

山东滕州大韩东周墓地第一次发掘出土青铜器的科学分析研究*

- | | |
|-------|-------------------|
| ◆ 代全龙 | (山东省文物考古研究院) |
| ◆ 张吉 | (北京大学考古文博学院 通信作者) |
| ◆ 刘延常 | (山东省水下考古中心) |
| ◆ 郝导华 | (山东省文物考古研究院) |
| ◆ 陈建立 | (北京大学考古文博学院) |

摘要:本文对滕州大韩墓地第一次发掘出土的青铜器进行成分、金相及铅同位素比值分析。青铜容器的材质在春秋晚期主要为锡含量适中稳定的铅锡青铜;战国早期则多见高锡青铜。金相分析表明墓地出土的薄壁盘、匜等水器均为热锻成型,其中春秋晚期的M43刻纹鉴是重要的早期刻纹铜器。大韩墓地青铜器铅同位素比值具有主次分明、类别多样的特征,主要利用的铅料类别与中原及北方地区一致,其余多类铅料资源可能来自长江中下游地区。

关键词:大韩墓地;东周时期;青铜器;科学分析

Abstract: The composition, metallography and lead isotope ratios analysis are used to research the bronze wares from the first excavation of Dahan Cemetery, Tengzhou City, Shandong Province. The bronze vessels during the late Spring and Autumn period were mainly lead-tin bronze with moderate tin content and kept stable, while high-tin bronze was more common in the early Warring States period. Metallography analysis shows that the thin-walled water-containers unearthed from the cemetery are all forged. An engraved water-container from M43 is an important example, which could be dated back to the late 6th century B.C. The lead isotope ratios of bronzes in Dahan cemetery has various types and the main type is consistent with the Central Plains regions. The other types of lead resources may be related to the middle and lower Yangtze River.

Key Words: Dahan Cemetery; Eastern Zhou Period; Bronze Wares; Scientific Analysis

大韩墓地位于山东省滕州市官桥镇大韩村东,2017年至今,山东省文物考古研究院与滕州市博物馆对墓地持续进行考古工作,基本了解墓地的国属及年代范围。大韩墓地布局完整,历时较长,其中的大中型墓自春秋晚期延续至战国,是研究泗水流域诸侯国的宝贵实例^①。2017至2018年进行的第一次

发掘出土了“郟大司马”等有铭铜器,其中M43、M39等重要墓葬已发表简报^②。2018至2019年第二、三次发掘材料正在整理中,其中包括墓地中等级最高的春秋晚期并穴合葬墓M208及M57,及部分战国早中期墓葬^③。

2018年以来,山东省文物考古研究院与北京大

* 本课题得到国家重点研发计划(2019YFC1520205、2020YFC1521606)、国家社科基金重大课题(17ZDA219)的资助。

学考古文博学院合作,对墓地出土的青铜器进行了取样,并作金相鉴定、成分及铅同位素比值分析。本文样品主要来自大韩墓地第一次发掘的 M44、M50、M48、M43、M39、M37、M42、M40 及 M45 这 9 座墓葬;前四座为春秋墓,绝对年代在公元前 6 世纪范围内;后五座为战国墓,绝对年代介于公元前 5 世纪中叶至前 4 世纪间。以上诸墓基本涵盖了大韩墓地大中型墓葬的年代跨度。

一、青铜器的合金成分

本次共分析 62 件金属器的主量元素成分,其中容器 53 件,兵器 8 件,工具 1 件。

样品经过树脂镶嵌、打磨抛光后,使用北京大学考古文博学院科技考古实验室 TM3030 超景深电子显微镜观察样品形貌,尽量选取无锈或少锈蚀区域,以联用能谱仪测定成分。样品采集时间为 90 秒,结果见表一。

本次分析的大韩墓地器物中,M50:75 钺为铅器,其余为青铜器。青铜容器以铅锡青铜为主要材质类别,其中三件薄壁刻纹容器 M43:34 刻纹鉴、M39:53 刻纹盘和 M42:55 刻纹匜的铅含量在 0.6%~1.1%间,明显较低。兵器及工具则兼有铅锡青铜及锡青铜两类材质,比例相近;部分兵器如 M40:46 剑为高锡青铜材质,锡含量可高达 24%以上。

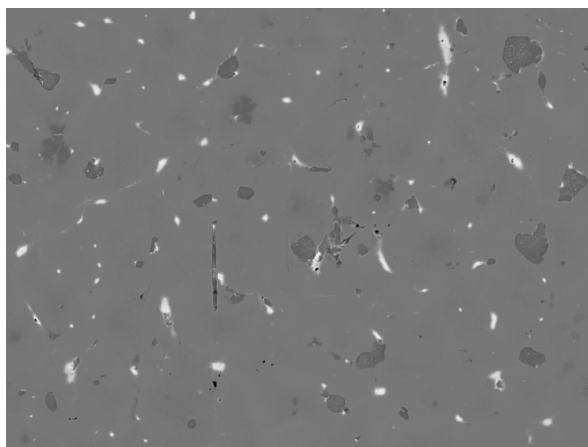
大韩墓地中,部分青铜器具有较高的铁含量。本次分析的 M43 所出 14 件容器,有 7 件含铁量在 1%以上,占比 50%。M43:22 鼎两份样品的含铁量甚至超过 2%,从背散射电子像中可见大量灰黑色硫铁夹杂物相存在(图一)。年代偏晚的 M39、M37 仍然有类似现象,M39 所测 18 件容器中有 7 件含铁量高于 1%(图二)。青铜器基体中较高含量的硫、铁应来自硫化矿冶炼出的粗铜,并且说明青铜器铸造前未对铜料进行反复精炼。

