

# 三门峡虢国墓地 M2009 出土铁刃铜器的科学分析及其相关问题

王颖琛<sup>1</sup>, 刘亚雄<sup>1,2</sup>, 姜涛<sup>3</sup>, 陈坤龙<sup>1\*</sup>

1. 北京科技大学冶金与材料史研究所, 北京 100083

2. UCL Institute of Archaeology, London, WC1H 0PY, UK

3. 河南省文物考古研究院, 河南 郑州 450000

**摘要** 三门峡虢国墓地出土铁刃铜器是中原地区较早的用铁证据。利用金相显微镜、扫描电子显微镜—能谱仪(SEM-EDS)、电子探针(EPMA)等多种方法,对三门峡虢国墓地 M2009 出土的 3 件铁刃铜器进行了科学检测分析。结果显示,铜骹铁叶矛(STG001)铁质部分可见硅酸盐与氧化亚铁共生夹杂,且沿着加工方向拉长,其材质为块炼铁。铁刃铜削(SGT002)和铜内铁援戈(SGT003)残留铁金属颗粒中均检测出较为显著的 Ni 和少量 Co, SEM-EDS 线扫描分析显示 Ni 和 Co 在各相之间存在高低交错分布特征,判断其材质为陨铁,其 Ni 含量处于铁陨石 III C 和 III D 之间,原始结构应属极细粒八面体铁陨石(Off)或无纹铁陨石(Ataxite)类型。样品 STG001 和 SGT002 铜质部分均保留较为典型的锡青铜铸造组织形态,基体为已腐蚀的  $\alpha$  固溶体,残余( $\alpha+\delta$ )固溶体均匀分布,铜铁结合处无明显的晶粒变形和再结晶现象,显示该区域未经历铸后的冷热加工。由此推断,铁刃部分应是先锻打加工成形后,嵌入铸造铜质部分的组合陶范,通过铸接的方式与铜质部分紧密结合而形成铜铁复合器物。简要梳理了中国早期铁金属的使用证据,指出陨铁和人工冶铁制品在虢国墓地的同时出现,显示了该时期在研究中国铁冶金技术起源和传播中的重要地位。西北地区在早期块炼铁技术传播中扮演了重要角色,而生铁技术在中原地区的产生则与商周青铜铸造技术传统关系密切。

**关键词** 冶金史; 铜铁复合器; 陨铁; 块炼铁; 中国冶铁起源

**中图分类号:** TQ171.71 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-3154-05

## 引言

三门峡虢国墓地位于市区北部、黄河南岸的上村岭上,20 世纪 50 年代起,先后经过四次钻探和两次大规模的发掘工作,极大地推进了两周之际的考古学研究,亦为科技史、艺术史等领域提供了许多珍贵资料。其中, M2001 和 M2009 出土多件铁刃铜器,是目前所见中原地区使用铁器最早的实物例证之一,在中国冶铁技术发展史上具有重要意义。在《三门峡虢国墓》第一卷中,韩汝玢等先生公布了其中 6 件器物的研究成果(下文简称“原报告”),确认了陨铁和人工冶铁制品共存的现象,深入探讨了其重要意义,指出晋东南、豫西一带很可能是中国早期冶铁技术的中心地区<sup>[1]</sup>。本文对 M2009 出土的 3 件铁刃铜器样品再次进行了科学检测分析,并就铁刃材质及中原地区早期用铁等问题进行了探讨,以期

为相关研究提供有益的信息。

## 1 实验部分

### 1.1 样品

分析样品均出自三门峡虢国墓地 M2009,墓主虢仲为一代虢国国君。该墓于 1990 年下半年至次年 2 月发掘,共出土铁制品 10 件,均为铜铁复合材质,铁质部分锈蚀严重。为避免干涉文物本体,所取样品均为器物周围因锈蚀而自然脱落的碎屑。样品 SGT001,取自标本 M2009:730,铜骹铁叶矛,出土时铁质的锋部、叶部和铜质的骹部多已残损;铁质部分的下端呈圆形,与铜骹上部相连;矛体中部铜质隆脊,表面有条形枝状浅槽,内镶嵌绿松石片;器身残长 16.8 cm(图 1 左)。样品 SGT002,取自标本 M2009:710-2,铁刃铜削,出土时断已为三截,铁质部分因锈蚀严重多有残损,刃后上部

