Pb不形成金属间化合物,体系中只存在液相、 $\alpha$ -As和Pb三相,液相于291℃发生共晶反应生成 $\alpha$ -As和Pb。参见: Rannikko, H. et al. An optimized equilibrium phase diagram and solution thermodynamics of arsenic-lead alloys, *Thermochimica Acta*, Vol.216, pp.1-14, 1993.

⑤ 样品中Sn含量远高于As,能谱测试发现 $As_3Sn_{4+x}$ 化合物常常溶有更多的Sn(即形成“ $As_3Sn_{4+x}$ ”),本文为行文简便统一记其为 $As_3Sn_4$ 类杂质。参见: Gokcen, N. The As-Sn (Arsenic-Tin) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol.11, pp.271-278, 1990.

⑥ 样品 NS3中AsFe常聚集环绕在 $FeSn_2$ 周围, $FeSn_2$ 又有一较大的 $FeSn$ 或 $Fe_3Sn_2$ “内核”(见图二: o)。根据Fe-Sn二元系平衡相图判断 $FeSn$ 或 $Fe_3Sn_2$ 可能是液相快速冷却凝固发生包晶偏析残留下的。参见: Hari Kumar, K., Wollants, P. & Delacy, L. Thermodynamic evaluation of Fe-Sn phase diagram, *Calphad*, Vol.20, No.2, pp.139-149, 1996.

⑦ 王颖琛、张吉、雷少等:《宁波镇海鱼山遗址出土铜器的初步科学分析》,《南方文物》2019年第3期。

⑧ 王颖琛:《楚文化地区出土东周金属饰片科学分析研究》,北京科技大学博士学位论文,2020年。

⑨ 孙淑云、韩汝珍、李秀辉:《中国古代金属材料显微组织图谱:有色金属卷》,科学出版社,2011年,第180~181页。

⑩ 刘思然、韩玉、蔡波涛等:《寿县西圈墓地M25出土金属器的金相和成分分析》,《河南博物院院刊》2021年第1期。

⑪ 胡毅捷、胡涛、陈虎等:《随州义地岗枣树林墓地M190出土青铜器与锡器的科技分析》,《中国国家博物馆馆刊》2023年第7期。

⑫ 孙淑云:《横岭山墓地出土的8件青铜器成分和金相组织》,广东省文物考古研究所:《博罗横岭山——商周时期墓地2000年发掘报告》,科学出版社,2005年,第462~468页。

⑬ 文献报道AsFe属正交晶系,熔点很高,在As-Fe二元系中为1030℃。参见: Okamoto, H. The As-Fe (arsenic-iron) system, *Journal of Phase Equilibria*, Vol.12, pp.457-461, 1991.

⑭ 彭天照、徐非凡:《粗锡精炼现状及前景展望》,《有色冶金设计与研究》2016年第5期。

⑮ 作为参考,现代工业纯度的锡和铅的再结晶温度分别约为2℃~27℃(275K~300K)和-13℃(260K)。参见: [苏] S.S.葛列里克著,全健民等译:《金属和合金的再结晶》,机械工业出版社,1985年,第338页;王廷和、王进:《机械工程材料》,冶金工业出版社,2011年,第53~54页。

⑯ 数据来源:王颖琛、张吉、雷少等:《宁波镇海鱼山遗址出土铜器的初步科学分析》,《南方文物》2019年第3期;王颖琛:《楚文化地区出土东周金属饰片科学分析研究》,北京科技大学博士学位论文,2020年;张吉:《东周青铜器的资源与技术研究——以汉淮地区为中心》,北京大学博士学位论文,2020年。图中绍兴南山部分铜器铅同位素实验室数据待发表。

⑰ 张吉:《东周青铜器的资源与技术研究——以汉淮地区为中心》,北京大学博士学位论文,2020年。

⑱ 绍兴市地方志编纂委员会办公室:《绍兴市志(1979—2010)》,浙江古籍出版社,2018年,第129页。

⑲ 章金煊:《浙江上虞市银山冶炼遗址调查》,《考古》1993年第3期。

⑳ 张吉、王坚梁、游晓蕾等:《简论上虞银山铅矿与战国越文化区铅资源的开发流通》,《南方文物》2025年第1期。

㉑ 王颖琛、张吉、雷少等:《宁波镇海鱼山遗址出土铜器的初步科学分析》,《南方文物》2019年第3期。

㉒ 王开、陈建立、朔知:《安徽铜陵县师姑墩遗址出土青铜冶铸遗物的相关问题》,《考古》2013年第7期;张吉、韩炳华、崔剑锋等:《长治分水岭墓地出土战国器物研究三题》,《考古学研究》2022年第2期。

㉓ 张吉:《东周青铜器的资源与技术研究——以汉淮地区为中心》,北京大学博士学位论文,2020年。

㉔ 张吉:《东周青铜器的资源与技术研究——以汉淮地区为中心》,北京大学博士学位论文,2020年。

㉕ 本文南山第二类铅同位素比值与湖北随州擂鼓墩二号墓出土的个别青铜器比值十分接近,参见:金正耀:《测定試料と鉛同位体比値のまとめ》, [日]平尾良光:《古代東アジアにおける青銅器の変遷に関する考古学的・自然科学的研究》,1999年,第163~164页。转引自张吉:《东周青铜器的资源与技术研究——以汉淮地区为中心》,北京大学博士学位论文,2020年。

㉖ [日]平尾良光、鈴木浩子:《泉屋博古館が所蔵する中国古代青銅器の鉛同位体比》,《泉屋博古館紀要》第十五卷抜刷,1999年,第25~46页。转引自张吉:《东周青铜器的资源与技术研究——以汉淮地区为中心》,北京大学博士学位论文,2020年。

㉗ Pollard, M. et al. Lead Isotope Data from Archaeological Copper Alloys, in *Beyond Provenance: New Approaches to Interpreting the Chemistry of Archaeological Copper Alloys*, Leuven: Leuven University Press, 2018, pp.145-170.

㉘ 张吉、何汉生、徐征等:《江苏镇江孙家村遗址出土青铜器及铸铜遗物的分析研究》,《江汉考古》2022年第5期。

(责任编辑:张 微)