大韩墓地中,部分青铜器具有较高的砷含量。

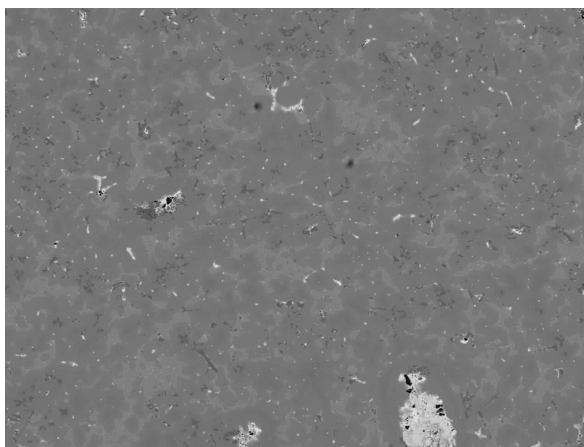
表一 山东滕州大韩墓地出土青铜器合金成分分析结果

实验室编号	器物号	器物名	取样部位	质量分数/%							
				O	S	Fe	Cu	Sn	Pb	As	Si
277751	M44:20	三足敦	腹部破洞	0.8	0.7	0.2	80.4	13.6	4.4		
277752-1	M44:25	浴缶	盖近环钮处	0.7	0.7	0.1	83.0	11.1	4.4		
277752-3			耳残处	0.5	0.5		85.0	10.4	3.6		
277754	M44:28	浴缶	腹底残片	0.9	0.9	0.5	80.4	14.5	2.9		
277755	M44:37	盘	腹残片	0.6	0.6	0.6	78.8	15.2	4.1		
277756	M44:38	匜	近流下腹处	1.1	1.0	0.3	77.1	13.7	6.7		0.1
277764	M50:15	盘	腹残片	1.6	1.1	0.7	76.5	13.9	6.2		
277765	M50:17	敦	盖残片	1.4	1.4		77.7	10.3	8.8		0.4
277766	M50:18	匜	底铸缝	0.6	0.7	0.2	80.9	14.1	3.5		
277945	M50:75	铅钺	残片	2.6	1.9		1.8		90.1	1.2	2.3
277757	M48:7	平底敦	器折沿	1.0	0.5	0.4	79.8	14.7	3.6		
277758	M48:8	盘	底残片	0.8	0.7	0.5	79.8	14.1	4.2		
277759	M48:14	舟	底残片	1.6	0.7		75.5	17.2	5.0		
277760	M48:16	盖鼎	盖近口沿处	0.9	1.1	0.8	77.7	13.5	5.0		
277761-1	M48:18	平底敦	盖口沿残片	1.1	1.0	0.5	76.6	13.9	6.3		0.6
277761-2			腹近底残处	1.0	1.0	0.6	79.2	14.1	4.2		
277735	M43:20	浴缶	腹残片	0.8	0.7	1.1	76.1	14.4	5.9	1.1	
277736-1	M43:21	鼎	腹残片	1.2	1.1	1.0	77.6	14.8	4.3		
277736-2			盖残片	0.6	1.3	1.3	79.0	12.8	5.1		
277737-1	M43:22	鼎	耳残处	0.4	1.2	2.7	86.8	6.0	2.9		
277737-2			足残断处	1.0	1.6	2.3	80.8	5.6	8.6		
277738-1	M43:23	甗	甗耳下残处	0.6	0.7	0.9	75.7	14.5	6.1	0.8	0.8
277738-2			甗腹部	0.6	0.8	1.9	78.3	13.5	5.0		
277739	M43:24	环钮鼎	盖残处	1.0	0.3		83.6	11.4	3.7		
277740-1	M43:25	浴缶	耳下腹部	0.5	0.4	1.0	79.8	14.3	3.3	0.8	
277740-2			腹片	0.6	0.6	0.7	77.6	14.6	4.4	1.1	
277741-2	M43:26	盖豆	腹残处	0.9	0.9	1.0	81.6	12.1	3.6		

