

两件中国古代青铜错金(银)器表面锈蚀产物的光谱分析

徐来五¹, 王 勇², 杨成达¹, 朱奕凡¹, 黄 桥¹, 秦 颖^{1*}

1. 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽 合肥 230026

2. 苏州市职业大学美术学院, 江苏 苏州 215104

摘 要 错金银是青铜时代中国青铜器表面的一种贵金属镶嵌装饰技法, 目前对这一技艺的研究比较少, 更不深入, 与其曾经崇高的地位极不相称。目前认知的青铜错金(银)器的制作工艺包括: 先铸造出青铜器本体, 再在青铜器表面篆刻出或预先已铸出图案或铭文所需的凹槽, 然后嵌入打制好的金银丝片, 最后打磨抛光, 达到突出图案和铭文的装饰效果。利用 X 射线荧光光谱和 X 射线衍射手段对战国晚期和汉代的两件错金银青铜器本体、表面镶嵌的金丝(片)及锈蚀产物进行了成分及物相分析。两件青铜错金(银)器青铜本体 Cu, Sn, Pb 合金组成分别为: 85.10%, 10.31%, 3.84% 和 90.15%, 7.68%, 1.86%, 合金成分及配比都是中国古代青铜常见的。铜盏表面镶嵌金片的成分 Au: 70.38% 和 75.28%, Ag: 27.51% 和 22.50%, 相当于 17~18 K 金, 虎形器表面镶嵌金片的成分 Au: 85.16%, 88.06% 和 90.24%, Ag: 13.37%, 10.18% 和 8.11%, 相当于 20~22 K 金。青铜器常见的锈蚀物是各种含 Cu, Sn 和 Pb 的氧化物、碳酸盐、硫化物或硫酸盐及铜的氯化物, 及石英、碳酸钙、氧化铁等来自土壤的污染物, 而所分析的两件错金(银)青铜器锈蚀物中除常见的锈蚀产物外, 还发现了在普通青铜器锈蚀物中罕见的铜硝石 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$, CuI 等矿物。另外, 青铜浇铸模拟实验发现, 在未锈蚀前, 所分析的错金(银)器本体合金颜色与金饰镶嵌物之间的色差不明显, 达不到突出贵金属镶嵌物装饰的效果。据此, 再结合特殊的锈蚀产物, 提出了古代青铜错金银工艺中是否存在金属染色技术环节的设想, 希望引起学者的关注。

关键词 错金银工艺; 青铜; X 射线荧光光谱; X 射线衍射; 着色

中图分类号: K876.8 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1457-04

引 言

古代手工业的研究是考古学中重要的组成部分, 但总体而言相关方面的研究还很薄弱。在大力提倡传承和弘扬工匠精神的今天, 加强这方面的研究尤为必要。被誉为中国灿烂青铜文明最后一抹绚丽晚霞的金银错工艺始于春秋中期, 经历了战国-秦汉时期的辉煌后失传。现在人们对这一古老神秘的贵金属细工装饰技术的理解是, 先在青铜器表面预先铸出或篆刻出图案、铭文所需的凹槽, 然后嵌入打制好的金银丝、片, 锤打牢固, 再用各类砥石将其打磨光滑, 达到突出图案和铭文的装饰效果^[1-3]。对“错”的理解及某些工艺细节上还有不同的见解, 但对这几步大的工艺流程几乎无异议^[4]。本文对两件汉代错金银青铜器进行了成分及物相的检测分析, 并就相关问题进行了讨论。

1 实验部分

1.1 样品

所分析的两件错金银青铜器如图 1、图 2, 青铜灯盏和虎形摆件分别在安徽和江苏古墓中出土, 水坑器, 表面锈蚀较严重, 物理清理后才能看到错金(银)纹饰。表面锈蚀产物取自错金部位旁边[细部特征如图 1(a)和图 2(a)]; 金、银丝(片)为局部脱落部位, 基体是铸缝或边缘毛刺。

1.2 仪器

所有分析工作都在中国科学技术大学理化实验中心进行, 青铜基体和错金、银成分分析所用仪器为日本岛津公司生产的 XRF-1800 波长色散型 X 射线荧光光谱仪。测试条件: 管靶钨靶, 管压 60 kV, 150 mA, 直径 250 μm , 检测元素范围 4Be~92U。测试结果如表 1。锈蚀产物物相分析采用