收稿日期: 2019-05-10, 修订日期: 2019-08-26

基金项目: 国家文物局文物保护科技优秀青年研究计划项目(2014220), 英国科学院牛顿国际奖学金项目(NIF160456)资助

作者简介: 王颖琛, 1989 年生, 北京科技大学冶金与材料史研究所博士研究生 e-mail: ycwang\_2010@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: kunlong.chen@ustb.edu.cn

有未透穿的圆孔；残长 15.2 cm，刃部残宽 2.0 cm(图 1 右上)。样品 SGT003，取自标本 M2009:703，铜内铁援戈，出土时铁援因锈蚀膨胀残断，铜质内、胡及援本部均存完好；铜质援本部、内部饰以绿松石片镶嵌；器身残长 19.0 cm，栏长 11.1 cm，内长 7.5 cm、宽 3.5 cm、厚 0.4 cm(图 1 右下)。

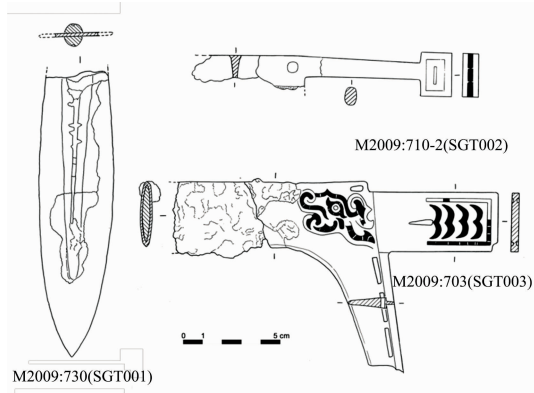


图 1 三门峡虢国墓地 M2009 出土铁刃铜器

Fig. 1 Bronze objects with iron blade unearthed from M2009 of the Guo State Cemetery in Sanmenxia

## 1.2 方法

样品沿剖面方向包埋镶嵌，经打磨、抛光后，置于 LeicaDM4000M 金相显微镜下，观察显微组织、锈蚀状况和残余金属情况，并拍照记录；经喷碳处理后，使用扫描电镜能谱仪(SEM-EDS)和电子探针分析仪(EPMA)进行微观形貌观察和成分测定。所用 SEM 型号为 FEI Quanta 250，配备 BrukerXFlash6 能谱仪；工作条件为加速电压 20 kV，工作距离 14~15 mm，能谱分析激发时间约 60 s；部分样品微观结构使用 Zeiss Ultra 55 热场发射扫描电镜拍摄。电子探针型号为 Jeol JXA-8230，工作条件为加速电压 20 kV，探针电流  $1 \times 10^{-8}$  A，束斑直径约  $1 \mu\text{m}$ 。

## 2 结果与讨论

经显微镜观察，3 件样品的铁质部分均腐蚀严重，仅余少数极小金属颗粒，金相组织已不可辨。样品 SGT002 保留有较多铜质部分，因埋藏过程中的选择性腐蚀，在未浸蚀状态下即可观察到较为明显的枝晶组织残余，以及未腐蚀( $\alpha+\delta$ )共析体(图 2 和图 3)，系典型的青铜铸造组织。样品 SGT001 边缘亦观察到铜质部分残余，锈蚀较为严重，从残余( $\alpha+\delta$ )共析体颗粒形貌及其分布状况(图 4)，仍可推断其为铸造组织形态。样品 SGT002 铜质与铁质部分结合处，未观察到明显的晶粒变形和再结晶现象，显示其基本未经历冷加工过程。由以上结果可知，铁刃铜削(M2009:710-2)的制作是先将铁刃锻打成型，固定于铸范之中并伸入型腔；然后铸造铜质部分，注入的铜液填充铁刃周围的型腔，冷却后即与铁刃紧密结合，形成复合器物。根据样品 SGT001 边缘残余铜颗粒的组织结果推测，标本铜骹铁叶矛(M2009:730)的制作过程应与之类似。

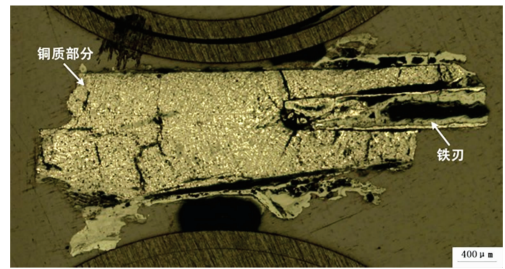


图 2 SGT002 显微照片显示铜质部分与铁刃的连接关系  
Fig. 2 Photomicrography of sample SGT002 showing conjunction of iron and bronze parts

