

從殷墟青銅器化學分析 重新解讀中國古代鑄造技術

內田純子

中央研究院歷史語言研究所

飯塚義之

中央研究院地球科學研究所

提 要

本研究主要透過殷墟青銅器的化學分析數值，來重新考證《周禮·考工記》中的「金有六齊」。透過電子微探分析儀來觀察中央研究院歷史語言研究所典藏的青銅器碎片切片，可發現青銅器不僅表面氧化，內部金屬相也產生了氧化層。因此，我們首先藉由觀察青銅器內部成分比的變化，確認內部組織氧化層的範圍，才得以排除氧化層，而能針對內部尚未氧化的部分進行分析，以取得正確的分析值。

在 69 件尚未氧化的殷墟青銅器樣本中，就銅與錫的比率而言，兵器使用了物性最強韌的青銅合金，其含錫比集中在 14-16 wt.%，而容器與車馬器的含錫比則較多。接著，將這些殷墟青銅器的實際銅錫配合率範圍來對照「金有六齊」，可發現「體積比」的解釋較既往的重量比解釋更為貼近實際數值。若再將典籍中的「錫」字以「錫石（氧化錫）」來解釋，不僅更吻合殷墟青銅器實際配合率的範圍，本研究也透過青銅器的鑄造復原實驗，證明直接使用錫石鑄造比精煉錫錠後再鑄造來得更有效率。因此，典籍上所記載的成分比，很可能反映了當時青銅器工匠的實際知識。

關鍵詞：安陽殷墟、青銅、化學組成、錫石、金有六齊、電子微探分析儀

一、前言：青銅器研究與化學分析

長年以來，考古學者研究中國商代青銅器，主要是從器形、紋飾、鑄造技術等青銅器的外在部分展開。我們目前所看到的商代青銅器，幾乎皆呈「古色蒼然」的青綠色面貌；但事實上，青銅器剛鑄造完成時應為略呈金色且擁有明亮燦然的外觀，與目前所見完全不同，若由青銅器的切面觀察內部，其實大部分器物內部仍然保留原來的顏色。這讓我們不禁探問：如果反轉研究視角，針對青銅器內部進行研究，是否更能接近當時的鑄造技術？

青銅（Bronze）是銅（Copper: Cu）與錫（Tin: Sn）兩種金屬元素的合金產物。¹ 我們從青銅內部進行研究的目標之一，是探討其材料技術。殷墟青銅器有容器、兵器、車馬器等各種器類，尤其是器形複雜的青銅容器在世界上具有無與倫比的特殊性。而材料技術對各式各樣青銅器的製作，具有關鍵性的影響。例如，成分配比會影響到合金的顏色與外觀，若當時工匠具備青銅配比與最終成色之間關係的相關知識，也有可能藉由控制成分比例而改變青銅器的面貌。

在《周禮·考工記》中，有名為「金有六齊」的六種銅／錫混合比例，推測是當時鑄造不同用途銅器的原料配比標準。² 「金有六齊」的虛實與其解釋，可說是科技考古學者對中國古代青銅器進行的材料科學研究中，最重視的命題。因此，我們在研究過程中，嘗試以現代材料科學的各種分析指標，如硬度、強韌性等物理屬性，來研究青銅原料配比與器類之間的關係。希望藉此得以了解商代工匠在製作多樣化青銅器時，是否具備了關於不同成分配比的青銅材質所具有各種性能與器類之間關係的相關知識。

現今考古學的研究，在很多方面與自然科學相互配合。中央研究院便有許多自然科學領域的研究所，是進行跨領域研究的首選之地。因此，在歷史語言研究所（以下簡稱史語所）內田純子與地球科學研究所（以下簡稱地科所）飯塚義之的多年合作下，利用地科所的電子顯微鏡，進行青銅器內部的化學分析研究。本文即是長期摸索至今的成果。

1 如後段討論，中國青銅器除了銅、錫之外，尚含有「鉛」（Lead: Pb）。鉛的熔點約為 327°C，製作青銅合金時使用鉛為熔劑，其作用是降低青銅溶液的熔解溫度，但是青銅固化時，鉛卻不能存於銅—錫組成的金屬結晶之內，而在青銅金屬相上呈現析出狀態。

2 （周）佚名，《周禮·考工記》，收入（清）阮元校刻，《十三經注疏 附校勘記（上）》（北京：中華書局，1979），卷 40，頁 915。

二、研究回顧³

關於古代青銅器的分析，最早的研究報告是 1877 年由美國人 Munroe 在紐約科學院宣讀的〈日本先史時代的銅鐸〉。⁴ 1890 年之前，日本學者甲賀宜政也已開始分析中國與日本的古錢幣。⁵ 另外，古物研究中，古代中國青銅器的製作技術，引起了日本自然科學家近重真澄的注意。京都大學文學部的濱田耕作教授提供了近重的相關資料。其從英國留學返回日本後，一方面為了計畫開設考古學陳列館而收集了相關資料，一方面由於濱田也熟知文獻上記錄的中國古代技術，因而投入了東洋考古的研究。

在研究中，近重將 15 件東亞青銅鏡、箭頭、劍、銅鐸、戈等進行粉碎、溶解後，分析其成分，抽出了內含的銅、錫、鉛以及其他微量成分，再測量其重量。⁶ 他不僅抽出各件遺物中的各種成分，也提到析出鉛粒的效果、成分比率以及與青銅性質和器類的關係等等。由於濱田對於當時眾所周知的《周禮·考工記》中關於六齊的記述十分有興趣，因此，為了討論「金有六齊」，近重對於這批中國和日本的古代青銅器所進行的研究中，主要著重於化學成分分析。在近重把青銅鏡、鏃、劍、銅鐸、戈……等試料以溶液法進行分析之後，小松茂、山內淑人與梅原末治等也陸續發表了中、韓、日三地的銅鏡⁷ 與兵器⁸ 的化學分析研究，並將成果與青銅器斷代研究結合，藉以討論東亞青銅器鑄造技術的發展過程。

1933 年，Carpenter 應歷史語言研究所之邀請，進行了青銅器的銹蝕與金相的研究。⁹ 1969 年，美國 Freer 美術館出版 *The Freer Chinese Bronzes Volume II: Technical Studies* 一書，首次發表以金相顯微鏡進行金相的觀察和研究。¹⁰ 其後，

3 內田純子，〈日本人研究者による中国青銅器の製作技術研究〉，收入黃自進主編，《東亞世界中的日本與臺灣》（臺北：中央研究院人文社會科學研究中心，2013），頁 21-40。

4 佐原真，〈銅鐸研究史の資料若干〉，收入高井悌三郎先生喜壽記念事業會編，《歴史学と考古学：高井悌三郎先生喜壽記念論集》（京都：真陽社，1988），頁 185-208。

5 甲賀宜政，〈古錢分析表〉，《考古学雑誌》，9 卷 7 号（1919.3），頁 415-432。

6 近重真澄，〈東洋古銅器の化学的研究〉，《史林》，3 卷 2 号（1918.4），頁 1-35。

7 小松茂、山内淑人，〈古鏡の化学的研究〉，《東方学報（京都）》，8 冊（1937.10），頁 11-55。

8 小松茂、山内淑人、小泉瑛一，〈古代利器の化学的研究〉，《東方学報（京都）》，11 冊（1940.7），頁 13-20；梅原末治，〈支那古銅利器の成分に関する考古学的考察〉，《東方学報（京都）》，11 冊（1940.7），頁 1-32。

9 H. C. H. Carpenter, "Preliminary Report on Chinese Bronzes," 《安陽發掘報告・第四期》（北平：中央研究院歷史語言研究所，1933），頁 677-680。

10 R. J. Gettens, *The Freer Chinese Bronzes Vol. II: Technical Studies*, in *Oriental Studies* (Washington, D.C.: Smithsonian Institution Freer Gallery of Art, 1969), No.7.

由於電子顯微鏡的發明和進步，促進了更細緻的金相觀察。¹¹ 為了理解安陽出土青銅器的金相組織及其主要的化學成分，史語所萬家保對西北岡 1004 號大墓出土的青銅盔進行了分析。¹² 在此項研究中，他進行了詳細的觀察，並區分出青銅合金中的 α 相和 $\alpha + \delta$ 相；同時，也檢驗出加熱處理後故意造成的金屬化學成分的均質狀態，再分析其化學成分，以藉此測量正確的成分比率。萬家保的推論根據是來自於親自實驗試作各種成分比率的青銅片，而這批試作的青銅片目前仍保留在史語所，作為日後相關實驗的青銅成分分配比標準。

1990 年代以後，中國大陸各地陸續進行了主要遺址的發掘調查，並出版了許多考古報告。其中，不少自然科學研究者對出土青銅器進行化學分析，發表了關於青銅器鑄造技術的重要認識。韓汝玢等學者在西周時期張家坡遺址的報告中，提出部分兵器的金相組織是 α 固溶體等軸晶系；這說明了青銅器鑄成以後，又經過了退火處理。¹³ 另也有學者在《張家坡西周墓地》、《三門峽虢國墓》等報告中，提出部分兵器的金相組織是 α 固溶體等軸晶系，支持前述青銅器鑄成後又經過退火處理的說法。¹⁴ 而《高家堡戈國墓》報告裡，提到了 M4:13 青銅尊有些地方為大量的富錫層共析體。¹⁵ 郝欣、孫淑雲在《盤龍城：1963-1994 年考古發掘報告》的〈盤龍城商代青銅器的檢驗與初步研究〉一文中，提到除了 α 固溶體再結晶痕跡的樣本外，也有樹狀組織消失的樣本，在幾件局部 α 固溶體上出現滑移線，說明樣品經過熱鍛處理的可能性。¹⁶ 陳坤龍、梅建軍在《靈石旌介商墓》的〈山西靈石縣旌介村商墓出土銅器的科學分析〉一文中，則指出幾件銅器初鑄後因受熱，使得偏析產生不完全均勻化的現象。¹⁷

此外，近年來中國社會科學院考古研究所也積極發表了 1950 年代以後殷墟出

11 小口八郎，〈古代青銅器の材質を探る〉，《金屬》，49 卷 2 号（1979.2），頁 40-45；小口八郎，〈古代中国青銅鑄物の解析〉，《金屬》，50 卷 10 号（1980.10），頁 129-135。

12 萬家保，〈殷商青銅盔的金相學研究〉（臺北：中央研究院歷史語言研究所，1970）。

13 韓汝玢，〈張家坡 M152 出土西周戈的鑑定〉，收入中國社會科學院考古研究所編，《張家坡西周墓地》（北京：中國大百科全書出版社，1999），頁 447-449。

14 李秀輝、韓汝玢、孫建國、王武斌，〈虢國墓出土青銅器材質分析〉，收入河南省文物考古研究所、三門峽市文物工作隊編，《三門峽虢國墓·第一卷》（北京：文物出版社，1999），頁 539-551。

15 孫曉燕，〈關於銅尊（M4:13）的金相分析報告〉，收入陝西省考古研究所編，《高家堡戈國墓》（西安：三秦出版社，1995），頁 205-206。

16 郝欣、孫淑雲，〈盤龍城商代青銅器的檢驗與初步研究〉，收入湖北省文物考古研究所編，《盤龍城：1963-1994 年考古發掘報告》（北京：文物出版社，2001），頁 517-538。

17 陳坤龍、梅建軍，〈山西靈石縣旌介村商墓出土銅器的科學分析〉，收入山西省考古研究所編，《靈石旌介商墓》（北京：科學出版社，2006），頁 209-228。

土青銅器的化學成分分析研究，如趙春燕、劉煜等人的研究成果。¹⁸ 趙春燕採用原子吸收光譜技術，針對不同分期、器類、墓葬等級的樣本進行分析，並整理了各分期樣本的合金成分。她指出，根據各種銅器的成分，可以見到一些規則性的區別；該項成果對於當時引領東亞鑄造技術研究的殷墟銅器科學研究而言，極具意義。日本學者方面，有東京国立文化財研究所的早川泰弘等人與中國社會科學院合作使用 ICP 法，針對二里頭遺址出土青銅器的微量元素進行測定研究。¹⁹ 泉屋博古館的村山順一郎與廣川守則使用能量分散式的 X 射線螢光光譜法（ED-XRF）進行中國青銅器表面的化學分析研究。²⁰

1969 年 Chase 即已評論各種分析方法，指摘各別的優缺點。²¹ 這些學者所使用的化學分析方法，大部份都為須將樣品加酸配製標準試液的破壞性分析法。例如原子吸收光譜法，需先配製不同濃度的標準試液，樣本經由原子化器轉為自由原子後，藉由測量其吸收多少波長的光，來進行元素定量分析。而 ICP 法則藉由高溫電漿，將樣本離子化後導入質量分析系統，可同時測量多種元素和進行定量分析。由於此法靈敏度高、偵測極限低和分析快速，因此近年來經常被使用。相較之下，村山與廣川所使用的 XRF 法則為非破壞性分析法。XRF 儀器由激發源（X 射線管）產生入射 X 射線（一次射線）激發被測樣品，而被激發的樣品中每一種元素則會發射出螢光（二次射線），並且不同元素所發出的二次射線具有特定的能量峰值，然後儀器便能藉由不同元素的能量峰值，來進行定量分析。

三、青銅的材料科學特性

本研究所面對的是針對古代遺物進行的材料科學研究，與一般的材料科學研究有些許差異：對考古研究者而言，關心的重點在於了解遺物製作當時，製作者究竟藉由何想法與流程進行製作。也就是說，我們的研究目標是以現代材料科學（或冶金學）的知識，來與古代遺物的分析結果進行比對，以試著了解古代技術與

18 趙春燕，〈安陽殷墟出土青銅器的化學成分分析與研究〉，《考古學集刊》，15 期（2004.2），頁 243-267；趙春燕，〈安陽殷墟出土青銅器的化學成分分析與研究〉，《科技考古》，1 輯（2005.10），頁 270-295。

19 早川泰弘、平尾良光、金正耀、鄭光，〈ICP-AES/MS による中国二里頭遺跡出土青銅器の多元素分析〉，《保存科學》，38 号（1999.3），頁 98-117。

20 廣川守、村山順一郎，〈藏品螢光 X 線分析報告（I）—導入機器の定量分析精度調査と春秋戰國時代空首布の分析—〉，《泉屋博古館紀要》，25 卷（2009.3），頁 63-92。

21 Gettens, *The Freer Chinese Bronzes Vol. II: Technical Studies*.

當時的知識程度。

就材料科學的特性而言，如前所述，青銅是銅與錫兩種金屬元素的合金產物，並不存在於自然界中，而是人為製造的產物。銅的熔點約為 1083°C，錫的熔點約為 232°C，銅－錫合金之中，錫的含量越多，則合金熔點越低。圖 1 顯示了銅－錫合金的平衡狀態圖（相圖）。²² 含錫比²³ 10-20 wt.% 的銅－錫溶液溫度降下時，達到液相線（Liquidus），先析出 α 相。由於 α 相較易凝固，自溶液中減少銅的含量而造成凝固偏析。在普遍鑄造流程時的溶液冷卻速度上， α 相析出之後形成 δ 相晶體，青銅則造成 $\alpha + \delta$ 相共析相，在此階段，溶液溫度降下非常多，因此錫含量更多的 ε 相不會析出。²⁴ 各相的化學組成範圍如表一所示。另外，圖 2 則表示由掃描式電子顯微鏡所攝影的典型青銅器金屬相與組織的背向散射電子影像，在圖上看見明亮樹枝狀的是 $\alpha + \delta$ 相，其周圍的黑色部分則是 α 相。

表一 青銅各金相的化學式與組成範圍

記號	化學式	錫的重量濃度比率、wt.% Sn
α	—	0 to 15.8
β	—	22 to 27
γ	—	25.5 to 41.5
δ	Cu ₄ Sn (Cu ₄₁ Sn ₁₁)	31.8 (31.8 to 33.2)
ζ	Cu ₁₀ Sn ₃	32.2 to 35.2
ε	Cu ₃ Sn	38.4 (37.8 to 39.5)
η	Cu ₆ Sn ₅	60.9 (59 to 60.9)

22 相圖引自 T. B. Massalski (editor-in-chief), *Binary Alloy Phase Diagram: Second Edition* (National Institute of Standards and Technology, Library of Congress Cataloging in Publications Data, USA, 1990), 1482.