收稿日期: 2019-04-18, 修订日期: 2019-09-02

基金项目: 国家社会科学基金重大项目(17ZDA222)和安徽省哲学社会科学规划项目(ISKYG2017D)资助

作者简介: 徐来五, 1989 年生, 中国科学技术大学科技史与科技考古系硕士研究生 e-mail: 443122500@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: yingqin@ustc.edu.cn

日本理学电机公司生产的样品水平型大功率 X 射线粉末衍射仪, X 光源为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 工作管压和管流分别为 40 kV 和 200 mA, 扫描角度范围(2θ)为 $5^\circ\sim 65^\circ$ 。衍射图谱如图 3。

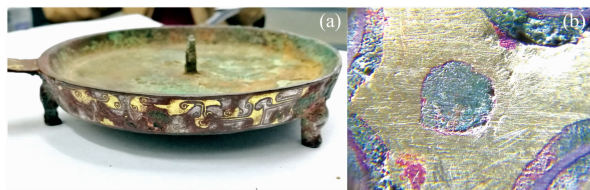


图 1 汉代错金银青铜灯盏(a)及采样部位细部特征(b)

Fig. 1 Han dynasty gold and silver inlaid bronze lamp (a) and detailed features of the sampling site (b)

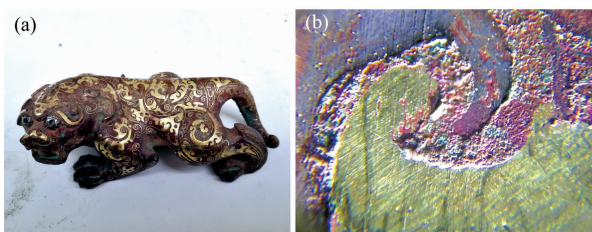


图 2 战国晚期错金青铜虎形摆件(a)及采样部位细部特征(b)

Fig. 2 Late warring states gold inlaid bronze tiger ornaments (a) and detailed features of the sampling site (b)

表 1 错金及青铜本体合金成分 XRF 分析结果 (%)

Table 1 Results of XRF analysis of alloy composition of inlaid gold and bronze body

| 器物 | 测试样品 | Au | Ag | Cu | Sn | Pb |
|--------------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| 汉代错金银 青铜盏 | 青铜基体 | | | 85.10 | 10.31 | 3.86 |
| | 金片 | 70.38 | 27.51 | 1.87 | | |
| | 金片 | 75.28 | 22.50 | 2.21 | | |
| 汉代错金虎形 摆件 | 青铜基体 | | | 90.15 | 7.68 | 1.84 |
| | 金片 | 85.16 | 13.37 | 0.36 | | |
| | 金丝 | 88.06 | 10.18 | | | 1.35 |
| | 金片 | 90.24 | 8.11 | 0.70 | | |

注: 少量 Ca, Si, Fe 等成分未列出

2 结果与讨论

2.1 X 射线荧光光谱(XRF)分析

从表 1 可以看出, 所分析的两件错金银器基体都是铜、锡青铜合金, Sn 含量分别为 10.31% 和 7.68%, 本体呈浅黄色。此外, 合金中还添加了少量的 Pb, 这也是中国古代青铜合金的一大特点。分析的 5 件错金(丝或片)样品实际上是金银合金, 汉代错金银青铜盏 2 件错金片样 Au 含量分别为 70.38% 和 75.28%, 含 Ag 27.51% 和 22.50%。汉代错金虎形镇 3 件错金样品 Au 含量分别 85.16%, 88.06% 和 90.24%, 含 Ag 13.37%, 10.18% 和 8.11%。除 Au 和 Ag 外, 样品中还含少量 Cu。