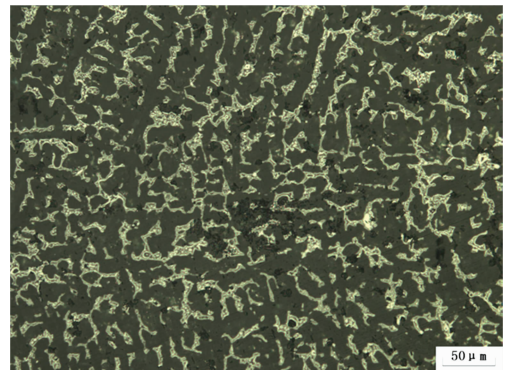


图 3 SGT002 铜质部分的青铜铸造组织形态  
Fig. 3 As cast metallography structure of bronze part of sample SGT002

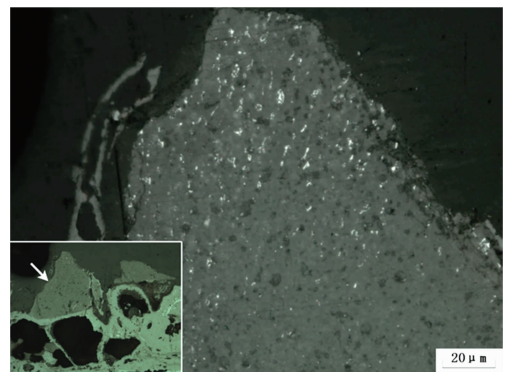


图 4 SGT001 铜质部分残余( $\alpha+\delta$ )共析体  
Fig. 4 Residue of ( $\alpha+\delta$ ) eutectoid particles in the bronze part of sample SGT002

样品 SGT001 残余两处较为明显的金属颗粒(图 5)，经 SEM-EDS 和 EPMA 分析仪发现 Fe 和少量的 O 元素，未见其他金属元素存在。此样品锈蚀物中发现有形态保存较好的长条状夹杂物 3 处(图 6)，不同夹杂物之间成分差异较大(表 1)，除 Fe 和 O 元素外，还含有 Cu, Si, Al, Mg 和 Ti 等。Cu 出现应为埋藏腐蚀过程中元素迁徙所致。经 SEM-EDS 面分布分析，Si, Al(Mg, Ti) 等元素则是夹杂物中的原有组成，与附近锈蚀物区别显著(图 7)。这种硅酸盐与氧化亚铁共生夹杂，是人工冶铁制品的重要证据；夹杂沿加工方向变形拉

长, 显示该样品经锻打成型。

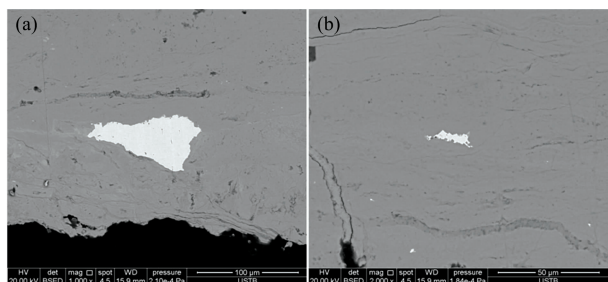


图 5 SGT001 残存铁金属颗粒

Fig. 5 Residue metal prills in sample SGT001

表 1 SGT001 夹杂物 SEM-EDS 分析结果

Table 1 SEM-EDS results of inclusions in sample SGT001

| 序号 | 元素成分/(Wt%) |     |     |     |     |      |     | 图示     |
|----|------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|--------|
|    | Fe         | Mg  | Al  | Si  | Ti  | O    | Cu  |        |
| 1  | 61.7       | —   | 7.9 | 3.9 | 0.7 | 23.9 | 1.9 | 图 6(a) |
| 2  | 49.9       | 1.1 | 8.2 | 4.2 | 0.8 | 29.2 | 6.6 | 图 6(b) |
| 3  | 78.7       | —   | 3.3 | 1.8 | 0.7 | 15.5 | —   | 图 7(a) |

