

Research Progress Abroad in Recent Years in Early Arsenic-Copper Metallurgy

近年国外早期砷铜冶金的研究进展

崔春鹏 Cui Chunpeng

中国国家博物馆, 北京, 100006

李延祥 Li Yanxiang

北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京, 100083

潜伟 Qian Wei

北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京, 100083

内容提要:

砷铜冶金现象是新旧大陆青铜时代乃至史前考古研究所关注的重要问题之一。无论是在探讨早期文明史、社会复杂化、区域交流互动, 还是在认识技术内涵、生产工艺等方面, 砷铜冶金的研究工作都显示出特殊的意义。本研究尝试以炉渣、矿石、铜器等分析成果为线索, 从合金自身特质出发对国外近年来砷铜冶金文献进行梳理。关注点不仅集中在传统的矿料、技术角度, 还从砷铜的功能价值、演进规律层面进行新的观察。本文不仅旨在从基础性工作唤醒对于砷铜合金的社会记忆以及拓宽对于早期复杂社会的认识视野, 更希望能推动国内未来对相关问题更透彻的研究。

关键词:

冶金考古 砷铜 国外

Abstract: Arsenic-copper metallurgy is one of the important issues in Bronze Age archaeology and even prehistoric archaeology of the Old World and the New World. In both the exploring of early civilization, social complexity and regional interaction, and the understanding of technical connotations and production process, research on arsenic-copper metallurgy has special significance. In this paper, based on analytical results of slag, ore and copper ware, foreign literature on arsenic-copper metallurgy in recent years is sorted out according to the inherent properties of alloy. Meanwhile, the focus is given to new perspectives such as functional value and evolutionary rules of arsenic-copper, in addition to traditional perspectives of mineral and techniques. This paper is aimed to not only awaken the memory of arsenic-copper and broaden the horizon of early complex society with fundamental work, but also further promote more thorough research in China on related issues in the future.

Key Words: Archaeometallurgy; arsenic-copper; abroad



图一 本文相关的欧亚大陆砷铜冶金研究地理形势

金属的使用深刻影响了人类文明史的发展进程，而砷铜则是早期冶金的最重要合金之一。诸多学者认为先于锡青铜出现的砷铜合金是人类文明的重大技术突破，具有划时代意义。砷的元素符号为 As，原子量为 75，较铜（原子量为 64）更重，与铜合金形成砷铜。在 EDS、ICP-AES、XRD 等科学手段应用于金属文物之前，早期砷铜仿佛作为一种失忆合金淡忘了人类记忆。文献记载寥寥而又零散，西方有研究认为早期资料中“oreichalkos”一词与砷铜联系密切^[1]，荷马史诗中常出现有装饰礼仪性金属词汇“oreichalkos”。公元前 4 世纪古希腊的塞奥彭普斯 (Theopompus) 在其著作 *Philippica* 中称纯铜炼炉添加矿料产出的“伪白银”可以制成“oreichalkos”，古文献学者认为这种“伪白银”即是砷铜（砷铜含砷较高时呈银白色）。近年来的研究将砷铜置于一种国际性金属视野下进行拓展研究（图一），发现新旧大陆早期诸多地区都经历过红铜—砷铜—锡青铜这种冶金发展模式，包括巴尔干、伊朗、中亚、亚欧草原、南美。而砷铜是否为有意识合金、技术是本地起源还是交流的结果、与各阶段考古学文化之间关系、扩散过程中人地关系特征等问题也成为当前青铜时代乃至史前考古探讨的热门问题。潜伟对砷铜的性能、冶炼工艺以及国内古代砷铜器研究进行过系统归纳^[2]，指出中国古代砷铜与西方的联系有待进一步研究。李延祥、陈国科认为张掖西城驿、敦煌西土沟遗址的砷铜技术为在冶炼红铜的基础上再配以砷料^[3]。且从西城驿文化到骊马文化 1000 多年来，砷铜与锡青铜技术长期共存。长江下游早期也发现了砷铜与锡青铜长期共存的现象^[4]。陈坤龙、梅建军与李水城则采用区域互动视角^[5]，对中国西北砷铜更具体的起源与传播模式加以讨论。实际上，目前国内经过正规发掘的早期砷铜材料仍十分有限，新的田野工作又会产生对以往成果增加困扰的新发现，相关研究仍需积累强化。

本文主要关注近年来国外砷铜冶金的基础性研究发生了什么？这里拟借鉴国外相对丰富的材料，对比有关炉渣、矿石、铜器等检测成果从以下框架梳理归纳：功能、演进、矿料、技术，以期为进一步审视国内砷铜问题有所裨益与启示。不当之处，恳请方家指正。