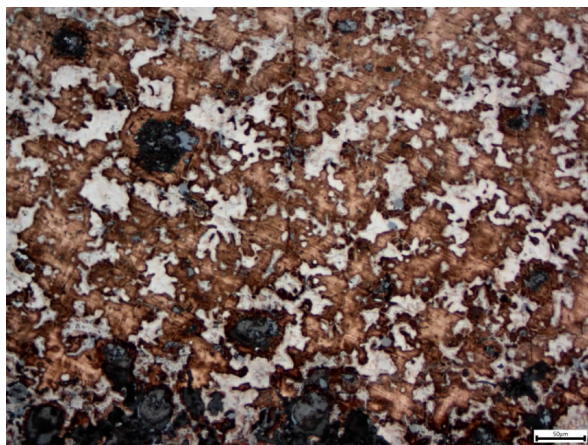
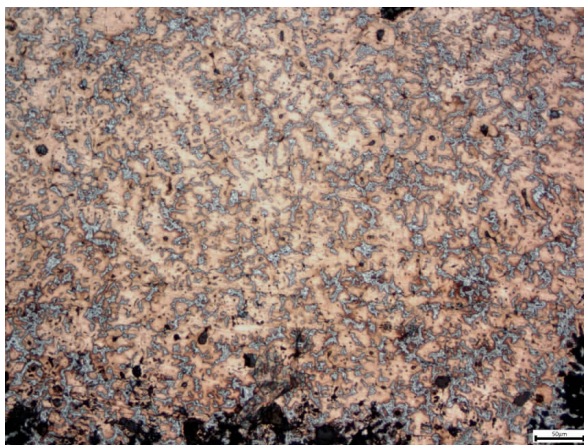
277742	M43:27	盖豆	柄残断处	0.9	0.5	0.8	81.4	10.9	5.5		
277743	M43:28	盖豆	底腹残片	0.5	0.3	0.3	79.2	12.9	6.2		
277744	M43:29	盖豆	座残处	1.2	1.4	1.0	74.0	11.4	10.4	0.6	
277745	M43:30	匜	腹部裂隙	0.7	0.2		81.5	14.5	3.1		
277746	M43:31	三足舟	腹变形处	0.7	0.5	0.2	80.5	13.5	4.7		
277747	M43:33	盘	底残处	0.7	0.5	0.2	75.1	18.6	4.6		0.2
277748	M43:34	刻纹鉴	残片	1.1			83.5	14.3	1.1		
277876	M43:38	戈	阑	11.4		0.1	54.6	33.7	0.2		
277877	M43:41	铍	铉	22.3	0.2	0.4	32.9	38.7	3.5	1.3	0.7
277878	M43:42	铍	铉	0.2		0.1	75.4	23.5	0.8		
277879	M43:45	钺	柄残处	0.2	0.3	0.1	81.8	14.9	2.8		
277880	M43:49	铍	残铉	13.0	0.4	0.3	55.2	15.1	13.4	2.3	0.4
277881	M43:75	削	带刃残块	0.4		0.1	85.4	13.9	0.2		
277774	M43:77	剑	刃断处	15.3			38.9	43.9	1.2		0.6
277882			外裹金箔	1.8	Ag 6.7 Au 91.5						
277705-1	M39:6	簠	矩足残片	0.8	0.5	0.4	78.9	14.7	4.1		0.6
277706	M39:8	提链壶	残链段	11.5	0.5		53.8	28.3	5.3		0.5
277707	M39:9	簠	直壁残片	0.6	0.6	2.4	78.5	14.5	3.3		
277708	M39:10	匜	腹近口沿处	0.5	1.0	1.7	79.1	12.0	4.5	1.0	0.3
277709	M39:11	盘	腹耳间残处	0.7	1.6	2.1	77.0	11.3	5.9	0.9	0.6
277710	M39:12	鼎	足断处	1.4	0.8	0.4	80.8	12.2	3.4	1.0	
277712-1	M39:13	鼎	盖残片	1.9	1.7	0.8	76.2	8.4	11.1		
277712-2			底铸缝	1.4	1.4	0.8	74.1	14.6	7.5		0.2
277713	M39:16	鼎	足残处	3.5	1.3	0.1	67.0	12.6	15.5		
277714	M39:17	盖豆	捉手残片	0.6	1.1	0.3	80.4	12.7	4.7		0.2
277715	M39:22	盖豆	盖裂隙	1.7	0.4	0.3	80.7	14.7	2.2		
277716-1	M39:26	盖豆	柄上沿	0.5	0.5		80.6	15.1	3.1		0.2
277716-2			器折沿	0.7	0.4		83.2	13.7	2.0		
277717	M39:27	盖豆	腹残片	0.8	0.6	0.3	82.9	13.0	2.5		
277718-1	M39:28	鉴	口沿残处	0.6	0.5	0.2	85.3	11.0	2.5		
277718-2			兽首背面	0.5	0.5		81.6	12.4	4.3		0.7
277719-2	M39:36	三足舟	器底残洞	0.9	0.4	0.1	80.6	13.4	4.6		
277720-1	M39:39	鉴	口沿残片	0.5	0.6	0.4	84.0	10.1	4.3		
277720-2			腹残片	0.7	0.6		83.7	11.8	3.0		0.3
277720-3			衔环残处	0.4	0.4	0.2	83.0	11.3	4.7		
277721	M39:40	浴缶	腹残处	0.5	0.9	2.4	79.6	11.5	4.6	0.5	
277722	M39:41	浴缶	腹变形处	0.7	0.9	1.7	79.3	13.2	4.3		
277723	M39:53	刻纹盘	腹片	0.6		0.2	84.9	13.7	0.6		
277702-1	M37:23-1	盖鼎	盖残片	2.9	1.0	0.5	69.1	12.0	13.9	0.7	
277702-2	M37:23-2	盖鼎	腹残片	0.8	0.8	1.5	76.8	14.9	4.6	0.6	0.1
277702-3			盖残片	0.7	0.8	0.8	80.5	15.0	2.3		
277703	M37:23-3	盖鼎	捉手内侧	0.7	0.9	2.7	74.9	15.5	5.3		
277704	M37:24	盖鼎	腹残处	1.3	0.7	0.1	79.6	13.2	4.3	0.8	
277731	M42:30	盖豆	座残片	0.8	0.4		79.4	16.4	2.9		
277732	M42:55	刻纹匜	残片	0.6	0.1	0.1	87.6	10.9	0.7		
277733	M42:57-2	舟	腹	0.7	0.3	0.1	78.1	17.1	3.7		
277770	M40:46	剑	刃断处	0.8	0.1		74.9	24.2			



TM3030_6842 2018/10/22 HL D6.3 x1.0k 100 μm

图一 大韩 M43:22 鼎
背散射电子像(1000×)

TM3030_6823 2018/10/22 HL D6.3 x300 300 μm

图二 大韩 M39:9 簠直壁残片
背散射电子像(300×)图三 大韩 M43:25 浴缶
显微金相组织(200×)图四 大韩 M42:57-2 舟
显微金相组织(200×)

M43 的一对浴缶及 M39 的铸制盘匱, 含砷量均高至 1% 左右。M43:25 浴缶显微金相组织中可见多角状 ($\alpha+\delta$) 共析体的边缘团聚富砷偏析相, 偏析物相整体呈胞状弥散分布于固溶体基体内(图三)。青铜器中的砷主要由铜料引入, 但 M50 铅铈也含有约 1% 的砷, 则由此知含铅 10% 的青铜器中, 通过铅料能够引入约 0.1% 的砷。