23 一般而言在討論青銅化學組成的研究中，銅與錫的配合率大多表示為重量濃度比（wt.%）或原子組成比（atomic%）。而本研究所選擇的表示方式為重量濃度比，也就是將銅或錫除以銅錫重量總和來計算其重量濃度比率。故錫的重量濃度比為 Sn/(Cu+Sn)，本文稱為「含錫比」；而銅的重量濃度比為 Cu/(Cu+Sn)，本文稱為「含銅比」。

24 須藤一、田村今男、西澤泰二，《金屬組織學》（東京：丸善出版，1972），頁 293。

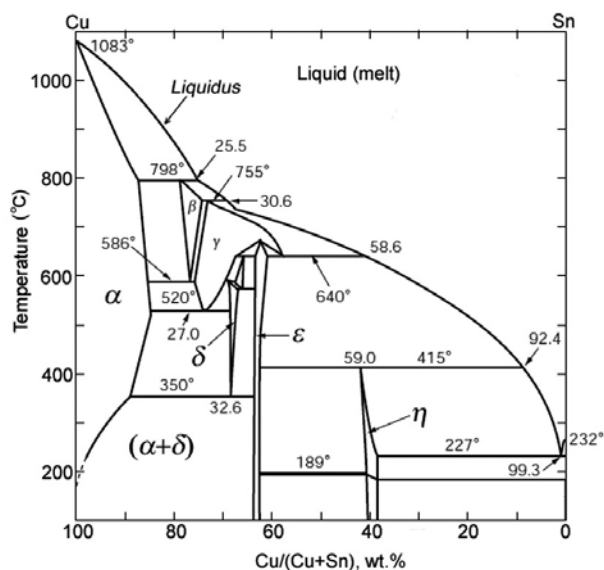


圖 1 銅—錫二成分平衡狀態圖（二元合金相圖：引用自 Massalski [1990: 1482]）。X 軸和 Y 軸分別表示 Cu/(Cu + Sn) 在重量百分比和溫度之間的關係。

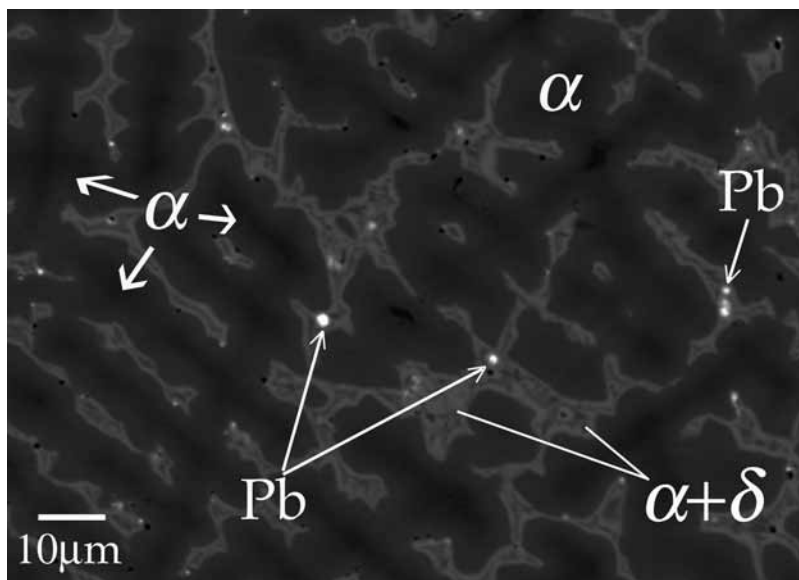


圖 2 青銅的金屬組織：背向散射電子成像。一件安陽（殷墟）青銅器（HPKM1004 出土 Hel-08）內部的背散射電子顯微鏡成像圖。在青銅的 $\alpha+\delta$ 共晶相結構中，可以觀察到被分離的鉛（Pb）之部分是明亮的（圖像上的白色）斑點（小於幾 μm ），同時也是圍繞在青銅主 α 相的樹枝狀結晶（圖像上顯示為較深顏色的區域）。比例尺：10 μm 。

四、分析樣品的選擇

史語所自 1928 年至 1937 年，在河南安陽殷墟共進行了 15 次的發掘工作。在現存於史語所恆溫恆濕庫房內超過 2 萬件以上的青銅器資料中，含有大量青銅碎片。筆者們自此批碎片中，選擇了修復困難但仍可辨識其時代與器類等基本資訊的樣品。

綜觀最近所增加的大量出土青銅器資料的研究，殷墟時期（商代後期）的青銅器斷代，被分為四個小期。而更早的「中商階段」是唐際根所提出的新觀點，強調該階段中，以殷墟東傍的洹北商城為政治中樞之一，而小屯宮殿地區下層的貴族墓葬不但早於殷墟 II 期所建的宮殿區，甚至還早於殷墟 I 期晚段的西北岡 M1001 王墓。

為了探討殷墟各時期的技術發展過程，本研究的樣本選自殷墟分期的五個階段（中商時期、殷墟 I 期、殷墟 II 期、殷墟 III 期、殷墟 IV 期），²⁵ 但因史語所現藏之殷墟 IV 期資料過少無法取樣，故最後選定的樣本不包含該期遺物。本研究分析的青銅片樣本來自 28 個出土單位，根據出土單位判斷時代可知：商代中期 10 件；殷墟一期 7 件；殷墟二期 85 件；殷墟三期 9 件；殷墟四期 4 件；二期至三期 2 件；二期至四期 1 件；三期或四期 4 件；時期不明者 4 件。我們將部分樣品削切了一個以上的剖面以重覆觀察，總計觀察了 126 件樣品，共 171 個剖面。由於這些樣本一半以上是殷墟二期 HPKM1004 出土青銅盔的樣本，其他時期的樣本數不足，不能夠完整地討論化學分析的演變，今後擬增加分析樣本以利於討論。

商代的銅器主要包括六種器類：容器（禮器）、樂器、兵器、工具、裝飾件與車馬器。鑄造容器的目的，主要是向祖先供獻、供酒等，因此表面多有紋飾或附加裝飾。由於容器特別重視外觀，因此相較之下不太重視青銅材質上的性能。而以軍事力為國家權力重要要素的商代社會，兵器的青銅特性理應最被重視；故青銅兵器的鑄造，應非常講究合金比率之技術。此外，在商代輸入做為新戰力的馬車也使用青銅附件。其中，有關結合馬和車的車繫等部分之附件須有一定強度，所以應是利用最高性能的青銅；反觀馬車的裝飾具則不須具備強度，因此本次分析樣品裡不包括裝飾件。

25 但殷墟 IV 期因資料過少無法取樣，故本研究樣本不包含該期樣本（表四 -2 中有四期樣本的數據）。

為呈現商代人所利用的銅器特性，我們第一步揀選的破片包含三種主要用途的銅器：禮器、兵器與車馬器。其中，HPKM1004 出土頭盔中能辨識者，目前有一百件以上，但因其器壁較薄且埋藏時大量堆疊在一起，大部分破碎得很嚴重而無法復原。因此，我們特別選擇頭盔片為定量分析的主要樣本。



圖 3 切成小薄片時出現的殷墟青銅戈（R006764-011）剖面。青銅器表面被綠銹所覆蓋，而切斷的剖面則顯露著金屬的光澤，厚約 2 mm。

五、分析流程

本研究所有的實驗分析，皆在地科所的電子微探分析研究室中進行。²⁶ 由於 X 射線的分光方法可分為能量分散 X 射線光譜法（EDS 法）與波長分散 X 射線

26 詳細的實驗流程可參考飯塚義之、內田純子，〈殷墟青銅器の化学組成からみた古代中国の鑄造技術〉，《中国考古学》，13 期（2013.12），頁 23-47；飯塚義之、內田純子，〈EPMA 法による殷墟青銅器の分析と古代中国青銅器鑄造法の解明〉，《日本電子ニュース》，46 卷 1 号（2014.9），頁 25-34；Iizuka, Y. & Uchida, J., “Electron Microprobe Study of the Yinxu (Anyang) Bronze of Academia Sinica Collection.” *Jeol News*, Vol. 49, No. 1 (2014.9): 35-42; 內田純子、飯塚義之，〈中央研究院收藏殷墟青銅器的冶金學研究〉，收入李永迪主編，〈紀念殷墟發掘八十週年學術研討會論文集〉（臺北：中央研究院歷史語言研究所，2015），頁 109-129。

光譜法（WDS 法），兩方法各有所長，因此本研究同時使用裝載能量散射光譜儀（EDS）的掃描式電子顯微鏡和波長散射光譜儀（WDS）的電子微探分析儀，對樣本進行化學成分分析。

（一）樣本準備

大部分的青銅遺物表面也被氧化銅或銅碳酸鹽礦物（孔雀石或藍銅礦）覆蓋。由於這些表面都不能反映鑄造當時的金屬狀況，因此，進行青銅器原來的金屬組織或金相的化學分析時，必須針對遺物剖面進行觀察（圖 3）。我們將樣本以微鑽石鋸（Micro-diamond saw）切成小薄片（長寬皆小於 1 cm，厚度約數 mm），同時，為了避免在切割的過程中破壞銅器或使銅器的原始組織受熱改變，鑽石鋸的轉速控制在 100 rpm，並一邊以蒸餾水冷卻。之後，將以酒精清洗好的樣本置入直徑一英吋的冷接環氧樹脂中，在室溫中放置八個小時。樣本表面再以氧化鋁膏仔細地拋光。

（二）使用 SEM 進行表面顯微組織觀察，並以 EDS 進行化學分析（SEM-EDS 法）

首先，以光學顯微鏡的反射光觀察每一件已經過拋光樣本的金相組織。接著，再以掃描式電子顯微鏡（SEM: JEOL JSM-6360LV, JEOL JSM-7100F）觀察其顯微組織（micro-scale）。以黑白成像代表主要原子量對比（atomic abundance）的背向散射電子（Backscattered Electron）從拋光區段的表面成像。

其次，利用掃描式電子顯微鏡（SEM）的 X 光能量分散光譜儀（EDS: Oxford Instruments, X-max 80）針對個別樣本進行金相分析，並測定元素含量與主要化學成分。在沒有碳材披覆（carbon coating）50 Pa 的真空狀態下，以 15 kV 的加速電壓及電子束電流值為 100 pA 來進行分析。分析點從背向散射電子影像挑選，以避開損害與風化區域。

由於青銅器剖面的化學性質不均質，無論是在剖面上任意採點，或是針對一定區域進行金相觀察及分析，都無法藉此適切地推測出青銅器全體的化學組成。因此，我們選擇了金屬組織保存良好的部分，抽出 10 至 20 個 $120\text{ }\mu\text{m}\times 90\text{ }\mu\text{m}$ 的區域（掃描式電子顯微鏡每一百秒千倍成像，半定量），透過計算其平均值來測定青銅器主要的化學組成。針對青銅器主要的銅、錫、鉛等元素，我們採用以銅（Cu）、錫石（SnO₂）、紅鉛礦（PbCrO₄）來做為判定的標準物質；針對其他金屬元素，則使用高純度的金屬試料（如銀 Silver: Ag、銻 Antimony: Sb 等）；而針對

砷 (Arsenic: As)、鐵 (Iron: Fe)、硫磺 (Sulfur: S) 等物質，則以鐵－鎳－鈷標準合金 (NBS868) 來做為判定標準。

(三) 使用 EPMA 進行金相定量分析與元素分布分析 (EMPA 法)

除了 SEM-EDS 法外，本研究也使用裝載 X 光波長分散光譜儀 (WDS) 的電子微探分析儀 (Electron Probe Micro-Analyzer; EPMA: JEOL JXA-8900R 以及 JEOL JXA-8500F)，將金相的微區進行定量分析，並針對隨意的範圍進行元素分布分析。EPMA 分析的優點，包括能進行氧定量分析，而這是使用溶液法 (原子吸收光譜法以及 ICP 法) 所不能進行的。金屬、氧化物質、硫化物質等定性分析也能較為簡便地進行。此外，在元素的定量分析方面，搭載波長分散式光譜儀 (WDS) 的 EPMA 表現比 EDS 優異。例如，使用 EDS 測定時，氧 (O $K\alpha$) 與錫 (Sn $M-L$ Lines)，以及鉛 (Pb $M-L$ Lines) 與硫磺 (S $K\alpha$) 所激發的特性 X 光會互相影響；而使用 WDS 測定時，能夠區分不同波長，更精確地針對個別元素進行定量分析。