一 砷铜的功能：从合金的内在价值解析

人类为什么使用砷铜，早年研究常机械地围绕砷铜的含砷量去解析这种有意识的行为，

而忽视了使用载体(人类)在其认识体系中所起积极作用的考古学背景,这一思路受主观联系代替客观规律的影响。比如较难辨别的低砷铜可能会被认为是杂质砷,但有学者认为含砷 0.5%—2% 的低砷铜都可能属于有意识合金^[6]。近些年,诸多学者转而从冶金者对砷铜内在价值认识的视角去理解该问题, Broodbank(2007 年)还强调这需要兼顾两种方式去检验^[7]:一种方式是解释砷铜制造的器物是否具有比纯铜更好的性能,另一种方式是砷铜能否用于制造特定的器物。具体反映在对于实用性(材料性能)与装饰性(合金光泽)功能的熟悉认知^[8],也即是先民可能领悟且较好利用砷铜的属性从事日常生产生活。

对实用性的认知分析表明,砷铜的材料性能超越了纯铜,有利于延展性、加工强度与硬度的提高,并且具有降低熔点、易于铸造、耐腐蚀等特点。以上某个或多个特点可能被早期冶金者在一系列流程中发现,从而为解释砷铜的出现及使用提供可能^[9]。Chernykh(2008 年)研究发现处于冶金萌芽期的喀尔巴阡—巴尔干冶金省(公元前 5 千纪)和环黑海冶金省(公元前 4 千纪下半叶)均出现了砷铜以及将其用于制作当时最先进技术的兵器^[10],暗示了其材料性能很可能是当时冶金者所认识的最早属性。Frame(2010 年)分析各时期砷铜含量变化认为伊朗高原经过反复的尝试,至少在公元前第 3 个千纪早段有意识生产性能优越的砷铜^[11]。关于砷铜实用性的讨论,可以从两个方面兼叙。

从加工工艺看,Lechtman(1996 年)指出加工后的砷铜性能得到显著提升^[12],其通过大量的冷—热锻试验,发现当含砷 2%、5%、7% 的砷铜分别被冷(热)加工减薄 50% 时,延展率均高于同指数锡青铜,甚至含量在 13% 时,可锻性仍较好。锡青铜含量超过 8% 时锻造加工则变得易碎。有材料反映^[13],中南美洲殖民时代之前均喜欢用砷铜坯片锻造器物,该类坯片的成型产品有锥、环、饰、镊、斧、凿、铃等小件器物。并且器物部位不同,加工程度也不同,砷铜刀的刃部相对刀背加工程度更大。葡萄牙铜石并用时代遗址出土的金属片、锯片也含有更高的砷^[14]。

从具体用途看,通常兵器(剑、矛、箭头、匕首等)相比生产工具(锥、凿、斧等)含砷量更高。Müller(2007 年)研究发现,伊比利亚南部铜石并用时代埃斯特雷马杜拉(Estremadura)地区先民选用砷铜生产特定类型的器物^[15],且格斗用长板斧、兵器以及锯片相比锥、短板斧含有更高的砷。Pereira(2013 年)将葡萄牙铜石并用时代赞布雅尔(Zambujal)遗址铜器分为生产工具、兵器性工具、斧、杂器四类^[16],其中兵器性工具中砷铜占有较高比例。关于生产工具的研究有,Thornton(2010 年)对出土有滑石、绿泥石、绿松石、黑曜石的伊朗公元前 5 千纪小型聚落叶海亚(Tepe Yahya)遗址中砷铜锥检测发现了滑石、绿泥石的残留成分^[17],遗址中且未见骨器工具,启示出砷铜锥是用来雕刻滑石、绿泥石,以及坚硬的绿松石、黑曜石。Peterson(2016 年)认为,公元前 4 千纪下半叶至公元前 3 千纪末环黑海冶金省伏尔加河流域的颜那亚—波尔塔夫卡(Yamnaya—Poltavka)文化使用砷铜可以与草原机动性的生活方式相适应^[18],硬度相比红铜的提高无疑增加了生产工具的工作效率。这些工具多与伐木或加工木料有关,对于制作欧亚草原流动用的车轮至关重要。

对装饰性认知的分析表明,砷铜外观所呈现的月光般银白色光泽与信仰体系、世俗权力等关系密切,Shugar(2001 年)在秘鲁巴坦(Batan Grande)冶铜实验考古中就观察到含砷 2% 以上的砷铜散发出银白色^[19]。如果从自然崇拜的理念出发就容易理解该现象: Hosler(1988 年、2009 年)在探求墨西哥史前金属使用与装饰审美的内在关系时描