错金(银)是青铜器表面的一种金属细工装饰技法, 目的是使金银与青铜呈现的不同颜色和光泽相映相托, 将其图案

与铭文衬托得格外华美亮泽。足金为深黄色, 但古代所使用的金都或多或少含有银及少量其他伴生元素, 本工作所分析的金片、金丝的含金量在 70.38%~90.24% 之间。有报道湖北襄阳陈坡 M10 墓出土的战国错金银青铜戈鏃金丝的平均含金量是 86.7%。这些金片、金丝类似于现在概念上的金银合金, 即 K 金, 其纯度范围大体相当于现行的 18~20K 金, 颜色较之纯金的金黄色略浅。纯铜呈橙红色, 易与锡等元素形成青铜合金, 随着锡在铜中含量的逐渐增加, 其合金颜色沿红→黄→淡黄→青(浅黄带绿)→银白方向变化。金银 K 金和低锡青铜的颜色相近; 高锡青铜和银的颜色也相似。若不做表面处理, 错嵌后色差太小让人难以辨识, 装饰效果不理想。尤其在抛光后视觉上反差会更小, 珍贵金银的亮丽色泽衬托不出来或不明显(如图 3)。目前还在流传的传统金属镶嵌工艺中, 例如乌铜走银(金)工艺, 最后必须使作为基底的铜(通常为纯铜和银还有少量黄金的合金)发色呈亚光黑色, 让金银图案跃然于上, 主题纹饰或者内容才能从黑色的背景中烘托出来。古代错金银器现在带给我们的视觉与美感冲击是在青铜本体锈蚀后表面变色的基础上衬托出来的, 可能并不是本来的面目。不论是纯铜还是青铜合金都比较耐氧化, 完全靠自然氧化形成皮色来衬托金银的颜色短时间内难以实现。为验证这个推测, 先模拟浇铸含 Sn 10% 的青铜板, 再配制含 Ag 16% 的金银合金, 即约为 20 K 金, 并压成薄片贴于青铜板上。配制 20 K 金目的为: 本工作取样中金丝(片)平均含金量约 85%, 以相同的研磨打磨金箔与青铜表面, 在不同角度的光线照射下可见到色差很小。试想错金银的金丝(片)被嵌入青铜器表面, 会更加难以分辨。



图 3 10%Sn 青铜(a)和 20 K 金(b)颜色对比图

模拟浇铸的含 10%Sn 的青铜尊: 口沿无纹饰部位经过了抛光, 旁边是一枚用 18 K 金(Au75%, Ag25%)镶嵌的戒指, 且抛得越光, 反差越小

Fig. 3 10%Sn color contrast of bronze and 20 K gold

(a): Sidelight; (b): Frontlight

Simulated cast bronze with %Sn: The undecorated part of the mouth is polished, next to it is a ring set with 20 K gold (Au 83.3%, Ag 16.7%), and the more polished it is, the smaller the contrast

2.2 X 射线衍射(XRD)分析

将所分析的 2 件错金银器与普通青铜器相比, 错金银的青铜器靠近基体的红褐色氧化层普遍较厚, 且比较致密, 锈蚀层 XRD 图谱如图 4(a,b)。

无论是多雨的南方, 还是干燥的北方, 青铜器锈蚀物都是各种含 Cu, Sn 和 Pb 的氧化物、碳酸盐、硫化物或硫酸盐及氯化铜以及来自土壤的石英等^[5]。而所分析的两件错金银青铜器在靠近本体的红褐色致密腐蚀层中发现了少见的铜硝

石 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 和碘化亚铜矿 (CuI) [6]。碘化亚铜矿不溶于水。自然界中碘铜矿 (CuI) 极其少见, 碘的来源主要是以碘酸钠 NaIO_3 的形式存在于硝石矿中。忙子丹等用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸泡黄铜进行表面染色实验, 在黄铜表面获得了均匀光亮的栗皮色薄膜, X 射线衍射分析表明其主要成分为氧化亚铜 (Cu_2O) [7]。因此, 这两件样品中非常见的物质是否是当时用硝酸盐处理留下的残留物值得进一步研究。