因此，本研究主要採用 EPMA 法，針對銅 (Cu $K\alpha$)、錫 (Sn $L\alpha$)、鉛 (Pb $M\beta$)、氧 (O $K\alpha$) 等元素進行了定量分析 (元素的濃度分析) 與元素分布狀態分析 (Mapping)。進行定量分析時，針對銅、錫、鉛的分析時所使用的化學標準物質樣品為與前述 EDS 分析時所採用者相同，而氧的定量時則使用了錫石 (SnO₂)。使用加速電壓 25 kV，照射電流 20 nA，直徑 5 μm 的電子束進行定量分析，每 4 個 WDS 偵測器同時測定四個不同元素，在 X 射線尖峰時 20 秒，在基準線每 10 秒測定一次，並使用 PRZ 法補正。就使用的分光結晶而言，銅為 LIF，錫與鉛為 PET，氧則為 LDEH1。

而在元素分布狀態分析方面，我們在隨意設定的 X-Y 坐標上，每隔 50 μm 設定 100 至 200 個分析點，再將所得到的分析值平均，做為各樣品的平均化學組成值。藉由反覆分析化學標準樣品所得到的分析精確度 (RSD)，為銅 0.1%；錫 0.1%；鉛 0.8%；氧 0.8%。

(四) 確認分析誤差：鑄造實驗標本的化學分析

為了確認 SEM-EDS 法與 EPMA 法分析的精度，我們先將已知成分比率的青銅合金標本進行定量分析。實驗上使用的標本是史語所萬家保先生以及日本富山大學三船溫尚教授所鑄造的合金片，其組成比率與鑄造之前秤量材料一致，共有

16 件 11 種不同含錫量的標本。此 16 件標本之中的含錫量（重量濃度）範圍為 5 wt.% 至 23 wt.%；其中 3 種（6 件樣本）分別含有 3 wt.%、5 wt.%、10 wt.% 的鉛。而我們將這些樣本刮切下數 cm 做為樣本，再分別以 SEM-EDS 法與 EPMA 法進行分析。

圖 4 以及表二表示了鑄造實驗標本的分析結果。圖 4 橫軸上表示試驗前以銅與錫的重量比值來算的含銅比 $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Sn})$ ；縱軸上則表示使用 SEM-EDS 法以及 EPMA 法所分析的實驗標本之含錫比。分析的結果，不含鉛的銅－錫合金標本的含錫比為 5 wt.% 至 23 wt.% 之間，而使用 SEM-EDS 法與 EPMA 法的結果兩者間並沒有太大的差異，含錫比的標準差（RSD: 1σ ）誤差為 $\pm 0.6\%$ ，最大誤差也不超過 $\pm 1.4\%$ 。因此，可知就銅－錫比值而言，SEM-EDS 法與 EPMA 法都能得到高度精確的分析結果。

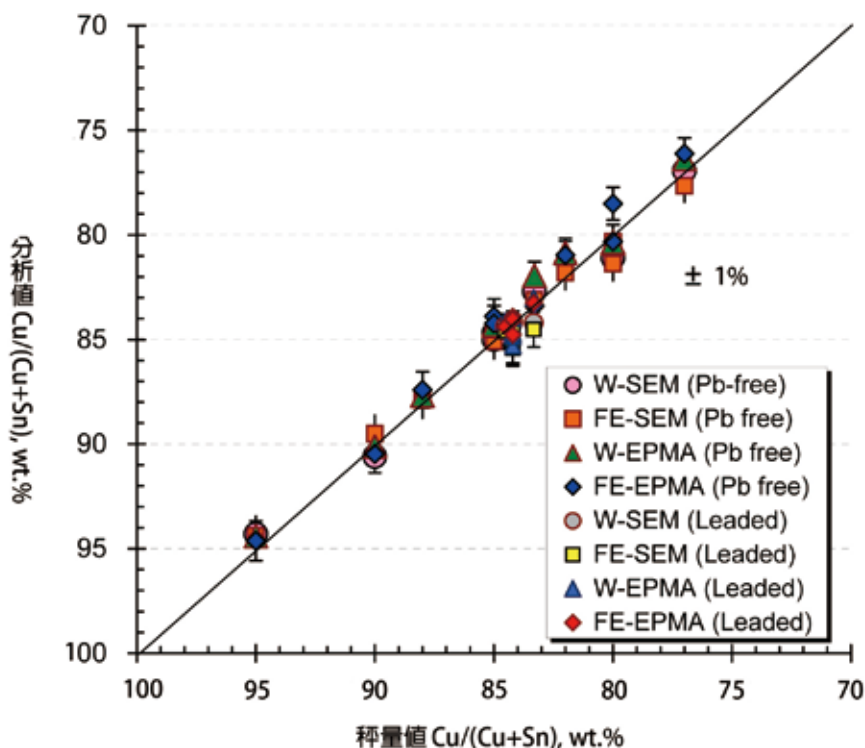


圖 4 鑄造實驗樣品的定量分析結果。橫軸是鑄造實驗前的秤量銅比率（銅 $\text{Cu}/[\text{銅}(\text{Cu})+\text{錫}(\text{Sn})]$ ）、縱軸是通過 SEM-EDS 和 EPMA 引導銅的平均比率秤量。Pb-free 是無鉛青銅，Leaded 是有鉛青銅樣本。

W-SEM: JEOL JSM-6360LV with Oxford Si[Li] EDS; FE-SEM: JEOL JSM-7100F with Oxford SDD-EDS; W-EPMA: JEOL JXA-8900R; FE-EPMA: JEOL JXA-8500F.

表二 鑄造實驗樣品的分析結果

試料編號	鑄造實驗試料				測定質		差異(稱量值-分析值)		
	銅 Cu	錫 Sn	鉛 Pb	計, wt. %	SEM-EDS	EPMA	SEM-EDS	EPMA	
					錫重量濃度比 100 Sn/(Cu+Sn), %				
JY-9	95	5	0	100	5.0	5.61	5.59	0.614	0.593
W-5	90	10	0	100	10.0	10.49	9.88	0.489	-0.122
Sn 12*	88	12	0	100	12.0	12.12	12.32	0.115	0.316
W-8	85	15	0	100	15.0	15.31	15.66	0.310	0.658
W-9T	85	15	0	100	15.0	14.92	15.70	-0.079	0.696
JY-8	83.3	16.7	0	100	16.7	16.89	18.05	0.187	1.350
Sn 18*	82	18	0	100	18.0	18.20	19.14	0.195	1.136
Sn 20*	80	20	0	100	20.0	19.67	19.57	-0.326	-0.431
W-12T	80	20	0	100	20.0	18.63	19.64	-1.372	-0.356
MM-8*	77	23	0	100	23.0	22.35	23.62	-0.651	0.621
JY-7	82	15	3	100	15.5	15.38	15.87	-0.083	0.406
JY-3	80	15	5	100	15.8	14.74	14.71	-1.046	-1.077
JY-4	80	15	5	100	15.8	14.59	16.03	-1.199	0.237
JY-5	80	15	5	100	15.8	15.51	15.16	-0.275	-0.632
JY-6T	80	15	5	100	15.8	14.68	15.31	-1.106	-0.480
JY-1	75	15	10	100	16.7	15.49	16.99	-1.181	0.326

* 由三船溫尚教授(富山大學)鑄造實驗試料,其他皆為萬家保先生鑄造的樣品。

接下來,討論含鉛實驗鑄造標本的分析結果。在固化時,鉛會在合金之中產生偏析,因此測定面以及測定點的分析值可能會有所差異,故應注意全體組成以及平均化學組成的分析值。掃描式電子顯微鏡在金屬組織的觀察上雖具成效,但另一方面,由於 SEM-EDS 法與 EPMA 法電子線的照射電流強度較低,比起 XRF 法及其他方法,鉛的 X 射線激發量不夠,較不利於進行鉛的定量分析。

從含鉛量為 5 wt.% 並具有同一化學組成比(Cu:Sn:Pb=80:15:5)的 4 件樣本(JY-3, JY-4, JY-5, JY-6T)之分析結果來看,各樣本的含錫比幾乎一致落在較小的誤差範圍之內,且自實驗樣品的含錫比也相同於實驗鑄造時稱量的重量比率。含鉛量 3 wt.% 的 JY-7(含錫量 15.5 wt.%),其含錫比在鑄造前後維持不變;含錫量 16.7 wt.% 而含鉛量不同的 JY-1(含鉛量 16.7 wt.%)與 JY-8(無鉛)的含錫比,

同樣地在鑄造前後也沒有變化。而使用 SEM-EDS 法與 EPMA 法的含錫比標準偏差 (RSD) 誤差為 $\pm 0.6\%$ ，最大誤差也落在 $\pm 1.2\%$ 之內的範圍，此結果與無鉛實驗樣本的結果相同，因此可知含鉛的青銅片在鑄造後，也能夠保留原來的銅－錫比值。也就是說，本研究針對青銅遺物以定量分析測定所得的銅－錫比值，能保留原本青銅器鑄造時的銅－錫比值；倘若測定結果發現銅－錫含量比值的誤差超過 2 wt.% 以上者，可判斷為人為操作所導致的誤差，不會對接下來的討論造成影響。

六、殷墟青銅片的分析結果

(一) 青銅器金屬組織 (金相) 的觀察

透過掃描式電子顯微鏡觀察，青銅器剖面的化學組成 (平均原子量) 的差異，反映於背向散射電子成像的明亮度。再配合 EPMA 的元素分布分析圖，我們能明顯看到各元素的 X 射線強度的差異。

觀察背向散射電子成像，並藉由 EDS 進行定性分析，可發現所有青銅樣品的表面皆被氧化層覆蓋。即使是看起來保存狀態較好而腐蝕層較薄的樣品，其表面的氧化層也有幾十 μm 的厚度，因此根據表面無法推測內部的狀態；甚至，有的樣品嚴重腐蝕，氧化深至內部，完全看不到青銅金屬組織。而在許多樣品上能觀察到銅錫合金的 α 相 (在背向散射電子成像上呈現較暗) 與 $\alpha + \delta$ 共析相 (呈現較亮) 所造成的樹狀組織，同時能看到析出的鉛粒 (非常明亮，大部分為直徑幾 μm 以下)。我們認為，此為鑄造當時所形成的金屬組織。另一方面，部分樣品剖面上看不到任何樹狀組織，且其金屬組織的化學組成皆為均質，我們推測，這些樣品可能為鑄造後進行加熱處理 (淬火技術或退火技術) 的青銅器。²⁷ 除了銅、錫、鉛等元素外，研究進行時也會偶然發現部分微量不純物質的析出；但因目前我們尚未針對這些不純物質進行定量分析，也未與其他時期的青銅器進行比對，初步推測其含量可能不多。總結而言，從金相圖可初步推測，殷墟青銅器中的雜質 (鐵、硫磺等) 較少，而當時的澆注溫度為 900°C 至 1000°C 。

自古以來即知，中國青銅器除了銅、錫之外，含有第三個元素「鉛」(Lead: Pb)。鉛的熔點約為 327°C ，製作青銅合金時使用鉛為熔劑，其作用是降低青銅溶

27 關於部分器類有加熱處理可能性的原因，我們未能解釋，尚待今後的研究。

液的熔解溫度。²⁸ 鉛的含量對青銅性質有所影響，因為鉛在液相之中與銅－錫能共存，但青銅固化時，鉛卻不能存於銅－錫組成的金屬結晶之內，而在青銅金屬相上呈現析出狀態。析出來的鉛粒，在化學上來說只是固體青銅之中的不純物質，會使青銅的物性脆弱化。

從青銅器樣本鉛含量的合金成分表可知，大多數的青銅器樣本幾乎不含鉛。大部分的含量少於 2 wt.%，至多為 4 wt.% 以下。其原因可能有兩個：第一，鉛在鑄造時蒸發因而含量減少。在青銅標準物質的測定上，試驗樣本的鉛含量與原料秤量時的鉛含量不符。我們認為是因為其中所包含的鉛在鑄造時蒸發。²⁹ 第二，鉛含量多時，青銅性質脆弱化。因此，當時工匠可能考量到這點，盡量不加入鉛來鑄造青銅。

實際進行 SEM 分析後，我們將銅、錫、鉛三個元素的分析數值製作相關性圖表，發現三元素的相關性不高。但相較之下，不會蒸發的銅、錫元素，卻與原來工匠企圖使用的銅錫配合率十分吻合。因此討論青銅成分與金屬相的時候，需重視的實為銅－錫兩個成分的混合比率，³⁰ 而非含鉛量。

（二）氧化與腐蝕對青銅器化學組成的影響

青銅器的鑄造試驗樣品與青銅遺物的保存狀態有許多差異。實驗樣品保留的是鑄造後急速冷卻的金屬組織，但殷墟青銅遺物被埋藏於地下 3000 多年，兩者的金屬組織與化學組成的保存狀態自然大不相同。因此，若要了解殷墟青銅片，必須詳細地觀察金屬經年的腐蝕（氧化）狀態。我們藉由光學顯微鏡與電子顯微鏡進行金屬組織切割面的觀察，並挑選要進行化學分析的部分。而在透過 EPMA 法，進行青銅器內部化學組成的定量分析時，同時也進行氧的定量分析，以確認金屬相中的氧化狀態。以下為 HPKM1004 大墓出土的兩件青銅盃（Hel-07、Hel-08）的分析結果：

28 北田正弘，〈金屬および合金の性質〉，收入平尾良光編，《古代東アジア青銅の流通》（東京：鶴山堂，2001），頁 323-338。

29 現代青銅鑄造工廠的鉛煙問題在勞動環境問題上被提到。根據調查報告，工廠大氣中檢出一定濃度的鉛含量，說明鉛從青銅鎔液中蒸發。

30 鉛加熱後成為液體，溫度越高越容易氣化。若將鉛作為青銅助熔劑，鑄造時鉛也會自青銅液蒸發，因此，青銅器之中的鉛含量可能少於鑄造前的含量。同時，隨著相關鑄造流程中青銅液的溫度以及工作時間的不同，其蒸發量也會有所變動。換言之，若欲討論鑄造時青銅成分比率的問題，鉛的含量不會是討論的核心，本文亦未針對鉛含量的問題進行討論。