述到^[20]，中南美洲器物砷、锡含量常超出实用性能，蕴涵出当地对于黄金、白银以及铜锡、铜砷、铜银等制品所散发的金、银色光泽的钟爱。锡青铜金黄色色泽不仅显示了南美先民对太阳的神圣崇拜，Radivojević(2018年)还根据保加利亚公元前5千纪中期瓦尔纳(Varna)黄金大墓黄金制品中伴出有锡青铜制品^[21]，推测该现象传递出先民对黄金煊目色泽的追逐与模仿。砷铜月光般的色泽则成为对超自然力量或月亮神追崇的重要标识。旧大陆典型该类现象发现于以色列公元前4千纪米什马尔(Nahal Mishmar)窖藏中(图二)，权杖、权杖头、头冠、戒指等代表着威望的装饰品使用砷铜，且表面经过两步法细致抛光，

铤、斧、锥等生产工具则使用纯铜，反映了当地冶金者对于砷铜属性的认识^[22]。同样，伊比利亚半岛南部铜石并用时代与加工皮革有关的短铜锥为红铜^[23]，与社会地位相关的长铜锥则为砷铜。该区域青铜时代中期高规格墓葬出土的青铜短剑砷含量较高且铆有银钉，银白色格调的金属装饰工艺彰显了墓主的军权与尊贵身份^[24]。高加索青铜时代早中期的迈科普(Maikop)文化相当数量器物含砷高达18%—21%，也被认为与装饰审美以及象征神职权威有关^[25]。



图二 以色列公元前4千纪米什马尔(Nahal Mishmar)窖藏铜器^[26]

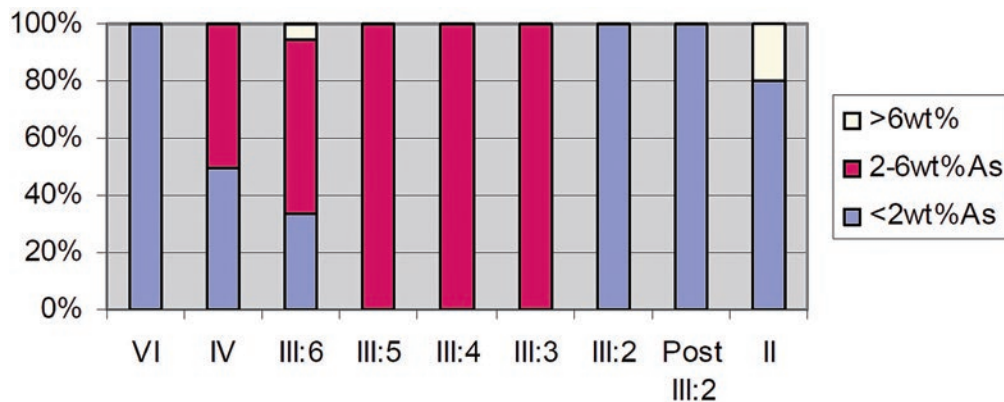
二 演进之路：过程中的探索发展

有关早期青铜冶金演进序列的研究认为，铜石并用时代以及青铜时代早、中期一直延续使用砷铜，青铜时代晚期(约公元前两千纪中叶)锡青铜才基本取代砷铜的地位^[27]。另一种观点认为，青铜时代中期是青铜冶金技术变革的重要阶段，锡青铜在青铜时代中期便得以广泛应用^[28]。冶金技术系统转换过程中砷铜的出现过程体现了与文化因素的关联性，通常有两种认知模式。

支持草原模式的学者的观点侧重于金属出现于文化交流，Jettmar(1971年)较早提出铜石并用时代来自巴尔干半岛的矿石与来自近东的技术在高加索地区碰撞产生了当地的砷铜文化^[29]。Chernykh(2008年)认为由于阿凡纳谢沃文化、塞伊玛·图尔宾诺集团的作用，公元前3千纪冶金术在欧亚草原广泛传播^[30]。诸多学者在砷铜技术的文化传播论基础上加上不同因素的解释，如军事、贸易、习得、冶金者迁徙以及马的作用，贸易则被认为起到了主要的技术媒介作用。Thornton(2009年、2010年)将伊朗高原砷铜冶金的突然出现置于