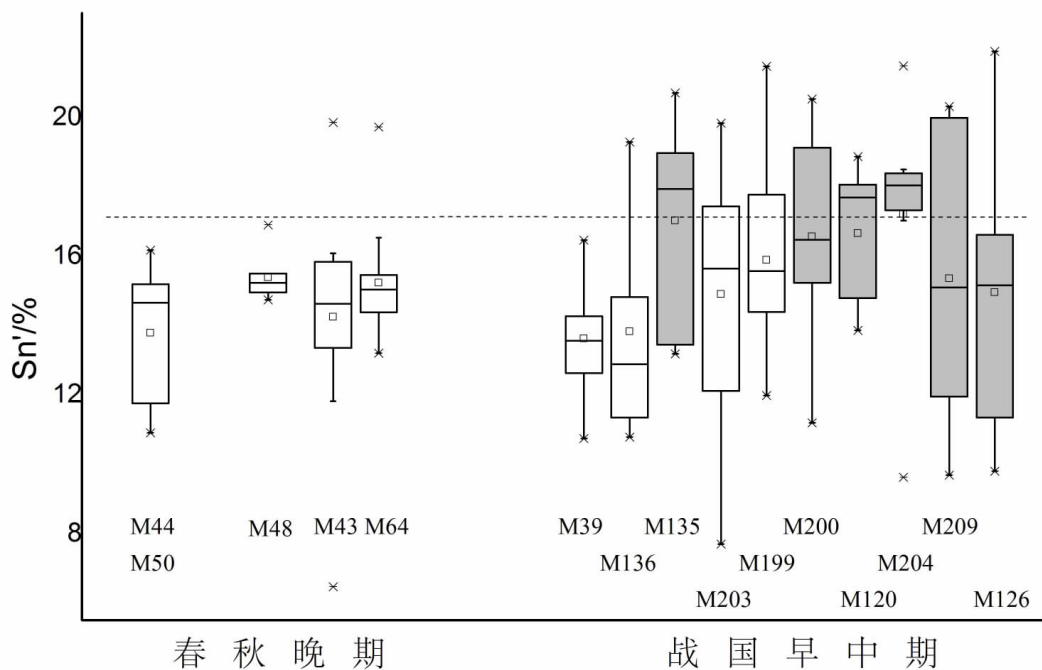
大韩墓地青铜容器的锡含量, 随时代有序变化, 在春秋时期较为稳定, 进入战国后迅速升高。大韩墓地中较早的 M44、M50、M48 及 M43 诸墓, 所出容器的锡含量较为适中, 32 件器物中有 29 件集中在 10~16% 之间; 其余的 3 件中, M43:22 鼎含锡量不足 6%, 为低锡容器^④; M48:14 舟及 M43:33 盘的含锡量高于 17%, 为高锡容器。大韩墓地年代居中的 M39 及并穴合葬墓 M37, 锡含量仍然较为集中, 体现合金技术保持稳定。这两座墓所测的 22 件容器中, 含锡量均介于 10~16% 间。大韩墓地约与 M39 同时或稍晚的墓葬中, 开始大量随葬越式鼎、原始瓷及印纹硬陶器, 此

批墓葬随葬青铜器的锡含量大多较高。大韩 M42 随葬硬陶罐, 所测 3 件容器中, 除刻纹匱外, 其余两件样品的含锡量均在 16% 以上。M42:37-2 舟的显微金相组织中, 可见大量细密的 ($\alpha+\delta$) 共析体, 能够反映基体的锡含量较高(图四)。

大韩墓地第二、三次发掘的战国早中期墓葬常常随葬越式鼎, 这些越式器物大多为高锡青铜, 具有鲜明的材质特色, 可以增进对战国早期越文化青铜器技术面貌的认识。结合这部分战国墓的分析结果, 可以初步总结大韩墓地青铜器锡含量的历时变化规律(图五)。春秋中晚期之际至春战之际, 墓地青铜器锡含量适中稳定; 战国早中期, 青铜器锡含量普遍升高, 其中越式青铜器高锡的特征尤为显著。

二、锻制刻纹青铜器的金相分析

滕州大韩墓地出土多件薄壁盘、匱、鉴, 其中大部分器表均饰有细密刻纹。这批刻纹容器历时完整, 题材丰富, 是研究东周刻纹铜器的难得实例。



图五 大韩墓地部分墓葬出土青铜容器锡含量随时代变化规律*

注：带阴影的箱式图对应随葬越式鼎的战国墓

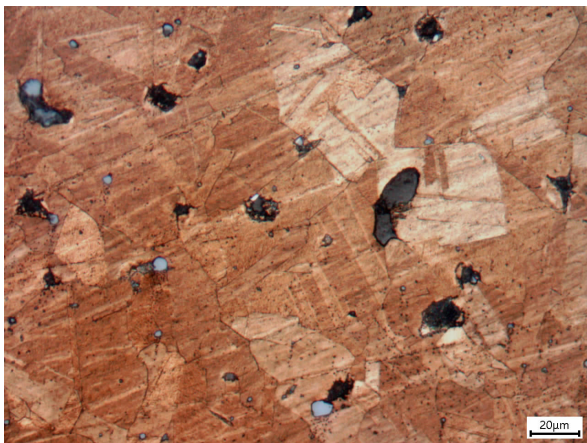
大韩墓地薄壁刻纹盘、匜、鉴皆为锻制成型。大韩 M43:34 刻纹鉴(或深腹盘,发掘简报载 M43 出有两件盘,即“郟大司马”附耳三蹄足盘及此盘)、M39:53 刻纹盘等器经 X 射线成像,均未见金属质芯撑。M43:34 鉴的显微金相组织中可见大量等轴晶及孪晶,少量铅颗粒及含硫夹杂物呈散分布(图六),表明经过热锻加工。M39:53 刻纹盘残碎较甚,显微金相组织中可见腐蚀沿晶界展开,边缘有大量应力线;保存较好的部分可见清晰的等轴晶及少量孪晶,表明也经过热锻加工(图七)。

大韩墓地目前整理所见最早的刻纹器是 M43:34 鉴(图八)。同墓 M43:22 捉手盖鼎与薛故城 M6 鼎相似^⑥;与楚文化区相比,大致介于下寺 M2 与 M10 之间^⑦,年代清晰。此鉴直口稍内敛,弧腹小平底,环耳衔环并铆接于薄壁器身。春秋晚期此类深腹的盘形器物较罕见,春战之际至战国初年则见于江苏镇江王家山(图九)及苏州虎丘东周墓^⑧;战国早中期越地流行类似器形的原始瓷鉴,实例如无锡鸿山邱承墩鉴^⑨。大韩 M43 鉴内壁局部可见细密间断的刻划纹道(图一〇),但由于器物出土时残碎,且锈蚀严重,纹饰保存不佳。通过对残片进行 X 射线成像及图像处理,发现近口沿区域均为素面,刻纹主要施于器内底及下腹近底处(图一一)。