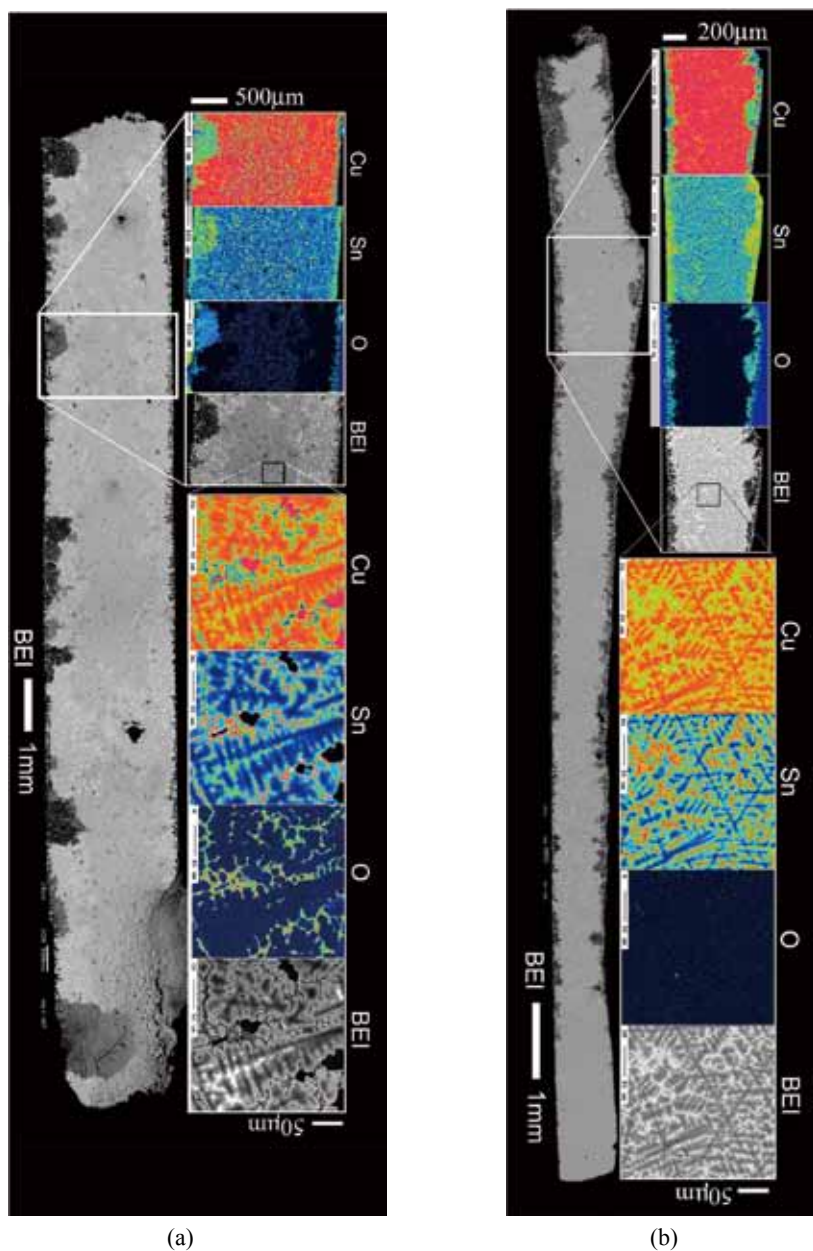


圖 5 HPKM1004 出土青銅頭盔的金屬組織分析範例。(a) Hel-07：厚約 3 mm。樹狀組織間隙存在著高濃度的銅（近於純銅）與氧化濃度較高的氧化錫。(b) Hel-08：厚約 1 mm。皆未含有氧的成分，金屬組織保存狀態良好。通過背向散射電子顯微鏡對斷面的成像（BEI 黑色與白色之處）和 EPMA 對銅（Cu）、錫（Sn）、氧（O）的元素分布圖分析結果（顏色上的判斷）。元素分布圖分析是使用（JEOL JXA-8500F）。對於較寬的區域（斷面）進行分析時，在 X、Y 軸均為 2 μm 所劃分的各區間中，其 X 射線的強度計數測量時間為 0.04 秒。而對於較小範圍的區域（250 $\times$ 250 μm ）進行分析，在 X、Y 軸均為 0.5 μm 所劃分的各區間中，X 射線的強度計數測量時間則為 0.025 秒。

樣本 Hel-07 (圖 5 (a)) 與 Hel-08 (圖 5 (b)) 的剖面厚度約有 2-3 mm。在原始表面上可觀察到氧化銅或銅碳酸鹽礦物相，而在背向散射電子成像上氧化部分則呈現較暗的顏色。本研究將部分剖面與內部約 250 μm^2 的四方形微域內進行元素分布分析，分析結果的明暗表示各種元素的濃度，濃度較高的部分呈現較亮，濃度較低的部分則為暗色。右邊微域的元素分布圖表示各件樣本剖面的背向散射電子成像，與銅錫氧的元素分布分析的結果。研究結果發現，兩件樣本的表面皆可以觀察到氧濃度較高的氧化膜，另在微域的元素分布圖上，則可以清楚地觀察到 $\alpha + \delta$ 相的樹狀組織。樣本 Hel-07 上有較粗的樹狀組織，其間隙存在著高濃度的銅（近於純銅）與氧化濃度較高的氧化錫。而在樣本 Hel-08 的分布圖上，樹狀組織雖然清楚，但在氧的分布圖上卻沒觀察到氧化相。

表三與圖 6 表示 EPMA 的定量分析結果。根據 Hel-07 的 140 個分析點得到的銅與錫的含量比分別為 37-99.4 wt.%（純銅），以及 1-47 wt.%（氧化錫）。氧的含量為 0-13 wt.%；錫的比率則為 1-56 wt.%。而根據 Hel-08 的 100 個分析點得到的含錫比雖為 8-27 wt.%，但大部分集中於 12-20 wt.% 範圍之內，說明了銅錫含量比率頗為穩定。而 Hel-08 的青銅金屬層內幾乎沒有氧，最大的含氧量也僅有 0.3 wt.%；換言之，樣本 Hel-08 保存狀態良好，並沒有檢驗出任何的氧化狀況。比較 Hel-07、Hel-08 兩者可知，在樣本 Hel-07 上得到的銅的最大值為 99 wt.%，而錫的最大值為 47 wt.%，數值範圍比 Hel-08 更大，說明 Hel-07 的銅錫含量比率較不穩定。由於 Hel-07 的含錫比最大為 56 wt.%，其金相組成應非由青銅鑄造方法所得，且樹狀組織變得模糊不清，亮色的部分變為暗色，並能觀察到氧化錫。因此，我們認為 Hel-07 是埋藏在土中且氧化嚴重的樣本。Hel-07 的氧濃度透過錫比率的變化，可以觀察到有著增加的狀況，但目前尚無法得知一般鑄造的狀況以及錫的比例範圍。而氧化的影響，可以透過錫比例的變化得知。

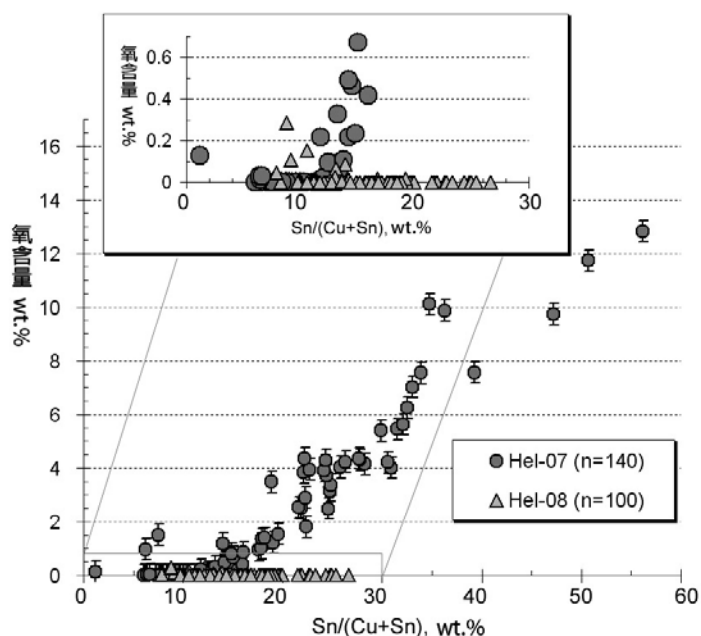


圖 6 西北岡 1004 號墓出土青銅頭盔之金屬化學組成分析範例。編號 Hel-07 (金屬組織已氧化的案例) 和編號 Hel-08 (金屬組織保存良好的案例) 二者 EPMA 點分析的比較。X 軸為 Sn/(Cu+Sn) (wt.%), Y 軸為氧濃度。n 為分析點之數量。

表三 頭盔樣品 Hel-07 與 Hel-08 的分析結果 (EPMA 法)

		銅 Cu	錫 Sn	鉛 Pb	氧 O	計, wt. %	錫比, wt. %
Hel-07	平均	77.37	18.88	0.06	2.68	98.98	20.04
分析數	最大值	99.37	47.37	0.32	12.82	101.04	56.12
140 點	最小值	37.04	1.20	0.00	0.00	96.20	1.19
	組成幅	62.33	46.17	0.32	12.82	4.84	54.93
Hel-08	平均	84.54	15.26	0.17	0.01	99.98	15.29
分析數	最大值	92.00	26.16	1.20	0.29	100.96	26.64
100 點	最小值	72.03	7.86	0.00	0.00	98.17	7.87
	組成幅	19.97	18.30	1.20	0.29	2.79	18.77

錫比: 100 Sn/(Cu+Sn), wt. %

(三) 殷墟青銅器的原始化學組成

了解氧化與腐蝕對於青銅器化學組成所造成的影響後，我們得以進一步過濾出青銅器內沒有受到氧化影響，而良好保存著鑄造當時化學組成的金屬組織，如圖 7 所示。本研究透過銅、錫、氧的定量測定來判斷金屬組織狀態，以 SEM-EDS 法分析出保存良好者約有 94 件樣本，而以 EPMA 法分析則有 69 件樣本未受氧化影響。在利用氧化作用對數據進行排序後，化學反應的範圍被收斂歸納而出。研究結果顯示，使用 SEM-EDS 法過濾之樣本的含錫比為 2.96 wt.% 至 23.4 wt.%，其較 EPMA 法過濾所得樣本的含錫比（11.9 wt.% 至 20.9 wt.%）的範圍更廣。其原因可能是如上所述：青銅器受到氧化影響，而產生純銅相與高錫氧化相，造成平均化學組成的變化。如此一來，若將已氧化的樣本進行分析解釋，便不能討論當時的鑄造技術。而 SEM-EDS 儀器不足以進行氧定量分析，唯有透過 EPMA 法進行青銅內的氧定量分析，確認青銅金屬相的保存狀態，才能進行進一步的討論。

因此，我們使用 EMPA 法所過濾出的 69 件樣本之器類分別是：殷墟二期 HPKM1004 出土的頭盔 46 件、各種兵器 12 件、容器類 7 件、車馬器 4 件。表四為 EPMA 分析的數值，其含錫比為 11.9 wt.% 至 20.9 wt.%；大部分的樣本主要分布在 14 wt.% 至 16 wt.% 的範圍內。

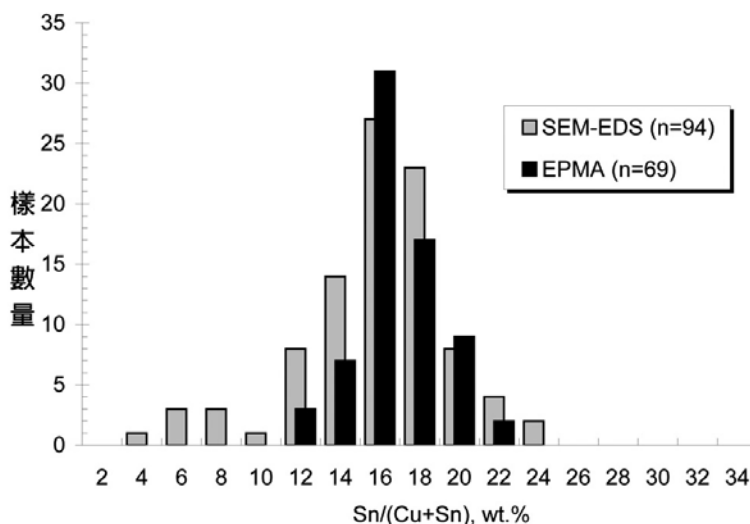


圖 7 經由 SEM-EDS 法以及 EPMA 法所得到的平均錫含量 Sn/(Cu+Sn) 的頻率分布圖。由 EPMA 法分析內部未受到氧化影響青銅器，含錫比的範圍較小，反映原始化學組成。從 SEM-EDS 和 EPMA 所獲得的 Sn/(Cu + Sn) 成群比例。橫軸，2 是 0.1 wt% 至 2 wt% 的頻率，4 是 2 wt% 至 4 wt% 的頻率，然後本圖是以 2 wt% 的頻率顯示。n 為分析過的樣品數量。