云南“乌铜走银”工艺就是要把铜(合金)基体表面染成黑色, 从而把金银的黄白色衬托得更加明朗。相传过去是以手

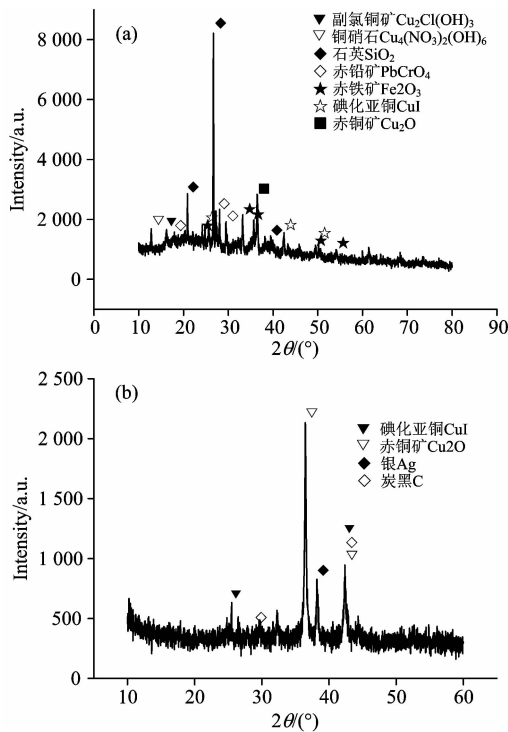


图 4 错金银青铜器表面致密锈层样品 XRD 谱
(a): 虎形摆件; (b): 灯盏

Fig. 4 XRD spectra of gold and silver inlaid bronzes with dense rust layer on the surface

(a): Tiger decoration; (b): Lamp

汗浸渍或食醋, 酸梅干泡汁等浸泡来为铜(合金)基体表面染色 [8]。物相分析表明乌铜表面是氧化亚铜及氯和铜的化合物 [9]。如图 4 所示, 在致密锈层内发现“粉状锈”的副氯铜矿, 它可能就是原来的 CuCl 。

金属表面着色就是为金属表面“涂”上颜色, 起到装饰甚至抗腐蚀的效果。现代金属表面染色技术很多, 但古代可能存在的是物理涂刷色漆, 或通过化学浸渍染、热处理等手段在金属表面形成一种带有某种颜色的化合物。由于错金银工艺是在加工好的凹槽内嵌入金银, 采用类似于将髹漆与金属镶嵌相结合的“金银平脱”工艺的可能性不大。化学浸渍染色似乎是最有可能的选择, 比如表面染成含硫化铜、氧化铜为主的黑色, 含氧化亚铜为主的红色等。但遗憾的是这些物质在青铜埋藏腐蚀过程中都可能自然产生, 是当时有意着色的还是后来自然腐蚀的难以区分。

极赋东方美感的错金银工艺是一项古老的金属细工装饰技法, 是中国灿烂青铜文明的一部分, 也是中国青铜时代最后一抹绚丽的晚霞, 其凝聚了中国先民在金属加工制作技术方面数千年的智慧和成就, 值得深入发掘和再认识。李约瑟在研究了中国古代金属及合金的表面处理技术史后指出, “有充足的理由可以认为, 在中国采用“上青铜色”和“酸洗”等方法以制成表面膜的历史很长久” [10]。

3 结 论

(1) 所分析的两件汉代错金(银)银器基体是淡黄色的铜锡合金, 金丝(片)是相当于现行的 18~20K 金的金银合金, 和基体颜色相差不明显。

(2) 在青铜基体表面致密的赤铜矿腐蚀层中发现了普通青铜器中难得一见的铜硝石 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 和 CuI 及近现代铜器染色工艺中最常见的 Cu_2O 、副氯铜矿 $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ 等物质。

(3) 错金银是一种表面装饰工艺, 目的是为了通过与基体色差的比较突出金、银的高贵与光芒, 若是如此, 古代错金银工艺中是否还存在像“乌铜走银(金)这样的金属表面着色过程和技术, 值得深入研究。