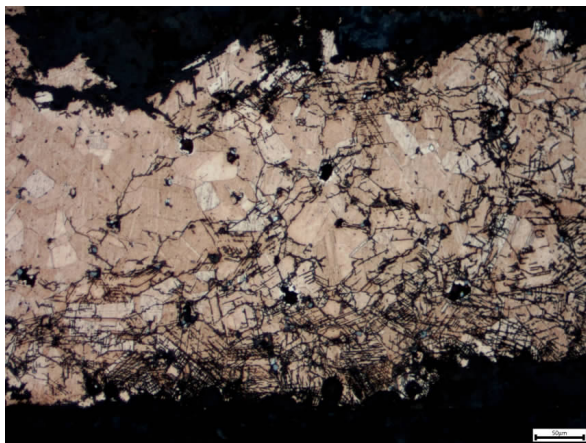
大韩 M43 鉴是目前最早的刻纹盘匜鉴类水器。有研究认为,刻纹容器始见于春秋中期,最初应用的器类主要是盒(斗),且多为锻制薄壁器物^⑩。较此稍晚,淮河流域出现锻制刻纹的器物,如春秋中期偏晚的枣庄徐楼 M1 即出现锻制刻纹舟^⑪,大韩 M43 则是

目前所见最早的盘匜鉴类水器。江淮地区无刻纹装饰的锻制容器则更多,春秋中晚期之际的蚌埠钟离君柏墓即出有薄壁铜匜^⑫;春秋晚期实例包括湖北郧阳乔家院 1990M 盘^⑬、襄阳山湾 M19 及 M23 盘^⑭、襄阳团山 M1 盘等^⑮。大韩 M43 鉴的国属尚难以准确把握,虽然春战之际以降,类似的鉴(深腹盘)在长江下游地区已有两例发现,但目前所见春秋阶段的实例集中于江淮地区^⑯。故大韩 M43 鉴也存在本地制作或来自其他地域的可能性,其称名、用途及来源仍需深入研究。

大韩墓地出土锻制刻纹铜器的墓葬较多,年代跨度大,能够展现容器锻制及刻纹技术多阶段的演变。自大韩 M43、M57 等春秋墓以降,直至 M126 及 M209 等战国中期墓,均出刻纹器。据初步整理统计,出土锻制刻纹容器的墓葬在十座以上。由徐楼 M1 及大韩 M43 的刻纹器知,春秋中期晚段至春秋晚期早段,刻纹逐渐施用于盘、匜、舟等水器上^⑰,纹饰多见禽鸟纹、蟠蛇纹、龟纹、水波纹等适用于水器的主题,并且刻纹常施于器内底,留白较多。春秋末期至战国早中期,汉水中游地区刻纹器减少,淮泗地区刻纹器仍然十分流行,吴越及中原、海岱等各主要文化区也开始大量出现锻制刻纹器物。此阶段刻纹器的形态特征、纹饰主题及流布,滕铭予已有系统梳理及论述^⑱。由此观之,淮泗地区锻制刻纹容器延续时间长、刻纹主题演变较为连贯,可能是此类器物的产源之一。春秋晚期刻纹器在汉水中游逐渐减少,在长江下游地区迅速增多,这一分布规律也与楚和吴、越先后控制淮泗的历史进程相合。



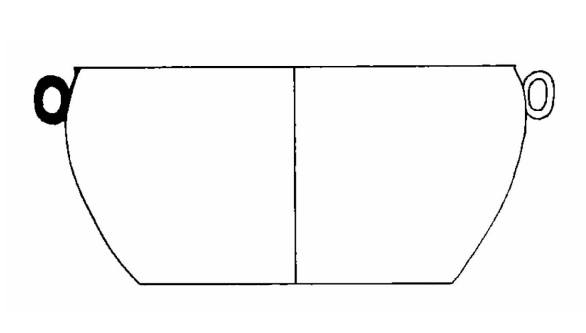
图六 大韩 M43:34 刻纹盘残片
显微金相组织 (500×)



图七 大韩 M39:53 刻纹盘残片
显微金相组织 (200×)



图八 大韩 M43:34 刻纹鉴



图九 江苏镇江谏壁王家山出土刻纹铜鉴^⑤



图一〇 大韩 M43:34 鉴局部刻纹照片



图一一 大韩 M43:34 鉴残片 X 射线成像照片
(背景图)及残存刻纹示意图(经线描处理加深)

三、金属器的铅料来源

本次共报道大韩墓地 23 件样品的铅同位素比值数据,其中 22 件样品来自 M43、M39 等中型墓,1 件带钩样品来自战国末期的小型墓 M29。

青铜及铅锡质样品以王水加热溶解后,以北京大学考古文博学院科技考古实验室 Prodigy SPEC 型电

感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定溶液铅含量,归一化后列于表二第 5 列。溶液稀释至 Pb^{2+} 浓度低于 $0.5mg/l$ 。向其中加入 $0.5mg/l$ 的 Tl_2SO_4 溶液作为内标^⑨。铅同位素比值测定在北京大学地球与空间学院造山带与地壳演化教育部重点实验室的 VG Axiom 型多接受双聚焦等离子质谱仪(MC-ICP-MS)上完成,结果列于表二后 3 列。 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 及 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 比值误差小于 0.05%, $^{206}Pb/^{204}Pb$ 比值误差

小于0.1%。

为便于讨论,本文将铅同位素比值常见区间分为三类,以 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 记,可将0.860~0.875间记作A类区间,0.840~0.860的记作B类,0.875~0.900间记作C类。若以 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 对 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 作图,则A类区间居中,春秋时期样品大多集中在一条经验参考线 l_0 上: $y=1.6162x+0.7288$,则落在直线处的C类数据记作 C_0 类,处于直线上方的数据记作 C_2 类。

分析大韩墓地青铜器的铅同位素比值时,从总体时代特征入手,同时兼顾器物的风格,按时代及国别分组观测。大韩墓地出土青铜器按风格可以大致分为四类,其一为中原(以晋周为代表)文化及海岱(以齐为代表)文化风格的器物,其二是楚文化器物,其三是吴越文化器物,其四为郟器及暂难确定国属的融合型器物。限于学力及材料整理修复进度,本文仅讨论其中部分较为典型的实例。