表四 -1 殷墟出土青銅器的化學組成（武器、容器類、車馬器）

	銅 (Cu)		錫 (Sn)		鉛 (Pb)		氧 (O)		合計・wt. %		含錫比 Sn/(Cu+Sn)		遺構		時期		用途		合金成分		金屬組織		不純物		加熱處理	
武器類 12	R006829	83.20	15.34	0.53	0.02	0.02	0.02	99.08	0.156	0.156	HPKM1001	Yinxu-I	武器刀部	Cu-Sn	均質／ 等粒狀	Cu ₂ S	possible									
	R5775	83.10	16.15	0.05	0.01	0.01	0.01	99.32	0.163	0.163	HPKM1001	Yinxu-I	鍔	Cu-Sn	樹狀組織											
	R006775-006	86.10	14.20	0.10	0.06	0.10	0.06	100.45	0.142	0.142	HPKM1004	Yinxu-II	戈	Cu-Sn	樹狀組織	FeS ₂										
	R6776-1 (1a-1)	84.46	14.55	0.09	0.18	0.09	0.18	99.29	0.147	0.147	HPKM1004	Yinxu-II	戈	Cu-Sn	樹狀組織	FeS ₂										
	R6760-303	85.77	13.08	0.43	0.04	0.04	0.04	99.32	0.133	0.133	HPKM1004	Yinxu-II	矛	Cu-Sn	樹狀組織											
	R6770-6	87.70	11.87	0.83	0.05	0.05	0.05	100.24	0.120	0.120	HPKM1004	Yinxu-II	矛	Cu-Sn	樹狀組織	FeS ₂										
	R011666-04	81.42	18.15	0.05	0.05	0.05	0.05	99.67	0.182	0.182	HPKM1550	Yinxu-II	鍔？	Cu-Sn	樹狀組織／ 等粒狀	FeS ₂										
	R024351	80.45	18.58	0.43	0.02	0.02	0.02	99.49	0.188	0.188	YM020	Yinxu-II	鍔	Cu-Sn	等粒狀	FeS ₂										
	R46609	86.55	11.86	0.73	0.08	0.08	0.08	99.21	0.121	0.121	HPKM1003	Yinxu-III	鑿	Cu-Sn	樹狀組織											
	R6765	86.28	12.78	0.03	0.01	0.01	0.01	99.11	0.129	0.129	HPKM1003	Yinxu-III	矛	Cu-Sn	樹狀組織	FeS ₂										
	R6781	83.40	15.17	0.36	0.03	0.03	0.03	98.96	0.154	0.154	HPKM1003	Yinxu-III	戈	Cu-Sn	樹狀組織／ 等粒狀		possible									
	R050576	83.12	15.87	0.27	0.06	0.06	0.06	99.33	0.160	0.160	HPKM1093	Not Identified	鍔	Cu-Sn	樹狀組織											
平均	84.28	14.80	0.33	0.05	0.05	0.05	99.46	0.149	0.149																	
容器類 7	R2062	84.68	14.80	0.57	0.03	0.03	0.03	100.09	0.149	0.149	YM388	Middle Shang	甗	Cu-Sn-Pb	樹狀組織／ 等粒狀		possible									
	R17685-R11021	78.29	20.04	0.64	0.03	0.03	0.03	99.00	0.204	0.204	HPKM1001	Yinxu-II	甗	Cu-Sn-Pb	等粒狀		possible									
	R17653	81.13	17.45	0.24	0.03	0.03	0.03	98.86	0.177	0.177	HPKM1118	Yunxi-I	尊	Cu-Sn-Pb	樹狀組織／ 等粒狀		possible									
	R01073	83.05	15.75	0.54	0.02	0.02	0.02	99.35	0.159	0.159	HPKM1400	Yinxu-II	尊	Cu-Sn-Pb	樹狀組織／ 等粒狀		possible									
	R23276	78.62	20.79	0.13	0.00	0.00	0.00	99.54	0.209	0.209	HPKM1400	Yinxu-II	壺	Cu-Sn	樹狀組織／ 等粒狀		possible									
	R017692	79.84	19.91	0.73	0.07	0.07	0.07	100.55	0.200	0.200	HPKM1761	Yinxu-III	爵	Cu-Sn	樹狀組織／ 等粒狀		possible									
	R001043	79.94	18.43	0.58	0.10	0.10	0.10	99.05	0.188	0.188	HPKM2006	Yinxu-IV	觥	Cu-Sn	樹狀組織／ 等粒狀		possible									
	平均	80.79	18.17	0.49	0.04	0.04	0.04	99.49	0.184	0.184																
	R006928	79.71	19.67	0.08	0.08	0.08	0.08	99.54	0.198	0.198	HPKM1136,1137	II to III	軻飾	Cu-Sn	管狀組織		possible									
	R015204	82.95	14.95	1.06	0.01	0.01	0.01	98.96	0.153	0.153	HPKM1003	Yinxu-III	泡	Cu-Sn-Pb	樹狀組織	FeS ₂										
	R14308-1	81.68	16.45	0.70	0.03	0.03	0.03	98.85	0.168	0.168	HPKM1003	Yinxu-III	泡	Cu-Sn-Pb	樹狀組織／ 等粒狀											
	R007023-2	81.09	18.50	0.05	0.01	0.01	0.01	99.64	0.186	0.186	HPKM1963	III to IV	鈴	Cu-Sn	樹狀組織											
平均	81.25	17.55	0.47	0.03	0.03	0.03	99.30	0.178	0.178																	
車馬具 4	R006928	79.71	19.67	0.08	0.08	0.08	0.08	99.54	0.198	0.198	HPKM1136,1137	II to III	軻飾	Cu-Sn	管狀組織		possible									
	R015204	82.95	14.95	1.06	0.01	0.01	0.01	98.96	0.153	0.153	HPKM1003	Yinxu-III	泡	Cu-Sn-Pb	樹狀組織	FeS ₂										
	R14308-1	81.68	16.45	0.70	0.03	0.03	0.03	98.85	0.168	0.168	HPKM1003	Yinxu-III	泡	Cu-Sn-Pb	樹狀組織／ 等粒狀											
	R007023-2	81.09	18.50	0.05	0.01	0.01	0.01	99.64	0.186	0.186	HPKM1963	III to IV	鈴	Cu-Sn	樹狀組織											
平均	81.25	17.55	0.47	0.03	0.03	0.03	99.30	0.178	0.178																	

表四 -2 殷墟出土青銅器的化學組成 (頭盛)

	銅 (Cu)	錫 (Sn)	鉛 (Pb)	氧 (O)	合計 · wt. %	含錫比 Sn/(Cu+Sn)	遺構	時期	用途	合金成分	金屬組織	不純物 加熱處理
頭盛 46	Hel-1	85.03	15.13	0.05	0.01	100.23	0.151	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-3	84.36	15.81	0.05	0.00	100.23	0.158	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-4	82.99	16.46	0.35	0.01	99.81	0.166	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-8	84.54	15.26	0.17	0.01	99.98	0.153	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-14	84.09	15.94	0.03	0.01	100.07	0.159	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-15	85.68	12.53	1.44	0.04	99.69	0.128	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-17	85.74	14.76	0.05	0.01	100.57	0.147	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-18	82.80	15.46	1.66	0.03	99.95	0.138	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-20	86.37	13.31	0.50	0.02	100.20	0.134	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-25	80.22	19.57	0.14	0.01	99.93	0.196	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-27	83.77	16.46	0.04	0.01	100.28	0.164	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	Yes
	Hel-28	84.19	14.56	0.64	0.02	99.41	0.148	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-29	82.30	18.30	0.07	0.02	100.68	0.182	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-30	82.97	17.62	0.08	0.02	100.68	0.175	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-32	83.12	17.04	0.04	0.02	100.22	0.170	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-33	85.72	14.53	0.13	0.02	100.40	0.145	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-34	83.72	16.58	0.07	0.03	100.40	0.165	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-36	84.83	14.17	0.90	0.03	99.93	0.143	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-37	83.64	16.45	0.24	0.05	100.37	0.164	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-39	84.51	16.17	0.06	0.02	100.76	0.161	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-40	84.33	15.99	0.07	0.01	100.41	0.159	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-42	85.88	14.30	0.08	0.04	100.30	0.143	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-43	85.18	15.30	0.03	0.02	100.54	0.152	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-44	83.90	16.67	0.04	0.01	100.62	0.166	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-45	85.55	14.21	0.55	0.04	100.33	0.143	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-47	84.59	15.78	0.08	0.02	100.47	0.157	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-49	84.29	15.56	0.12	0.01	99.98	0.156	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-52	85.66	12.80	0.73	0.04	99.24	0.130	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-53	81.59	18.21	0.07	0.05	99.91	0.183	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-54	81.89	16.24	1.42	0.05	99.59	0.166	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-55	85.39	14.65	0.07	0.03	100.15	0.146	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-59	84.51	15.19	0.03	0.01	99.74	0.152	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	Hel-60	83.90	15.44	0.30	0.05	99.68	0.156	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	H-0905-S	82.68	17.22	0.06	0.00	99.95	0.172	HPKM1005	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織 ?	possible
	H-0906	85.01	14.02	0.67	0.04	99.74	0.142	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn-Pb	樹狀組織	
	H-0910	82.14	17.07	0.10	0.02	99.34	0.172	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn-Pb	樹狀組織	
	H-0911	81.87	16.36	1.72	0.14	100.09	0.167	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn-Pb	樹狀組織	
	H-0913	86.06	14.80	0.05	0.03	100.94	0.147	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	H-0916	85.47	15.21	0.03	0.03	100.74	0.151	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	H-0917-S	84.00	14.84	0.03	0.09	98.97	0.150	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	H-0918	87.14	11.84	0.52	0.07	99.58	0.120	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn-Pb	樹狀組織	FeS ₂
	H-0921-2	87.09	11.72	0.65	0.07	99.53	0.119	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	H-0922	85.74	13.40	0.48	0.06	99.68	0.135	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn-Pb	angular fragments	possible
	R45803	82.46	16.92	0.04	0.05	99.47	0.170	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn	樹狀組織	
	R45808s	83.75	15.10	0.85	0.15	99.85	0.153	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn-Pb	樹狀組織	
	HPKM1004-F1	85.10	14.31	0.75	0.06	100.22	0.144	HPKM1004	Yinxu-II	Cu-Sn-Pb	樹狀組織	FeS ₂
	平均	84.26	15.42	0.35	0.03	100.06	0.155					
全體 65	全平均	83.652	15.774	0.378	0.038	99.843	0.1588					
	最大值	87.496	20.788	1.722	0.185	100.936	0.209					
	最小值	78.288	11.718	0.027	0.003	98.852	0.119					

圖 8 表示用途上（頭盔、頭盔以外的兵器、容器、車馬器）的化學組成比率的差別。包含頭盔的兵器之全體化學組成分布在含錫比 12 wt.% 至 19 wt.% 的範圍之內；頭盔的平均含錫比為 15.5 wt.%，而頭盔以外兵器的平均含錫比為 14.9 wt.%，大部分的樣本含錫比為 14 wt.% 至 16 wt.%。另一方面，兵器以外，容器的平均含錫比約為 18.4 wt.%；車馬器的平均含錫比為 17.6 wt.%，整體而言多落在 15 wt.% 至 21 wt.% 之範圍內。總結來說，我們可以發現青銅器的化學組成比率與用途有關，因此兵器呈現出的含錫比較低的現象。

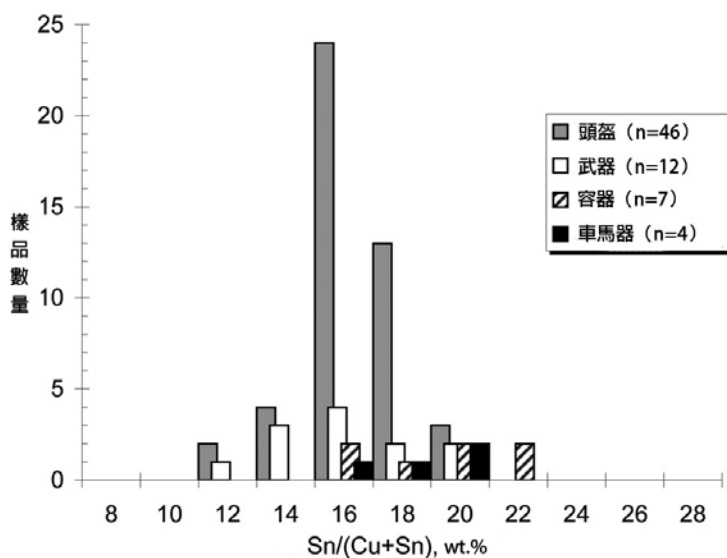


圖 8 用途上的化學組成比率的差別。進而利用 EPMA 法所呈現的 Sn/(Cu+Sn) 平均錫比例頻率分布圖。頭盔 (Helmets 46 件)、頭盔以外的武器類 (Weapons 12 件)、容器類 (Vessels 7 件)、車馬器 (Chariot Ornaments 4 件)。n 為分析過之樣品數量。

(四) 青銅化學組成與物理性質之關連

在現代冶金學上，青銅中的銅與錫的混合比率的差異，也反映了青銅合金的物性。³¹ 圖 9 顯示了在實驗過後，我們所發現的青銅化學組成與物性的各種相關變化：青銅之中的錫含量越多（至少呈現 α 相），青銅的布氏硬度 (BH: Brinell Hardness) 越高；另一方面，抗拉強度 (TS: Tensile Strength)、延展度 (E: Elongation) 與比例限度 (PL: Proportional Limit) 也越來越大。然而，當含錫比

31 物性數值參考萬家保，《殷商青銅盃的金相學研究》，頁 12；D. A. Scott, *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals* (Los Angeles, Calif: Getty Conservation Institute, 1991).

超過 13 wt.% 後，硬度以外的這些性能則逐漸降低；而當錫的含量超過 18 wt.% 之後，青銅的物性明顯變得脆弱。在殷墟出土的樣本中，包含頭盔在內的兵器含錫比為 14-16 wt.%，呈現出青銅器之中硬度與韌性物性最佳化的化學組成。此外，衝擊強度（IS: Impact Strength）的變化大致上與其他要素沒有明顯的相關性，而在錫含量達 13-14 wt.% 之間，強度開始出現變低的趨勢。在圖 9 中，本研究還加上了青銅溶液溫度在 1473K（1199°C）時，其黏度（V: Viscosity）³² 隨含錫比變化之曲線。可看出錫含量增加時，青銅溶液的黏度會減少。

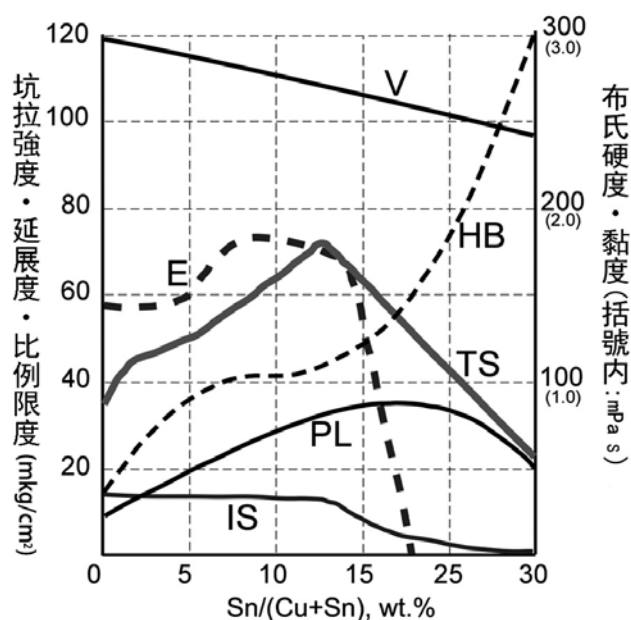


圖 9 青銅合金的物理性質（引用自 Scott [1991: 121], Kozlov et al. [1983]）。右軸為布氏硬度（HB）與黏度（青銅溶液的溫度在 1473K 並且具有黏度 V: mPa s），左軸為拉伸強度（TS）、延伸性（E）、比例限度（PL）、衝擊強度（IS）（mkg/cm²）。含錫比為 14-16 wt.%，呈現出青銅器之中硬度與韌性物性最佳化。

總結而言，青銅器若錫含量較高，雖然物理屬性變得脆弱，但能使青銅溶液的黏滯性降低，以便鑄型。因此，相較於兵器，對於造型與裝飾較複雜且強度要求不高的青銅容器及裝飾器而言，由於注重澆鑄時青銅溶液的流動性，而含有比兵器較高的含錫比。從本研究的實驗結果可知，殷墟鑄銅工匠可能十分清楚青銅的物理性質，而能夠根據用途不同調整銅錫比例，進而完成青銅器製作。

32 黏度數據參考 Kozlov, L. Y. n.d., *Predicting the Viscosity of Multicomponent Metallic Melts* (Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Chernaya Metallurgiya), No. 3 (1983), 7-11.