References

- [1] HUA Jue-ming(华觉明). Ancient Chinese Metal Technology · Copper and Iron Civilization(中国古代金属技术·铜和铁造就的文明). Zhengzhou: Elephant press(郑州:大象出版社), 1999. 184.
- [2] SU Rong-yu, HUA Jue-min, LI Ke-min, et al(苏荣誉, 华觉明, 李克敏, 等). Chinese Ancient Metal Technology(中国上古金属技术). Ji'nan: Shandong Science & Technology Press(济南:山东科学技术出版社), 1995. 330.
- [3] SHI Shu-qing(史树青). Cultural Relics(文物), 1973, (6): 66.
- [4] Wang Quanyu, Priewe Sascha, Niece Susan La. ISIJ International, 2014, 54 (5): 1131.
- [5] XU Kun, WEN Fei, JIA Chao-guang, et al(许昆, 文飞, 贾朝光, 等). Precious Metals(贵金属), 2003, (1): 39.
- [6] JIN Pu-jun, QIN Ying, HU Ya-li, et al(金普军, 秦颖, 胡雅丽, 等). Jiangnan Archaeology(江汉考古), 2009, (1): 112.
- [7] MANG Zi-dan, SUN Shu-yun, ZHAO Jing-min, et al(忙子丹, 孙淑云, 赵静敏, 等). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 1995, (2): 37.
- [8] HAN Ru-fen, 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. 827.
- [9] XU Kun(许昆). Precious Metals(贵金属), 2003, (2): 28.

- [10] Joseph Terence Montgomery Needham(李约瑟). History of Science and Technology in China, Volume 5, Volume 2, Alchemy, Gold and Longevity(中国科学技术史 5 卷 第 2 分册 炼丹术、点金术和长生术). Translated by ZHOU Zeng-xiong(周曾雄, 译). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2010. 244.

Spectral Analysis of Surface Corrosion Products of Two Embedded Gold or Silver Bronze in Ancient China

XU Lai-wu¹, WANG Yong², YANG Cheng-da¹, ZHU Yi-fan¹, HUANG Qiao¹, QIN Ying^{1*}

1. Department for the History of Science and Scientific Archaeology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
2. Academy of Arts, Suzhou Vocational University, Suzhou 215104, China

Abstract Gold or silver inlaid craft is a precious metal inlay decoration technique on the surface of Chinese bronzes in the Bronze Age. At present, the research on this technique is less and less in depth, and it is far out of proportion to its once lofty status. Currently, the process of making gold or silver inlaid bronze includes: first casting a bronze body, then pre-casting or engraving the grooves required for the pattern or inscription on the surface of the bronze, finally embedding the finished filigree and finally smoothing, achieving the decorative effect of prominent patterns and inscriptions. In this paper, XRF and XRD methods were used to analyze the composition and phase of the gold or silver inlaid bronze body, the surface of the gold wire (sheet) and the rust products from the late Warring States Period to the Han Dynasties. Two pieces of gold or silver inlaid bronze body alloy composition Cu is 85.10% and 90.15%, Sn is 10.31% and 7.68%, and also contains 3.84% and 1.86% of Pb, respectively. The alloy composition and proportion are common in ancient Chinese bronze. Composition of gold inlaid on the surface of the bronze cup is 70.38% and 75.28%, while that of Ag is 27.51% and 22.50%, which is equivalent to 17~18K gold. The composition of gold inlaid on the surface of bronze tiger-shaped ornaments is 85.16%, 88.06% and 90.24%, and that of Ag is 13.37%, 10.18% and 8.11%, which is equivalent to 20~22K gold. Common rusts of bronze ware are various oxides, carbonates, sulphides or sulphates containing copper, chlorides containing copper, and contaminants from soil such as quartz, calcium carbonate and iron oxide. In addition to the common rust products in the two gold or silver inlaid bronze rusts analyzed in this paper, minerals such as gerhardtite $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ and CuI , which are rare in ordinary bronze rust, are also found. In addition, the bronze casting simulation experiment found that before the rusting, the color difference between the alloy of the gold or silver inlaid bronze body and the gold inlay was not obvious, and the effect of highlighting the decoration of the precious metal inlay was not achieved. Based on this, combined with special rust products, this paper first put forward the idea of whether metal dyeing technology exists in the ancient gold or silver inlaid craft, hoping to attract the attention of scholars.

Keywords Gold or silver inlaid craft; Bronze; X-ray diffraction; X-ray fluorescence; Dye

(Received Apr. 18, 2019; accepted Sep. 2, 2019)

* Corresponding author