注: “—”表示此元素含量低于仪器检出限; 归一化数据; 下表同。

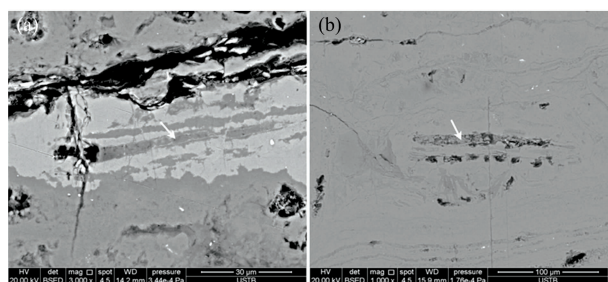


图 6 SGT001 夹杂物形貌(箭头指示 EDS 分析位置)

Fig. 6 Morphology of inclusions in Sample SGT001 (Arrows point to the areas of EDS analysis)

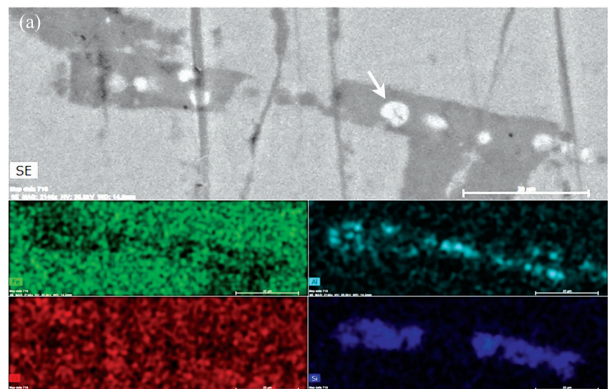


图 7 SGT001 夹杂物 SEM-EDS 面扫描分析

Fig. 7 SEM-EDS mapping of inclusion in sample SGT001

样品 SGT002 和 SGT003 均检测出较为显著的 Ni 含量, EPMA 分析还在残余的金属颗粒中发现有少量的 Co 元素(表 2)。根据腐蚀较轻区域的分析结果, 在不考虑选择性腐

蚀的情况下, 估算两件样品原整体 Ni 含量约在 15%~16%, Co 含量约 1%。扫描电镜线扫描分析显示, SGT002 样品中存在 Ni 和 Co 等元素在各相之间的高低交错分布特征(图 8), 宽度接近 0.1 mm; 这种 Ni 和 Co 偏聚现象只可能出现在冷却极为缓慢的铁陨石形成过程之中(百万年每℃)。由于低温区固相中 Ni 的扩散速度极低, 所以虽经历人工锻造(极有可能伴随有加热过程)和长期埋藏腐蚀, 这种特殊组织结构和元素分布规律仍得以保存。两件样品的 Ni 含量处于铁陨石的 III C 和 III D 化学分组之间, 可知其原构造应属极细粒八面体铁陨石(Off)或无纹铁陨石(Ataxite)类型<sup>[2]</sup>。

表 2 SGT002, SGT003 成分分析结果

Table 2 Chemical composition of sample SGT002 and SGT003

| 序号 | 成分/(Wt%) |       |       |      | 备注                   |
|----|----------|-------|-------|------|----------------------|
|    | O        | Fe    | Ni    | Co   |                      |
| 1  | 0.62     | 80.93 | 17.80 | 0.64 | SGT002 残余金属颗粒; EPMA  |
| 2  | 0.34     | 38.79 | 59.53 | 1.35 | SGT002 富 Ni 相; EPMA  |
| 3  | 18.7     | 67.0  | 12.3  | —    | SGT002 区域平均; SEM-EDS |
| 4  | 0.37     | 39.29 | 58.84 | 1.50 | SGT003 富 Ni 相; EPMA  |
| 5  | 0.33     | 83.15 | 15.91 | 0.61 | SGT003 残余金属颗粒; EPMA  |
| 6  | 13.7     | 72.3  | 14.0  | —    | SGT003 区域平均; SEM-EDS |

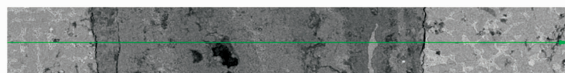
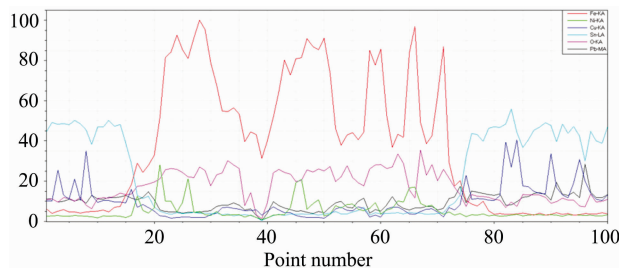