大韩墓地公元前6至前5世纪青铜及铅质样品,

比值大部分落在参考线 l_0 上,其中铅焊料等高铅含量样品,比值主要为 C_0 类,体现与中原地区各诸侯国的共性。自春秋晚期的大韩M50、M43至春战之际及战国早期的大韩M39、M42,铅同位素比值特征大致相似,即以 C_0 类为主,兼有少量A、B类比值。纯铅或近纯铅样品,比值高度集中, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 分布于0.889~0.892的较窄区间内,可以指示 C_0 类铅料的比值特征。本期第一类器物如M50三足敦、M43盖豆(图一二)类的比值多为 C_0 类;其余三类器物风格各异,但比值仍以 C_0 类为主,A、B类比值的比例则高于第一类器物。大韩M44浴缶(图一三)与徐楼M1、钟离君柏墓浴缶相似,比值为B类;M43郟大司马盘为A类,M43郟大司马匜及M39簠为C类。又如M39:13箍口鼎饰“S”纹,很可能来自长江下游地区,比值为 C_0 类;M40越王州句剑为锡青铜材质,比值为B类。

大韩墓地公元前4世纪青铜器样品,比值大部分

表二 山东滕州大韩墓地出土金属器铅同位素比值分析结果

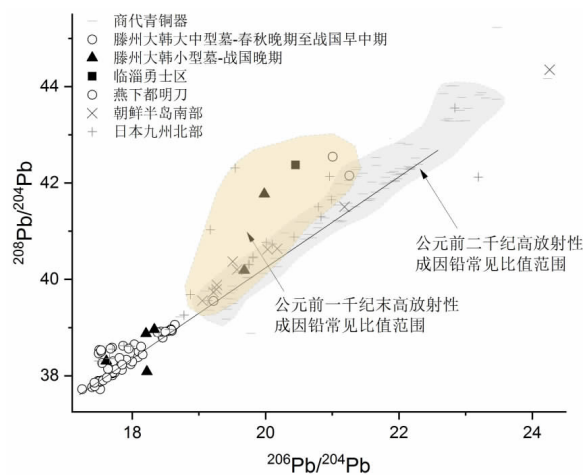
分析编号	器物号	器物名	分析部位	据 ICP-AES 测值 估算铅含量/%	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{234}\text{Pb}$
190984	M44:20	三足敦	腹残处	25	0.8777	2.1471	17.704
181146	M44:28	浴缶	腹底	28	0.8450	2.0955	18.600
181149	M48:6	匜	足焊料	86	0.8894	2.1667	17.456
181150	M50:17	三足敦	盖残片	37	0.8879	2.1644	17.490
190985	M50:75	铅铍	铅残片	100	0.8884	2.1646	17.473
181144	M43:25	浴缶	基体	24	0.8924	2.2009	17.507
191145	M43:25	浴缶	耳焊料	99	0.8891	2.1656	17.450
190982	M43:26	盖豆	柄焊料	97	0.8891	2.1657	17.460
190983	M43:30	有铭匜	腹部基体	12	0.8766	2.1457	17.741
181145	M43:33	有铭盘	基体	17	0.8617	2.1223	18.087
181141	M39:6	簠	基体	20	0.8883	2.1666	17.490
190394	M39:8	提链壶	链锈蚀	6	0.8791	2.1493	17.703
201006	M39:13	鼎	基体	14	0.8792	2.1498	17.703
190395	M39:16	鼎	足焊料	99	0.8893	2.1683	17.435
181142	M39:27	盖豆	柄焊料	93	0.8919	2.1705	17.398
190396	M39:28	鉴	耳焊料	99	0.8999	2.1865	17.252
190397	M39:54	刻纹匜	腹部基体	10	0.8785	2.1495	17.710
181200	M37:23	盖鼎	盖残片	29	0.8805	2.1529	17.519
181143	M42:30	盖豆	座残片	31	0.8867	2.1617	17.519
190981	M40:46	有铭剑	刃残处	3	0.8551	2.1117	18.435
181147	M45:3	距	上阑	10	0.8830	2.1622	17.639
181148	M45:66	戈	胡底	3	0.8717	2.1399	17.914
181199	M29:1	带钩	锈蚀	94	0.8367	2.0901	18.221



图一二 大韩 M43:29 盖豆

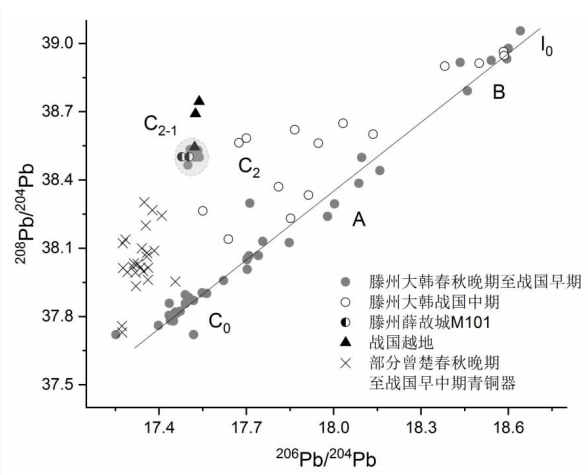


图一三 大韩 M44:28 浴缶

图一四 大韩墓地战国晚期小型墓出土青铜器
铅同位素比值及相关比较

布于参考线 l_0 右上方,以 C_2 类为主。典型实例如大韩 M45:3 距, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 17.64, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 38.14, 与长治分水岭 M25:45 鼎十分相近^⑩。大韩及薛故城墓地金属器铅同位素比值由 C_0 向 C_2 的过渡发生于公元前 5 世纪末^⑪, 与三晋及燕等主要文化区基本同步^⑫, 而汉水中游地区的楚地大致发生于公元前 5 世纪初^⑬。由此观之, 在公元前 5 世纪, C_2 类铅料的应用情况可以指示各诸侯国在资源层面的亲疏关系, 薛、邶等泗上诸国的铅料资源与以三晋为中心的中原地区更接近, 而与曾、楚为代表的汉淮地区存在差异。

大韩墓地公元前 3 世纪青铜器样品, 比值较为散乱, 其中有较高比例的高放射性成因铅 (HRL 类比值)。此类比值在战国中晚期一度增多, 至汉初又逐渐减少, 具有较强的时代特征^⑭。大韩 M29 带钩的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 在 0.84 以下; 大韩第二、三次发掘的战国末期小型墓中, 部分带钩的 $^{206}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 低至 0.79~0.80, 更偏高放射性成因端 (图一四)。本阶段类似比