七、重探「金有六齊」

《周禮·考工記》中的「金有六齊」被認為是西元前四到三世紀的文字敘述，然而，這是否能反映西元前九到七世紀西周時期的知識基礎？這部分雖曾有爭論，但當時的工匠極有可能奠基於經驗的累積，而知道銅器硬度與強度可依合金的比例而改變。由上面的分析研究可以說，中國雖從很早以前，就己能控制不同的銅錫合金成分（銅錫比例），但目前並不清楚這樣的知識是在何時被建構起來，特別是商代是否擁有不同配比知識的問題，仍待釐清。

很多學者嘗試解決「金有六齊」的命題，可是目前尚未得到合理的答案。我們認為，其原因之一可能是沒有使用正確的青銅成分比率，故不能夠深入討論。因此，綜合上述針對殷墟青銅器的化學分析所得，我們深入了解青銅的成分比率與物理性能，以重探古典記述中「金有六齊」的問題。

（一）六齊的解釋與實際青銅器化學組成的矛盾

《周禮·考工記》記載周代的手工業技術，指出青銅器的用途及六種「金」與錫的配合率，稱為「金有六齊」：

六分其金而錫居一，謂之鐘鼎之齊。(I)

五分其金而錫居一，謂之斧斤之齊。(II)

四分其金而錫居一，謂之戈戟之齊。(III)

參分其金而錫居一，謂之大刀之齊。(IV)

五分其金而錫居二，謂之削殺矢之齊。(V)

金錫半，謂之鑑隧之齊。(VI)

在第二節已對過往研究進行回顧，至今很多學者皆根據青銅器的成分分析結果來辨識並解釋此記載的意涵。自甲骨文、金文等古文字研究上來判斷，當時還沒有「銅」字，只有「金」字。因此，至今關於「金」的解釋可分為兩種（表五）：將「金」解釋為青銅合金（甲論）或為銅（Cu）（乙說）。³³ 早在明代時，徐昭慶（生

33 有學者將乙說 VI「金錫半」解釋為銅 50%、錫 50%，萬家保則採用張子高的說法，即為銅 66.7%、錫 33.3%。另外，也有學者認為「錫」字包含了錫（Sn）與鉛（Pb），其中蘇榮譽更注意到商代已有錫器與鉛器，認為當時已經能夠明顯區別兩者，詳見蘇榮譽、華覺明、李克敏、盧本珊，《中國上古金屬技術》（濟南：山東科學技術出版社，1995），頁 292-307。筆者贊同他的看法，認為「金有六齊」中所記述的「錫」，僅僅能夠指涉為錫（Sn）。路迪民推測古人不講純度，將含鉛、含銅的「錫原料」統稱為「錫」。他認為其中包含錫石。路迪民，〈六齊新探〉，《文博》，1999 年 2 期，頁 72-74。

卒年不詳)便於《考工記通》提出甲說,萬家保也沿用此說,認為銅的含錫比範圍為 16.7 wt.% 至 50 wt.%。³⁴而乙說由清代戴震(1724-1777)率先提出,其後張子高以「金錫半」修正此說,認為銅的含錫比範圍應為 14.3 wt.% 至 33.3 wt.%。³⁵由於甲說與乙說的分母不同,兩說所指稱的銅錫比值也完全不同,孰是孰非,至今爭論難辨。為了釐清金有六齊的爭論,在下文中,便綜合前述實驗所得的金相觀察與青銅器的化學組成、性能等成果,重新檢視「金有六齊」的兩大詮釋,是否真能符合實際殷墟青銅器的化學組成。

表五 「金有六齊」的解釋:「金」與錫的配合與含錫量

六齊的比例				重量比			由體積換算之重量比	
器類		金	錫	甲說	使用金屬錫 (乙說)	使用錫石	使用金屬錫 (丙說)	使用錫石 (丁說)
				Sn/(Cu+Sn)	Sn/(Cu+Sn)	Sn*/(Cu+Sn*)	Sn/(Cu+Sn)	Sn*/(Cu+Sn*)
I	鐘鼎	6	1	0.167	0.143	0.116	0.120	0.093
II	斧斤	5	1	0.200	0.167	0.136	0.140	0.110
III	戈戟	4	1	0.250	0.200	0.165	0.169	0.133
IV	大刀	3	1	0.333	0.250	0.208	0.214	0.170
V	削殺矢	5	2	0.400	0.286	0.240	0.246	0.198
VI	鑿燧	2	1	0.500	0.333	0.283	0.290	0.235

將「金」解釋為「青銅合金」(甲說),為「銅」(乙說、丙說、丁說)。

Sn*: 錫石中的錫 (Sn/SnO₂=0.7877), 密度 (g/cm³): 銅 Cu 8.96; 錫 Sn(b) 7.31; 錫石 7.0

銅—錫二元系平衡狀態圖所示者,為青銅固化過程中在化學控制下所形成的金屬相。 α 相包含了含錫比為 0 至 15.8 wt.% 的銅錫合金, δ 相則包括含錫比為 31.8 wt.% 至 33.2 wt.% 的銅錫合金。若含錫比超過約 33 wt.% 並且實際上可能鑄造得出的青銅合金,便記為 ε 相(含錫比 37.8 wt.% 至 39.5 wt.%)以及 η 相(含錫比 59 wt.% 至 60.9 wt.%)。隨著含錫比的提高,青銅合金的顏色會呈現紅色、黃色到銀白色的變化,因此,高錫青銅多為銀白色,並因其較能反射真正的顏色,常被做為鏡子。關於合金成分與顏色關係的研究,Chase 曾經詳細地討論過。³⁶

34 萬家保,《殷商青銅器的金相學研究》,頁 12。

35 張子高,〈六齊別解〉,《清華大學學報》,4 期 2 號(1958.2),頁 162-163。

36 W. T. Chase, "Chinese Bronzes: Casting, Finishing, Patination, and Corrosion," in *Ancient & Historic Metals, Conservation and Scientific Research*, edited by David A. Scott et al. (Marina del Rey, CA: The

就現代高錫青銅器而言，18 世紀後半的近代歐洲所使用的銀白色青銅（speculum metal），含錫比約 40 wt.%，呈現 $\delta + \varepsilon + \eta$ 共析相；亞洲各地的現代高錫青銅器大多含錫比約 22 wt.%，最高者為含錫比 32.6 wt.% 的印度 Kerala 州高錫青銅鏡。³⁷ 然而，考量到古代的鑄造技術條件限制，我們認為殷墟時期無法鑄造含錫比 33 wt.% 以上的高錫青銅器。據萬家保報告所述，殷墟青銅器大部分呈現出 α 相與 $\alpha + \delta$ 共析相，目前沒有發現 δ 單獨相的青銅。因此，萬家保也認為含錫量 31.8-33.2 wt.% 的青銅器不會存在於殷墟，更遑論含錫比更高的 ε 相以及 η 相的青銅器。

綜合以上觀點，甲說的 IV（含錫比 33.3 wt.%）與乙說 V-VI（含錫比 28.6-33.3 wt.%）應是十分稀少的高錫青銅器，而甲說的 V、VI（含錫比 40 wt.%、50 wt.%）更是當時工匠的技術條件無法鑄造的超高錫青銅器。因此我們可以判斷，甲說對於「金有六齊」的解釋應無法成立。而雖然乙說 I-V（含錫比 14.3-28.6 wt.%）可能理論上存在於殷墟，但在本研究實際針對殷墟青銅器的成分分析結果中，也沒有發現相當於乙說 IV、V、VI 等含錫比為 25 wt.% 以上的高錫青銅器。因此，若乙說為真，則只有三種含量比率可以解釋本研究的成果；換言之，不是「六齊」，而只有「三齊」。

（二）商代的重量與體積體系

對於「金有六齊」的解釋，既存的甲說與乙說，都無法完全解釋本研究實驗所得的化學分析成果。因此，我們必須尋找其他更適合的解釋，並進行實驗檢證。

一般而言，計量物質的方法，有以「質量」（重量）與以「體積」為計量標準的兩種方法。在現代生活中常使用重量做為計量標準，藉由精確的秤，便能簡便計算出可信的數值。而本研究透過電子顯微鏡所進行的成分分析，便皆以各個元素的重量來計算，表示為「重量比率（wt.%）」；上述的甲說與乙說，也都是以銅和錫的重量比率為標準的討論。

然而，在商代是否已有重量的概念？青銅器鑄造等手工業是否已使用錫為主

Getty Conservation Institute, 1991), 94-97.

37 三船溫尚，〈現代アジアの高錫青銅器製作技術の比較〉，收入三船溫尚、清水康二、長柄毅一編，〈アジアの高錫青銅器—製作技術と地域性—〉（富山：富山大学芸術文化学部，2010），頁 5-12；小口八郎，〈古代中国青銅鑄物の解析〉，《金屬》，50 卷 10 号（1980.10），頁 129-135。

要的計量單位？這些我們都尚未確證。就體積單位而言，丘光明等透過《小爾雅》中「兩手，謂之掬。掬，一升也。」、《儀禮·聘禮》「十斗曰斛」等記述，以及戰國後期，升、斗、斛制已逐漸被各諸侯採用之事實，推測在先秦時代已有「升」、「合」、「斗」、「斛」等體積單位，並具有清楚的十進位體系。³⁸ 而就重量單位而言，由於中國的傳統重量單位「斤」原來指涉為斧，有學者根據 1959 年湖南寧鄉黃材遺址出土的青銅甗裡所收藏之 200 件以上相同尺寸的青銅斧為例，推論當時使用銅斧為重量單位。³⁹ 但是，就世界史的發展來看，通常重量單位比長度、體積單位較晚出現，再加上以「斤」做為重量單位來使用的證據遲至戰國時代才發現。因此，丘光明等認為該說並不適用，且整體而言商代遺址所出土的青銅斧並不多。根據堀畠的研究，雖然中亞地區的秤在公元前三千年紀已經出現，但並沒有秤已於中國商代出現的明顯證據。他認為秤應該是在西周時期才出現。⁴⁰ 因此，我們可以初步推測商代的重量單位與測定重量的工具並不發達，也尚未發現商代重量體系存在的證據。

關於先秦時代的重量單位，関野雄、林巳奈夫等學者曾作過相關討論。⁴¹ 其根據《說文解字》、《考工記》等文獻記錄，並比對長沙左家公山戰國墓出土的木衡（天平）、銅權（砝碼）、銅錢上的銘文等材料進行分析後，指出戰國時代各國已有重量標準。松丸道雄則針對「鈞」、「鎰」、「孚（受）」三字進行討論，其不但分析了戰國時代錢銘上的這些重量單位，也探討西周金文之中的重量單位名稱與西周時期秤量相關的出土文物，進而推論出「孚（受）」應為西周的重量單位，並且當時可能是用銅圓盤（銅餅）做為計算重量標準的銅錠。⁴² 因此，中國的重量單位與概念目前被認為可以追溯到西周時期。

（三）丙說：以體積為標準

由於至今筆者們仍無法確知「重量」是否為商代計量物質的標準，且銅與錫的比重各為 8.96 與 7.31，相同體積的銅與錫之質量不同，因此，本研究嘗試轉

38 丘光明、邱隆、楊平，《中國科學技術史度量衡卷》（北京：科學出版社，2001），頁 25-31。

39 高至喜，〈湖南寧鄉黃材發現商代銅器和遺址〉，《考古》，1963 年 12 期，頁 646-648。

40 堀畠，〈古代中央アジアの分銅再考〉，《オリエント》，50 卷 1 号（2007.3），頁 20-32。

41 林巳奈夫，〈〔中国〕戦国時代の重量単位〉，《史林》，51 卷 2 号（1968.3），頁 109-131；関野雄，〈先秦貨幣の重量単位〉，《中国考古学研究》（東京：東京大学出版会，1956），頁 419-459。

42 松丸道雄，〈西周時代の重量単位〉，《東洋文化研究所紀要》，117 冊（1992.3），頁 1-59。

換視角，提出「金有六齊」的第三種解釋「丙說」：⁴³以「體積」為標準來配合銅錫，而非甲、乙說的重量標準。⁴⁴為了確認此說的可能性，本研究先嘗試藉由鉛錠實驗，了解商代可能的體積標準，再一一檢視丙說的六種銅錫配合率。

許多學者特別關注西周時代遺址出土的幾件金屬錠。例如，在湖北省隨州葉家山西周墓地所出土的兩件銅錠，⁴⁵ M28: 10 直徑 29.5 cm，呈圓盤狀，重 2865 g；M28: 11 則為長 36.3 cm 寬 14.1-14.6 cm 的不規則長方形，重 2960 g，兩者形狀不同但重量相差不多。不過，由於目前尚未發表體積相關資料，因此無法判斷兩件銅錠的體積之間有何關係。

而史語所收藏的兩件鉛錠 R053306 與 R053307（圖 10-1、10-2）是 1933 年於小屯大連坑出土。為了檢驗丙說的「體積比」想法，因此筆者針對這兩件鉛錠進行測量與體積研究。透過先前陳光祖的深入化學分析研究與詳細報告，⁴⁶已清楚鉛錠幾乎是由金屬鉛所構成。重量方面，R053306 重 867.0 g，R053307 則為 592.8 g。尺寸上 R053306 長 13.0 cm、寬 4.8 cm、厚 2.4 cm，一面略平而另一面為弧形，陳光祖推測其為將金屬液傾入橢圓形弧形的模子中所鑄成；另一件 R053307 長 9.0 cm、寬 8.3 cm、厚 1.3 cm，略如板狀，兩面平坦。⁴⁷而陳光祖由排水法所測得的正確的鉛錠體積各為 83 cc 與 66 cc，比重為 10.48 g/cm³ 與 9.05 g/cm³。