图 8 SGT002 的 SEM-EDS 线扫描分析 (扫描长度 1.46 mm)

Fig. 8 SEM-EDS line scanning of sample SGT002 (width of image is 1.46 mm)

有关虢国墓地出土铁刃铜器的材质、技术特点及其意义等, 韩汝玢等先生在原报告中已有深入讨论, 此处不再赘述。现仅根据近年来的新资料, 就陨铁的使用、中原地区早期冶铁技术发展等问题略作补充。

陨铁和人工冶铁制品在虢国墓地同时出现, 显示其正处于冶铁技术的肇始阶段, 对于探讨中原地区冶铁技术的早期发展具有重要意义。甘肃临潭陈旗磨沟遗址出土的铁条(M444:A7)可早至约公元前 14 世纪左右, 经分析为块炼渗碳钢, 是中国目前所见最早的人工冶铁制品<sup>[3]</sup>。新疆哈密地区的焉布拉克、鄯善洋海、和静察吾呼沟口、轮台群巴克等墓葬遗址发现有较多的早期铁器, 部分器物的年代或可早至公元前 1000 年以前<sup>[4]</sup>。此阶段新疆铁器的生产以块炼渗碳钢体系为主<sup>[5]</sup>, 可能受到了伊朗、中亚等地的影响<sup>[6]</sup>。

虢国墓地有 3 件器物(M2001: 393, M2001: 526 和

M2009:730)经鉴定为人工冶铁制品,虽较西北地区略晚,但仍系目前中原地区最早的人工冶铁制品之一。除此之外,韩城梁带村芮国墓地出土两件铁刃铜器,年代为春秋早期(约公元前 8—前 6 世纪),铁质部分经检测为块炼渗碳钢<sup>[7]</sup>;天马一曲村春秋中期墓葬出土铁条,材质为块炼铁<sup>[8]</sup>。不难看出,中国境内的早期铁器多见于西北地区,制作技术属于块炼铁体系;中原地区目前所见较早的人工冶铁制品,也均为块炼铁或块炼渗碳钢。由此可见,西北地区在早期块炼铁技术传播中的重要角色的确值得重视。

另一方面,在讨论中国古代冶铁技术时必须厘清古代两种不同的钢铁技术体系:块炼铁和生铁,两者从冶炼方法、铁料处理乃至使用方式都存在很大区别。块炼铁技术出现较早,在旧大陆的大部分地区得到过广泛利用,中国早期也可能存在使用块炼铁的阶段。公元前 8~前 7 世纪,中原地区开始出现铸铁制品,山西天马一曲村墓地出土 2 件残铁器,经分析材质均为过共晶白口铁<sup>[8]</sup>。据现有资料,在河南、山西、湖北、湖南等地均已出现早于公元前 5 世纪的铸铁制品,部分器物还显示退火、脱碳处理的迹象,生铁冶炼逐步成为铁料的主要来源,以生铁与生铁制钢为主的中国古代钢铁技术体系已初步确立。虢国墓地、梁带村墓地和天马一曲村春秋中期墓葬的年代相差应不超两百年,但铁器的材质已出现三种不同的状况,即陨铁与块炼铁共存一块炼铁一块炼铁与

生铁共存,这种现象应引起充分重视。虽然现有资料还较为有限,但已不难看出中原地区早期冶铁技术快速发展的态势。究其原因,西北方向的交流互动固然不容忽视,但业已发展成熟的商周青铜铸造技术,则是中原地区早期冶铁技术发展,尤其是生铁技术体系创建的根基所在。

### 3 结 论

分析了三门峡虢国墓地 M2009 出土的 3 件铁刃铜器样品,结果显示,铜骹铁叶矛铁质部分为人工冶铁制品,铁刃铜削和铜内铁援戈的铁质部分为陨铁制成。铜铁复合器的制作是将铁刃锻打成型后固定于铸范,然后铸造铜质部分,铜液冷却与铁刃紧密结合。虢国墓地所处的两周之际是中国中原地区冶铁技术早期发展的关键时期,西北地区在早期块炼铁技术传播中扮演了重要角色,而中原地区业已成熟的商周青铜铸造技术,则是生铁技术发明和冶铁业快速发展的首要基础。

**致谢:**本文为河南省文物考古研究院承担的三门峡虢国墓地出土资料整理与研究的阶段性成果。研究过程中得到了北京科技大学韩汝芬教授的指导,三门峡虢国博物馆赵昂、常军等先生在调查过程中给予了热情帮助;剑桥李约瑟研究所提供了大量帮助。在此,一并谨致谢忱!