图一五 大韩及薛故城出土部分青铜器
铅同位素比值及与越地青铜器的比较

值的青铜器, 散见于中原及南方各地, 而相对集中于山东及朝鲜半岛周边, 齐国正位于实例分布的几何中心。金正耀曾分析过河北易县燕下都出土的明刀, 其中两件早期明刀为 HRL 类比值^⑮。朝鲜半岛及日本九州地区公元前一千纪末期的细形剑等武器也多为此类比值^⑯。韩国完州上林里所出中国式铜剑^⑰, 白云翔曾讨论此批铜器的风格及制作者与中国东部沿海地区有关^⑱。大韩墓地出土 HRL 类比值的青铜器, 表明战国时期高放射性成因铅的产地, 仍然需要重点考虑中国尤其是山东境内的可能性, 具体来源仍值得进一步探索^⑲。

大韩墓地春秋晚期至战国早中期还存在一类特殊的铅料, 流行范围集中于淮泗及越地。此类铅料的特征是 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 在 0.88~0.90, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 在 2.18~2.21 间 (表三)。若以 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 对 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 作图, 则此类数据分布于左上方。由于大部分 C_2 类比值较为离散, 内部仍可通过聚类再行分组, 故而可将上述比

表三 东周淮泗及越地部分器物的铅同位素比值

区域	地点	器物号	器物名	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	数据来源
泗水流域	滕州大韩	M43:25	浴缶	0.8924	2.2009	17.507	本文
	滕州大韩	M135:38	越式鼎	0.8913	2.1971	17.523	
	滕州大韩	M199:20	缶	0.8922	2.1981	17.500	
	滕州大韩	M199:24	鼎	0.8912	2.1952	17.539	
	滕州大韩	M203:2	缶	0.8911	2.1974	17.534	
	滕州薛故城	M101:30	盖豆	0.8934	2.2029	17.479	张吉
滕州薛故城	M101:32	鼎	0.8924	2.1997	17.503		
越地/百越	宁波庶来	采集	俑内铅块	0.8944	2.2078	17.525	王颖琛
	宁波鱼山	T0509②:5	锄	0.8945	2.2092	17.538	
	罗定南门垌	M1	鼎	0.8921	2.1998	17.522	金正耀

值类别特别记为 C_{2-1} 类。此类比值目前最早见于大韩 M43:25 浴缶, 在大韩墓地其他墓葬及薛故城 M101 也有发现^⑧。泗水流域以外的此类比值, 还见于金正耀分析的广东罗定太平南门垌 M1 鼎, 其 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为 0.892, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为 2.200, 也属于 C_{2-1} 类比值^⑨。南门垌 M1 时代大致为春秋之际^⑩, M1 鼎的纹饰为变形雷纹, 与江苏六合程桥 M2 鼎近同^⑪。同时期的东南地区, 王颖琛分析的浙江宁波庶来遗址的铜俑内填铅、鱼山遗址出土的铜锄^⑫, 比值也与此相近, 而不同于长江中游地区青铜器(图一五)。故而 C_{2-1} 类比值或为淮泗及长江下游地区特有的比值类型, 主要流行于春秋晚期至战国早中期^⑬。

四、总结

大韩墓地第一次发掘所获青铜器, 时代以春秋晚期至战国早中期为主。合金成分以铅锡青铜为主流, 锻制容器及兵器受加工技术或使用功能限制, 铅含量较低。墓地中部分青铜器具有较高的铁、砷含量, 反映较为特别的铜料来源。春秋晚期的青铜容器锡含量适中, 仅见个别容器为高锡或低锡材质, 反映合金工艺较为稳定。战国早中期的青铜容器, 锡含量明显升高, 出现大量高锡青铜器。

大韩墓地出土了大量薄壁刻纹容器, 经金相分析均为锻制成型。其中 M43 刻纹鉴是目前最早的锻制刻纹水器。自 M43 以降, 大韩多座墓葬均出土刻纹器, 其中不乏保存完好、工艺精湛的佳品, 对探讨刻纹技术流变、刻纹器物的溯源均具有重要研究意义。

大韩墓地的铅料资源与邻近的薛故城墓地最为相似, 具有类别丰富、主次清晰、变化有序的特点。大韩墓地在春秋晚期至战国早期主要利用 C_0 类铅料, 进入战国中期后转而利用 C_2 类铅料, 与三晋及燕等主要文化区同步, 而与汉水中游及汝颍流域的楚地青铜器有所差异。大韩墓地的南方风格青铜器中, A、B

类铅料比例较高。此外从大韩 M43 开始出现的 C_{2-1} 类比值, 在越地青铜器中有所发现, 可能是东南地区特有的资源类别。

大韩墓地第一次发掘所获青铜器, 可与薛故城尤楼墓地共同总结泗水流域诸国的金属资源与合金技术的历时性规律。铅同位素比值反映鄂、薛等国与中原地区具有大致相同的铅料及同步的变化规律; 而春秋晚期出现的锻制刻纹铜器, 战国早期多见的高锡青铜容器, 则能够详实地反映泗水流域与吴越地区的互动。通过铅料类别与合金技术, 可以初步总结泗上诸国铸铜业的资源与技术特征, 并能折射这一区域政治环境的变迁。

致谢: 本文铅同位素比值分析的前处理工作得到北京大学考古文博学院崔剑锋研究员指导, 高分辨质谱的测定工作由北京大学地球与空间科学学院黄宝玲副教授完成, X 射线成像工作由北京大学考古文博学院杨宪伟及王鑫先生完成, 特致谢忱!