43 筆者們認為「丙說」為「乙說」的改善想法，因此「丙說」中的「金」為銅。

44 孫飛鵬也提出類似的想法，見孫飛鵬，〈從柏林東亞藝術館藏中國古代銅鏡成分看《考工記》的流傳〉，《中國國家博物館館刊》，2011 年 5 期，頁 36-39。可是他根據的成分分析結果不含氧的成分，不正確。筆者們已提出過體積比為標準的想法，見飯塚義之、內田純子，〈殷墟青銅器の化学組成からみた古代中国の鑄造技術〉，頁 42-43。

45 湖北省博物館等編，《隨州葉家山：西周早期曾國墓地》（北京：文物出版社，2013）。

46 陳光祖，〈殷墟出土金屬錠之分析及相關問題研究〉，收入宋文薰等主編，《考古與歷史文化——慶祝高去尋先生八十大壽論文集》（臺北：正中書局，1991），頁 355-388。

47 數值來自中央研究院歷史語言研究所 2009 年所出版的《殷墟出土器物選粹》。參見李永迪編，《殷墟出土器物選粹——慶祝中央研究院歷史語言研究所八十周年》（臺北：中央研究院歷史語言研究所，2009）。

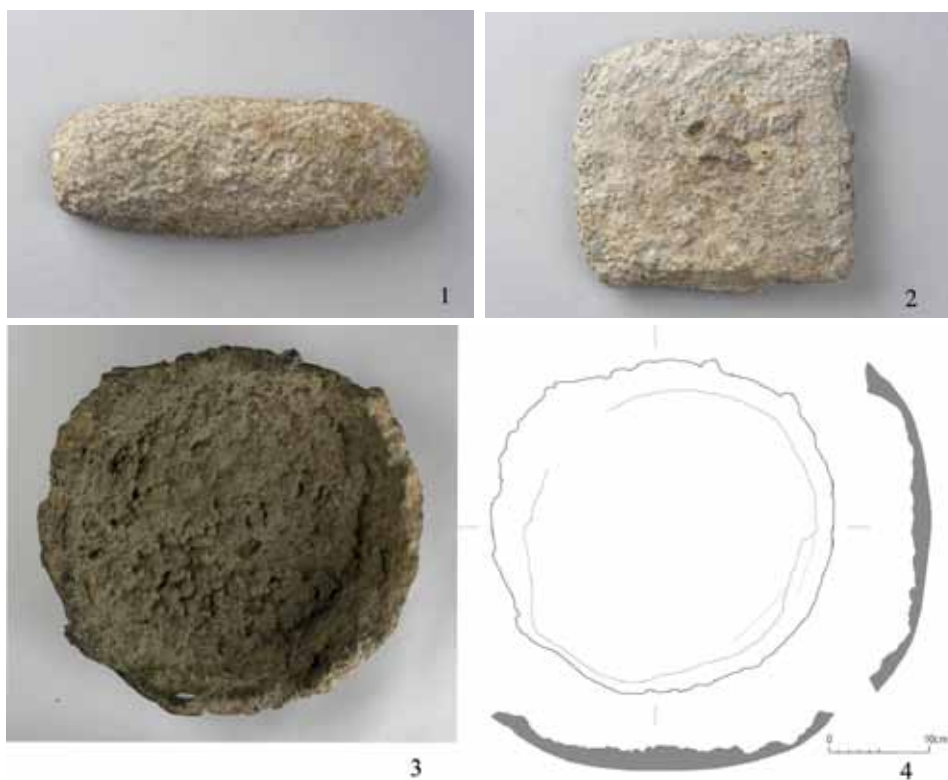


圖 10 歷史語言研究所藏鉛錠與銅餅（1: R053306；2: R053307；3: R053552；4: R053552 實測圖）

為了避免影響鉛錠的表面狀態，研究過程使用塑膠質圓珠來測定體積：先於盒子中倒滿圓珠，後將鉛錠埋於圓珠之中，測量溢出的圓珠來換算其體積。然而，筆者所測得的體積各為 100 cc 與 98 cc，與陳光祖測量所得不同。本人認為，其原因在於使用水測量時，水會滲入鉛錠表面的凹部或空洞裡，因而可測得正確的體積；而使用圓珠時，由於圓珠不會進入到凹部及空洞，因此僅能測量外形的體積。而本研究測定 R053306 與 R053307 的重量各為 868.0 g、592.9 g，比率約為 3:2。但兩者外形所反映的鉛錠模具體積上只有 2 cc 的差別，比率略為 1:1。（根據排水法測量的體積比率為 5:4）。據此推測，當時可能有一定體積的外模，於其中澆鑄鎔鉛而做成鉛錠。由於澆鑄時鎔鉛的狀態不同（例如氣泡量或夾雜成分不同），相同體積鉛錠的重量卻不同。因此，史語所兩件鉛錠，在體積上相差不大，但在重量方面則有所差異。

由於商代至西周早期的金屬錠形狀不同，重量也不同，難以藉形狀或重量來做為計量物質的標準。然而，如本研究的鉛錠體積測定結果所示，當時的工匠很可能先做好體積相同的鉛錠來計量物質，因而大幅增加了丙說以體積為成分比率的標準的可能性。未來筆者們也希望能夠繼續進行金屬錠體積與重量的研究，進而確認青銅器體積與成分比率的關係。基於丙說，使用銅與錫的密度（ g/cm^3 ），重新換算「金有六齊」中銅與錫的重量濃度比率，如下所示：

丙 I	銅 88 wt.%, 錫 12 wt.%
丙 II	銅 86 wt.%, 錫 14 wt.%
丙 III	銅 83.1 wt.%, 錫 16.9 wt.%
丙 IV	銅 78.6 wt.%, 錫 21.4 wt.%
丙 V	銅 75.4 wt.%, 錫 24.6 wt.%
丙 VI	銅 71 wt.%, 錫 29 wt.%

根據本研究實驗所得，未氧化的殷墟青銅器之含錫量分布於 12 wt.% 至 21 wt.% 的範圍內，含錫量每隔 2 wt.% 有較明顯的數量變化，而樣本數最多的含錫比為 14 wt.% 至 16 wt.%，如圖 8 所示。依此來看，本研究樣本中雖尚未發現符合丙說中 V 種與 VI 種的配合率（含錫量 25 wt.% 至 29 wt.%）的青銅，但丙種 I、II、III、IV 的配合率都落在可能鑄造的範圍內。此外，由於殷墟 HPKM1004 出土頭盔樣本的含錫率大多落在 15 wt.% 至 18 wt.%，推測當時可能已經擁有將配合率每隔 2 wt.% 至 3 wt.% 加以區分的控制配合率之知識，此控制幅度與丙說十分接近。因此，丙說以體積來計算的配合率，不僅皆存在於能夠鑄造的化學組成範圍之內，對於青銅原料配比的區分也能反映出青銅物質屬性的差異，因此，丙說以重量計算的甲、乙說應來得更為正確。

即使如此，丙說也無法完全吻合本研究針對殷墟青銅器的化學分析結果。根據《周禮·考工記》「金有六齊」的紀錄，丙說中的丙 I（含錫量 12 wt.%）與丙 III（含錫量 17 wt.%）是容器（鼎）與兵器（戈）的標準比率。也就是說，容器類應含有比兵器更少的錫。然而，本分析結果顯示，容器類樣本含有比兵器較多量的錫；就青銅的物質屬性而言，容器類的含錫比也應較兵器高以便鑄型。對此，我們希望今後能夠進行更多關於不同器類的化學分析，增加分析數值，以便再次進行深入討論。

(四) 丁說：以錫石來鑄造青銅器

上述丙說中以體積為標準來解釋金有六齊的銅錫配比率範圍（含錫比 12 wt.% 至 29 wt.%），與實際上殷墟出土青銅器的配比率比較為接近，因此以體積為標準的解釋比較正確。可是，還有一個疑問懸而未決：殷墟青銅器實際的含錫比為 11.9 wt.% 至 20.9 wt.%，雖包括了丙種 I-IV 範圍的數據，但仍稍低於以體積為標準的配比率。因此，我們回過頭來檢視「金有六齊」的「錫」所指為何，並透過實驗來驗證商代以錫石來鑄造青銅器的可能性。

青銅的主要元素「銅」及鑄造時的添加物「鉛」，都曾在考古遺物或歷史收藏中發現錠狀的原料；然而，關於「錫」卻尚未發現任何古代的煉製錫錠。陳光祖曾指出西周中期以後有錫器的存在，⁴⁸ 目前來說古代中國的煉錫技術最早可溯及西周中期，但無法確證商代是否已有煉製錫錠的技術。相較之下，錫在地表上存在的主要形式，大多為有如金屬般光澤的錫石（氧化錫礦石， SnO_2 ）。⁴⁹ 陳光祖也推測，由於錫石比重較重，以水篩選十分簡便，很可能是做為製造青銅的主要材料。⁵⁰ 抱著這樣的想法，我們以丙說的體積標準做為基礎，提出了對於「金有六齊」的第四種解釋「丁說」，⁵¹ 將丙說中的「錫」解釋為「錫石」，並進行相關實驗。

筆者們在日本富山大學藝術文化學部鑄造實驗室，嘗試直接將錫石與木炭投入坩堝來進行氧化錫的還原反應，也就是純錫冶煉實驗。之後，再將其比較使用錫石與純銅錠直接鑄造青銅器的結果。因篇幅有限，詳細的實驗流程將於另文討論，⁵² 此處只略述實驗方法與結果。實驗中，我們在坩堝投入粉末錫石與碳粉。為了讓氧化錫中的氧能完全反應為一氧化碳，碳的重量比例控制為氧的 3/4。為促進還原反應，我們使用焦炭（coke）來加熱坩堝。其冶煉結果，金屬回收率將近 8 成。接下來，我們嘗試使用未冶煉的粉末錫石、銅片、碳粉直接進行青銅鑄造實驗。結果，我們發現，此法不但能直接鑄造青銅，且其金屬回收率高達 95%，超過先前冶煉錫石的成果。

48 陳光祖，〈商代錫料來源初探〉，《考古》，2012 年 6 期，頁 54-68。

49 路迪民推測古人將含鉛、含銅的「錫原料」統稱為「錫」，也推測古人不講純度。因此「六齊」數值不准。路迪民，〈六齊新探〉，《文博》，1999 年 2 期，頁 70-74。

50 陳光祖，〈商代錫料來源初探〉，《考古》，2012 年 6 期，頁 54-68。

51 筆者們認為「丁說」為「丙說」進一步的改善想法，因此「丁說」中的「金」為青銅合金。

52 飯塚義之、內田純子、廣川守、三船溫尚，〈錫石の製鍊と錫石を用いた青銅の鑄造實驗〉，《FUSUS》，9 号（2017.8），頁 35-44。

除此實驗外，也有許多證據能支持商代工匠使用錫石來鑄造青銅器的推論。例如，曾有學者指出在新疆出土的青銅器斷面（西元兩千年前到一千年前）能觀察到細小的錫石粒，⁵³ 而本研究在探討氧化與腐蝕對青銅器化學組成的影響時，也觀察到氧化錫不僅存在青銅器表面，也存在於未經氧化腐蝕的青銅器內部金屬組織之中。此外，若採用丁說來計算「金有六齊」中各器類的銅錫配比率，便能發現其與本研究所得之殷墟青銅器的實際化學組成範圍更為近似。故此實驗，不但證明我們所推論「金有六齊」之中的「錫」很可能是錫石，也加強本研究提出的丙說中對於體積標準的推論。

八、結語

本研究利用掃描式電子顯微鏡和電子微探分析儀 EPMA，針對中央研究院歷史語言研究所典藏的殷墟青銅器進行金屬組織的觀察與化學分析研究。一方面，我們在保存狀態良好的青銅器剖面，觀察到銅錫合金的 α 相與 $\alpha + \delta$ 共析相的樹狀組織；另一方面，我們也發現有的樣品在二次氧化的影響下形成純銅相與高錫氧化相，而損害了當初鑄造完成時的化學組成。因此，為了解當時青銅器的鑄造技術，本研究針對青銅器內部組織設計了更進一步的實驗觀察，不但分析未受氧化青銅器的化學組成、青銅金屬相的保存狀態，也以 EPMA 法進行氧的定量分析。

研究結果顯示，殷墟青銅器實際配比率範圍約為含錫比 12-21 wt.%，各器類的含錫比有明顯區隔（2-3 wt.%），且青銅的物理性質不僅隨銅錫配合比率而變化，也與青銅器類的用途相關。藉此，本研究推測商代工匠已知青銅的物性，並能透過控制銅錫的配合率，來製作用途不同的青銅器。

根據此新的研究成果再討論「金有六齊」，本研究發現，若按照甲說、乙說般以重量來解釋六齊，則大多不吻合殷墟青銅器實際的化學成分數值。相較之下，若按照本研究提出的丙說以體積比率來解釋，則更接近於實際的數值範圍。然而，丙說對六齊的推論（12.1-29.2 wt.%）仍稍高於殷墟青銅器實際配合率（11.9-20.9 wt.%），故本研究提出丁說來修正丙說，將丙說中對於「錫」的解釋改以「錫石」來解釋。透過進行錫石冶煉實驗以及直接使用錫石來鑄造青銅器的比較實驗

53 J. Mei, S. Colin, X. Lin, B. Wang, A Metallurgical Study of Early Copper and Bronze Artifacts from Xingjiang, China. *Bulletin of the Metals Museum* 金屬博物館紀要, 30 (1998): 1-22.