### References

- [ 1 ] HAN Ru-bin, JIANG Tao, WANG Bao-lin(韩汝芬,姜涛,王保林). Identification and Study of Iron Blade Bronzes from the Guo Cemetery(虢国墓出土铁刃铜器的鉴定与研究). In: Guo Cemetery at Sanmenxia(三门峡虢国墓). Beijing: Cultural Relics Press(北京:文物出版社), 1999. 559.
- [ 2 ] Scott E, Wasson J. Reviews of Geophysics, 1975, 13(4): 527.
- [ 3 ] CHEN Jian-li, MAO Rui-lin, WANG Hui, et al(陈建立,毛瑞林,王辉,等). Cultural Relics(文物), 2012, (8): 45.
- [ 4 ] TANG Ji-gen(唐际根). Archaeology(考古), 1993, (6): 536.
- [ 5 ] CHEN Jian-li(陈建立). New Exploration on the Metallurgy and Civilization in Ancient China(中国古代金属冶铸文明新探). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2014.
- [ 6 ] Guo W. From western Asia to the Tianshan. Mountains: on the Early Iron Artefacts Found in Xinjiang. In: Metallurgy and Civilisation: Eurasia and Beyond. London: Archtype Publication, 2009. 107.
- [ 7 ] CHEN Jian-li, YANG Jun-chang, SUN Bing-jun, et al(陈建立,杨军昌,孙秉君,等). Science China Technological Sciences(中国科学:技术科学), 2009, (9): 1574.
- [ 8 ] HAN Ru-bin, KE Jun(韩汝芬,柯俊). History of Science and Technology in China • Mining and Metallurgy(中国科学技术史·矿冶卷). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2007.

# Scientific Research of Bimetallic Objects Unearthed from M2009 in the Guo State Cemetery at Sanmenxia

WANG Ying-chen<sup>1</sup>, LIU Ya-xiong<sup>1,2</sup>, JIANG Tao<sup>3</sup>, CHEN Kun-long<sup>1\*</sup>

1. Institute of History of Metallurgy and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. UCL Institute of Archaeology, London, WC1H 0PY, UK

3. Henan Provincial Institute of Archaeology and Cultural Relics, Zhengzhou 450000, China

**Abstract** The bronze-iron bimetallic objects unearthed from the Guo State Cemetery in Sanmenxia City are evidences of early use of iron in China's Central Plains areas. This paper carries out scientific analyses of 3 bimetallic objects from tomb No. 2009 of this cemetery using metallography microscopy, Scanning Electronic Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS) and Electron Microprobe (EMPA). It is revealed that the iron blade of spear head (STG001) was made of bloomery iron. Multiple-phased inclusions of silicate and iron oxide were elongated during the manufacturing process and arrayed along the deformation directions. Residue iron pills in the knife (SGT002) and the Ge Blade (SGT003) were found to be content notable Ni and a few of Co, and the result of line scanning analyses by the SEM-EDS shows interval distribution of nickel among different phase, indicating the meteoritic origin of the iron metal used to make the blades. The original Ni content of the meteoritic iron would fall in the ranges of IIC and IIID types which will give the meteorites a microstructure of Finest (Off) or Ataxite. Metallography of bronze part of samples SGT001 and SGT 002 were observed to be typical as-casting microstructure of tin bronze with corroded  $\alpha$  solid solution matrix and dispersed particles of ( $\alpha+\delta$ ) eutectoid. The fact that there is no sign of deformation and recrystallization at the interface of iron and bronze parts indicates no further mechanical processing had been applied in the joint region. It is then inferred that the pre-made iron blades by were embedded into the casing mould and connected with bronze part by a cast-on process. On the basis of analytical results, this paper also briefly reviews the early use of iron metal in China and points out that the co-occurrence of meteoritic and manmade iron in the Guo State Cemetery demonstrated that this period had been a crucial stage in the development of iron metallurgy in China. The Northwest Region of China had played an important role during the transmission of early bloomery iron metallurgy while the establishment of cast iron technology in China's Central Plains area would have a close relationship with the pre-existed technological tradition of bronze casting during the Shang and Zhou Periods.

**Keywords** History of metallurgy; Bronze-iron bimetallic object; Meteoric iron; Bloomery iron; Origin of iron metallurgy in China

(Received May 10, 2019; accepted Aug. 26, 2019)

\* Corresponding author