注释:

①国家文物局主编:《2019 中国重要考古发现》, 第 78~83 页, 文物出版社, 2020 年。

②山东省文物考古研究院、滕州市文物局:《山东滕州市大韩东周墓地第一次发掘简报》,《考古》2021 年第 2 期。

③河南省文物考古研究院等编:《黄淮七省考古新发现(2018)》, 第 203~208 页, 大象出版社, 2020 年。

④此鼎为箍口鼎, 盖顶具圈柱形捉手, 捉手内心有简化重环纹, 其余区域均素面, 制作较为简陋。器底铸缝反映分范方式为四块腹范加一块底芯, 是汉淮地区春秋中晚期常见的铸型。

⑤镇江博物馆:《江苏镇江谏壁王家山东周墓》,《文物》1987 年第 12 期。

⑥山东省济宁市文物管理局:《薛国故城勘查和墓葬发掘报告》,《考古学报》1991年第4期。

⑦河南省文物研究所、河南省丹江库区考古发掘队、浙川县博物馆:《浙川下寺春秋楚墓》,文物出版社,1991年。

⑧苏州博物馆考古组:《苏州虎丘东周墓》,《文物》1981年第11期。

⑨南京博物院、江苏省考古研究所、无锡市锡山区文物管理委员会编著:《鸿山越墓发掘报告》,第186~187页,文物出版社,2007年。

⑩南普恒、王晓毅、陈小三等:《山西隰县瓦窑坡 M30 出土刻纹铜斗的制作工艺》,《考古》2020年第7期。类似纹饰的器物见于北京延庆玉皇庙 M2 及河南淇县宋庄 M4,自公元前6世纪初即开始流行,是目前所见最早的锻制容器类别。

⑪山东省文物考古研究所编著:《海岱考古》(第七辑),第70页,科学出版社,2014年。

⑫安徽省文物考古研究所、蚌埠市博物馆编著:《钟离君柏墓》(上册),文物出版社,2013年。

⑬郧阳地区博物馆:《湖北郧县肖家河春秋楚墓》,《考古》1998年第4期。

⑭湖北省博物馆:《襄阳山湾东周墓葬发掘报告》,《江汉考古》1983年第2期。

⑮襄樊市博物馆:《湖北襄阳团山东周墓》,《考古》1991年第9期。

⑯大韩 M43 鉴以外,还包括湖北随州均川刘家崖墓地出土鉴,现展出于随州市博物馆。刘家崖 1975 年出土诸器虽分三次发现,但总体年代集中于春秋晚期。见随州市博物馆:《湖北随县刘家崖发现古代铜器》,《考古》1982年第2期。

⑰张吉、梁超、王志刚等:《襄阳余岗墓地出土青铜容器的金相及成分分析》,《江汉考古》2019年第3期。

⑱滕铭予:《东周时期刻纹铜器再检讨》,《考古》2020年第9期。

⑲崔剑锋、吴小红:《铅同位素考古研究以中国云南和越南出土青铜器为例》,第57页,文物出版社,2008年。

⑳崔剑锋、韩炳华、吴小红等:《长治分水岭青铜器矿料的铅同位素比值分析》,山西省考古研究所等编著:《长治分水岭东周墓地》,第386~391页,文物出版社,2010年。

㉑张吉、孙波、郝导华等:《山东滕州薛国故城出土部分青铜器的时代及科学分析研究》,《中国国家博物馆馆刊》2020年第10期。

㉒柏艺萌、徐韶钢、陈建立等:《辽宁建昌县东大杖子墓地 M11 出土铜器的科学分析》,《南方文物》2021年第3期。

㉓楚地青铜器如春秋末期的乔家院 M5、战国初年的上蔡郭庄 M1,均已大量使用 C₂ 类铅。见刘铮峰:《东周楚系青铜器的冶金考古研究》,中国科学院大学博士学位论文,2017年;Zhengfeng Liu, et al., A lead isotope study of the fourth century B.C. bronze artifacts excavated from Guozhuang Chu graveyard in Shangcai County, Henan Province, Central China, Archaeological and Anthropological Sciences, (2019)11: 2759-2769.

㉔张吉:《东周青铜器的资源与技术研究——以汉淮地区为中心》,第271~272页,北京大学博士学位论文,2020年。

㉕金正耀、[美]W. T. Chase、[日]马渊久夫等:《战国古币的铅同位素比值研究——兼说同时期广东岭南之铅》,《文物》1993年第8期。

㉖李刚:《朝鲜半岛及日本细形青铜武器的原料产地》,《文物保护与考古科学》2006年第3期;H. Mabuchi, Y. Hirao, M. Nishida, Lead isotope approach to the understanding of early Japanese bronze culture, Archaeometry, 27 (1985) 131-159.

㉗[日]平尾良光:《古代東アジア青銅の流通》,鶴山堂,2001:72.

㉘白云翔:《从韩国上林里铜剑和日本平原村铜剑论中国古代青铜工匠的两次东渡》,《文物》2015年第8期。

㉙北京大学考古文博学院与山东省文物考古研究院合作,对山东临淄张家庄勇士区战国中晚期墓所出铜鼎进行过铅同位素比值分析,²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 为 0.779,²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 为 2.072,亦属 L 类比值。山东地区战国晚期青铜器的研究数据尚少,相关分布规律及流行时代仍待深入研究。崔剑锋、马渊久夫及刘睿良等学者亦尝试通过战国高放射性成因铅数据,认识商代青铜器的产源,见 Jianfeng Cui, Xiaohong Wu, Baoling Huang. Chemical and lead isotope analysis of some lead-barium glass wares from the Warring States Period, unearthed from Chu tombs in Changde City, Hunan Province, China, Journal of Archaeological Science, 38 (2011)1671-1679.

㉚[日]马渊久夫:《漢式鏡の化学的研究(6)一ミシシツピバレー型鉞床鉛の産地》,《考古学と自然科学》,63 (2012)29-46; Ruiliang Liu, Jessica Rawson, A. Mark Pollard, Beyond ritual bronzes: identifying multiple sources of highly radiogenic lead across Chinese history, Scientific Reports, 2018 (8).

㉛广东省博物馆:《广东罗定出土一批战国青铜器》,《考古》1983年第1期。

㉜南京博物院:《江苏六合程桥二号东周墓》,《考古》1974年第2期。

㉝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。

㉞此类比值的地质背景偏北方,来自胶东(及鲁东南)地区的概率较高,但目前还未发现与之完全重合的文献值。考虑到此类比值的器物均不早于春秋晚期,或与春秋中期之末(鲁襄公六年)齐灭莱并“迁民于郟”的历史背景有一定关联。

(责任编辑:周广明)