後，我們發現後者的金屬回收率高於前者，間接證明了金有六齊中的「錫」字很可能意指「錫石」（氧化錫）而非純錫。

本研究根據青銅器化學分析對《周禮·考工記》「金有六齊」所指出的丙、丁二說，提出了「以體積做為標準」的嶄新詮釋視角，並從青銅器金相、銅錫配合率、青銅物性等實驗結果佐證之，大幅提升了「金有六齊」論證的科學性。然而，無論是既有的甲、乙說或是本研究所提出的丙、丁說，都無法解釋金有六齊中理應降低含錫比以提升堅硬度的兵器，其含錫比為何偏高、為何不符合實際殷墟出土青銅兵器的銅錫配合率。《考工記》成書的年代與殷商時期的年代落差超過五百年以上。其所記載各類器物的金錫比與實際各器類的成分比例有差異。為了對「金有六齊」提出更有力的解釋，今後我們希望針對更多殷墟青銅器的樣本進行分析工作，並比較春秋戰國時代的青銅器分析成果。此外，我們也希望能對商代的體積及重量體系進行更深入的研究，不僅追溯中國重量體系的起源，也希望藉由釐清從體積到重量體系的轉換過程，來理解當時人群的思想變革。

〔後記〕此研究內容是由內田純子 2010-2012 年國家科學委員會（現科技部）補助專題研究計畫「中央研究院收藏殷墟青銅器的冶金學研究——特殊技術的來源與發達時期的研究」、飯塚義之 101 年度、102 年度行政院國家科學委員會補助專題研究計畫「能量分散式光譜儀在場發射和鎢絲型掃描式電子顯微鏡分析技術之開發與應用（1）、（2）」、103 年度科技部補助專題研究計畫「建立電子微探分析技術於微小礦物與青銅器之應用研究」、2013-2015 年歷史語言研究所「史語所藏殷墟出土遺物科學分析計畫」、2015 年平和中島財團學術研究助成金「中国殷代青銅器制作技法各種の学際的復原研究」的協助下執行研究的成果。此篇文章之前半是以 2013 年歷史語言所講論會、2014 年 11 月國立故宮博物院「文物科學檢測工作坊」，以及 2016 年 12 月「文物科學檢測工作坊：金屬文物工藝技術與保存」上發表的文章為底稿。後段曾在亞洲鑄造技術史研究會 2016 年岡山大會上發表。承蒙富山大學三船温尚教授、泉屋博古館廣川守副館長惠賜寶貴意見或提供資料，尤其圖 10 銅錠實測圖是由廣川先生畫圖提供，特此誌謝。此篇文章的校閱承蒙吳曉筠女士並王宇祥先生、李文馨女士、謝璿女士、莊慈女士、劉崇宇先生的大力協助，謹此表示謝意。

引用書目

傳統文獻

(周)佚名,《周禮·考工記》,收入(清)阮元校刻,《十三經注疏 附校勘記(上)》,北京,中華書局,1979。

近代論著

內田純子、飯塚義之,〈中央研究院收藏殷墟青銅器的冶金學研究〉,收入李永迪主編,《紀念殷墟發掘八十週年學術研討會論文集》,臺北:中央研究院歷史語言研究所,2015,頁 109-129。

丘光明、邱隆、楊平,《中國科學技術史·度量衡卷》,北京:科學出版社,2001。

李永迪編,《殷墟出土器物選粹——慶祝中央研究院歷史語言研究所八十周年》,臺北:中央研究院歷史語言研究所,2009。

李秀輝、韓汝玢、孫建國、王武斌,〈虢國墓出土青銅器材質分析〉,收入河南省文物考古研究所、三門峽市文物工作隊編,《三門峽虢國墓·第一卷》,北京:文物出版社,1999,頁 539-551。

孫飛鵬,〈從柏林東亞藝術館藏中國古代銅鏡成分看《考工記》的流傳〉,《中國國家博物館館刊》,2011 年 5 期,頁 36-39。

孫曉燕,〈關於銅尊(M4:13)的金相分析報告〉,收入陝西省考古研究所編,《高家堡戈國墓》,西安:三秦出版社,1995,頁 205-206。

郝欣、孫淑雲,〈盤龍城商代青銅器的檢驗與初步研究〉,收入湖北省文物考古研究所編,《盤龍城:1963-1994 年考古發掘報告》,北京:文物出版社,2001,頁 517-538。

高至喜,〈湖南寧鄉黃材發現商代銅器和遺址〉,《考古》,1963 年 12 期,頁 646-648。

張子高,〈六齊別解〉,《清華大學學報》,4 期 2 號,1958 年 2 月,頁 159-165。

陳光祖,〈殷墟出土金屬錠之分析及相關問題研究〉,收入宋文薰等主編,《考古與歷史文化——慶祝高去尋先生八十大壽論文集》,臺北:正中書局,1991,頁 355-388。

陳光祖,〈商代錫料來源初探〉,《考古》,2012 年 6 期,頁 54-68。

陳坤龍、梅建軍,〈山西靈石縣旌介村商墓出土銅器的科學分析〉,收入山西省考古研究所編,《靈石旌介商墓》,北京:科學出版社,2006,頁 209-228。

湖北省博物館等編,《隨州葉家山:西周早期曾國墓地》,北京:文物出版社,2013。

萬家保,《殷商青銅盃的金相學研究》,臺北:中央研究院歷史語言研究所,1970。

路迪民,〈六齊新探〉,《文博》,1999 年 2 期,頁 70-74。

趙春燕,〈安陽殷墟出土青銅器的化學成分分析與研究〉,《考古學集刊》,15 期,2004 年 2 月,頁 243-267。

- 趙春燕，〈安陽殷墟出土青銅器的化學成分分析與研究〉，《科技考古》，1 輯，2005 年 10 月，頁 270-295。
- 韓汝玢，〈張家坡 M152 出土西周戈的鑑定〉，收入中國社會科學院考古研究所編，《張家坡西周墓地》，北京：中國大百科全書出版社，1999，頁 447-449。
- 蘇榮譽、華覺明、李克敏、盧本珊，《中國上古金屬技術》，濟南：山東科學技術出版社，1995，頁 292-307。
- 三船温尚，〈現代アジアの高錫青銅器製作技術の比較〉，收入三船温尚、清水康二、長柄毅一編，《アジアの高錫青銅器—製作技術と地域性—》，富山：富山大学芸術文化部，2010，頁 5-12。
- 小口八郎，〈古代青銅器の材質を探る〉，《金属》，49 卷 2 号，1979 年 2 月，頁 40-45。
- 小口八郎，〈古代中国青銅鑄物の解析〉，《金属》，50 卷 10 号，1980 年 10 月，頁 129-135。
- 小松茂、山内淑人、小泉瑛一，〈古代利器の化学的研究〉，《東方学報（京都）》，11 冊，1940 年 7 月，頁 13-20。
- 小松茂、山内淑人，〈古鏡の化学的研究〉，《東方学報（京都）》，8 冊，1937 年 10 月，頁 11-55。
- 内田純子，〈日本人研究者による中国青銅器の製作技術研究〉，收入黃自進主編，《東亞世界中的日本與臺灣》，臺北：中央研究院人文社會科學研究中心，2013，頁 21-40。
- 北田正弘，〈金属および合金の性質〉，收入平尾良光編，《古代東アジア青銅の流通》，東京：鶴山堂，2001，頁 323-338。
- 甲賀宜政，〈古銭分析表〉，《考古学雑誌》，9 卷 7 号，1919 年 3 月，頁 415-432。
- 早川泰弘、平尾良光、金正耀、鄭光，〈ICP-AES/MS による中国二里頭遺跡出土青銅器の多元素分析〉，《保存科学》，38 号，1999 年 3 月，頁 98-107。
- 佐原真，〈銅鐸研究史の資料若干〉，收入高井悌三郎先生喜寿記念事業会編，《歴史学と考古学：高井悌三郎先生喜寿記念論集》，京都：真陽社，1988，頁 185-208。
- 松丸道雄，〈西周時代の重量単位〉，《東洋文化研究所紀要》，117 冊，1992 年 3 月，頁 1-59。
- 林巳奈夫，〈〔中国〕戦国時代の重量単位〉，《史林》，51 卷 2 号，1968 年 3 月，頁 109-131。
- 近重真澄，〈東洋古銅器の化学的研究〉，《史林》，3 卷 2 号，1918 年 4 月，頁 1-35。
- 堀眈，〈古代中央アジアの分銅再考〉，《オリエント》，50 卷 1 号，2007 年 3 月，頁 20-32。
- 梅原末治，〈支那古銅利器の成分に関する考古学的考察〉，《東方学報（京都）》，11 冊，1940 年 7 月，頁 1-32。
- 須藤一、田村今男、西澤泰二，《金属組織学》，東京：丸善出版，1972。
- 飯塚義之、内田純子，〈殷墟青銅器の化学組成からみた古代中国の鑄造技術〉，《中国考古

- 学》, 13 号, 2013 年 12 月, 頁 23-47。
- 飯塚義之、内田純子、〈EPMA 法による殷墟青銅器の分析と古代中国青銅器鑄造法の解明〉, 《日本電子ニュース》, 46 卷 1 号, 2014 年 9 月, 頁 25-34。
- 飯塚義之、内田純子、廣川守、三船温尚、〈錫石の製錬と錫石を用いた青銅の鑄造実験〉, 《FUSUS》, 9 号, 2017 年 8 月, 頁 35-44。
- 関野雄、〈先秦貨幣の重量単位〉, 《中国考古学研究》, 東京: 東京大学出版会, 1956, 頁 419-459。
- 廣川守、村山順一郎、〈藏品蛍光 X 線分析報告 (I) —導入機器の定量分析精度調査と春秋戦国時代空首布の分析—〉, 《泉屋博古館紀要》, 25 卷, 2009 年 3 月, 頁 63-92。
- Carpenter, H. C. H.. "Preliminary Report on Chinese Bronzes," 收入《安陽發掘報告・第四期》, 北平: 中央研究院歷史語言研究所, 1933, 頁 677-680。
- Chase, W. T.. "Chinese Bronzes: Casting, Finishing, Patination, and Corrosion." In *Ancient & Historic Metals, Conservation and Scientific Research*, edited by David A. Scott, Jerry Podany, and Brian B. Considine, 85-117. Marina del Rey, CA: The Getty Conservation Institute, 1991.
- Gettens, R. J.. *The Freer Chinese Bronzes: Technical Studies, Vol. II*. In *Oriental Studies*, No. 7, Washington, D.C.: Smithsonian Institution Freer Gallery of Art, 1969.
- Iizuka, Y. & Uchida, J.. "Electron Microprobe Study of the Yinxu (Anyang) Bronze of Academia Sinica Collection." *Jeol News*, Vol. 49, No. 1 (2014.9): 35-42.
- Kozlov, L. Y. n.d. *Predicting the Viscosity of Multicomponent Metallic Melts*. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Chernaya Metallurgiya*, No. 3 (1983).
- Massalski, T. B. (editor-in-chief). *Binary Alloy Phase Diagram: Second Edition*. National Institute of Standards and Technology, Library of Congress Cataloging in Publications Data, USA, 1990.
- Mei, J., S. Colin, X. Lin, and B. Wang. "A Metallurgical Study of Early Copper and Bronze Artifacts from Xingjiang, China." *Bulletin of the Metals Museum 金属博物館紀要*, 30 (1998): 1-22.
- Scott, D. A. *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*. Los Angeles, Calif: Getty Conservation Institute, 1991.

圖版出處

- 圖 1 銅－錫二成分平衡狀態圖。圖版取自 T. B. Massalski (editor-in-chief), *Binary Alloy Phase Diagram: Second Edition* (National Institute of Standards and Technology, Library of Congress Cataloging in Publications Data, USA, 1990), 1482.
- 圖 2 青銅的金屬組織：背向散射電子成像。作者製圖。
- 圖 3 切成小薄片時出現的殷墟青銅戈（R006764-011）剖面。中央研究院歷史語言研究所收藏 R006764-011。飯塚義之攝影。
- 圖 4 鑄造實驗樣品的定量分析結果。作者製圖。
- 圖 5 HPKM1004 出土青銅頭盔的金屬組織分析範例。作者製圖。
- 圖 6 西北岡 1004 號墓出土青銅頭盔之金屬化學組成分析範例。作者製圖。
- 圖 7 經由 SEM-EDS 法以及 EPMA 法所得到的平均錫含量 $\text{Sn}/(\text{Cu}+\text{Sn})$ 的頻率分布圖。作者製圖。
- 圖 8 用途上的化學組成比率的差別。進而利用 EPMA 法所呈現的 $\text{Sn}/(\text{Cu}+\text{Sn})$ 平均錫比例頻率分布圖。作者製圖。
- 圖 9 青銅合金的物理性質。引用自 D. A. Scott, *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals* (Los Angeles, Calif: Getty Conservation Institute, 1991), 121. Kozlov, L. Y. n.d., *Predicting the Viscosity of Multicomponent Metallic Melts* (Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Chernaya Metallurgiya), No. 3 (1983), 7-11. 作者製圖。
- 圖 10 歷史語言研究所藏鉛錠與銅餅（1: R053306；2: R053307；3: R053552；4: R053552 實測圖）。中央研究院歷史語言研究所數位典藏、廣川守先生畫圖。

A Metallurgical Study of Yinxu (Anyang) Bronze Objects and Its Implications for Ancient Chinese Bronze Casting Technology

Junko Uchida

Institute of History and Philology, Academia Sinica

Yoshiyuki Iizuka

Institute of Earth Sciences, Academia Sinica

Abstract

To understand bronze casting technology in ancient China, a series of metallurgical studies have been carried out on bronze objects from Yinxu (Anyang) in the Academia Sinica collection. Cross-sections were prepared from selected bronze fragments, and then their micro-structure and chemical composition were studied by optical microscope and electron microprobe. Oxygen was measured to evaluate the condition of oxidation (or preservation) and, so far, 69 samples of objects have been determined to be well preserved. The overall result indicates that the bulk Sn/(Cu+Sn) ratios of the bronze weapons range from 14% to 16% by weight, and it is the strongest in physical properties of bronze as functions of chemistry, and the ratios are rather different in type of usage, such as ornaments and vessels. It is suggested that the chemical compositions (mixture ratios of Cu:Sn) of the bronzes were already intentionally controlled for their usage in the Yinxu Period.

Based on the range of Cu:Sn ratios from the studied Yinxu bronzes, volumetric ratios might be probable to apply the “Six Formulas,” instead of the weight-based interpretation. Cassiterite (SnO₂) is most possible source of tin. A series of experiments with copper metal and cassiterite indicate that bronze was able to be cast when the reduced state was well maintained. And the volume ratios of tin-oxide (cassiterite) are more appropriate for adjusting the chemical variation of the Yinxu bronzes.

Keywords: Yinxu Anyang, bronze, chemical composition, cassiterite, “Six Formulas” of mixture ratios, electron microprobe (EPMA)