宝玉石、奢侈品贸易背景下思考^[31]。他以伊朗小型聚落叶海亚 (Tepe Yahya) 遗址为例, 发现公元前 5 千纪中期该遗址主要产业为使用当地的滑石、绿泥岩雕刻珠子、器皿、雕像, 以及使用自然铜锻造铜钉、饰品, 公元前 5 千纪晚段还通过亲缘集团贸易获得远方的绿松石、黑曜石、贝壳等物料以及可能与加工宝玉石料有关的砷铜锥。绿松石、黑曜石、砷铜锥推测来自陶器、建筑风格接近且矿冶业先进的伊布利斯 (Tal-i Iblis) 遗址, 而正处在新石器向铜石并用过渡阶段的叶海亚新兴精英阶层, 则能够依靠此种交流模式使其在聚落中地位快速提升。该研究对于探讨早期自然铜、纯铜到砷铜技术的演进具有重要意义。另外, 伊朗北部青铜时代早、中期的希萨尔 (Hissar) 遗址同时可见青金石、大理石等物料以及砷铜渣, 砷料来源也被认为与宝玉石等贸易相关^[32]。

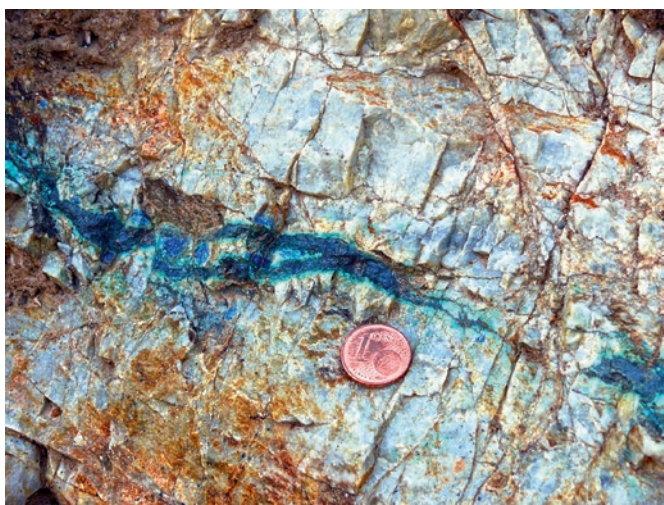
矿山模式学者的研究趋势表明, 某个地区并非突然出现砷铜, 而是来自渐进继承的探索过程。公元前 5 千纪晚段的中近东、高加索、伊朗含砷铜器中含砷虽低但较明显 (>1%)^[33]。铜石并用时代向青铜时代早期过渡阶段, 砷含量呈现逐渐上升的趋势。公元前 4 千纪中段以来, 安纳托利亚、高加索、伊朗等地区经历了很长时间的发展方才完成纯铜时代向砷铜时代的转型。Jons(2007 年) 发现在青铜时代早、中期的塞浦路斯^[34], 砷含量与器物类型的相关性仍不很强, 砷铜并非一定做装饰品与兵器, 红铜并非一定做生产工具, 说明在冶金技术变得规范化之前经历了相当长时间的探索。Frame(2010 年) 对伊朗公元前 4 千纪晚段至公元前 1 千纪早段戈丁 (Godin Tepe) 遗址各时期砷铜器含砷量分布规律归纳认为 (图三)^[35], 早期冶金者通过长期实践可以得到理想含量的砷铜。Lechtman(1996 年) 曾指出^[36], 砷铜含量在 2% 以下对其机械性能影响不大, 含有 6%—8% 的砷则降低了材料的延展性, 不利于冷加工。含量在 2%—6% 的砷铜, 其硬度与加工性等指数均达到最佳状态。而戈丁 (Godin Tepe) 遗址经历 VI、IV、III:6 期, 发展到 III:5、III:4、III:3 期时砷铜含量位于 2%—6% 的最佳状态。III:2 期砷含量降低与砷铜冶金的衰落、锡的引入有关, 低砷、低锡的砷锡青铜可能与使用多金属矿石有关 (还含铅、银、镍等杂质元素), 也可能是锡青铜出现初期循环利用了之前的砷铜废料, 但总的反映了砷铜向锡青铜转型是缓慢渐进而且意识不强烈。Frame(2010 年)、Kienlin(2014 年) 还反思地处新旧大陆的安纳托利亚、伊朗、中南美洲早期阶段均流行砷铜^[37], 欧亚草原东西段诸多文化也都发现砷铜并不能反映金属之路一定存在, 不同地区可能在发展不同技术体系的砷铜生产。



图三 伊朗戈丁(Godin Tepe)遗址各时期砷铜器含砷(As)量分布



图四 斯洛文尼亚公元前12世纪克罗莫塞尼察(Črmošnjice)窖藏Fahlerz青铜器^[43]



图五 奥地利施瓦茨-布里克斯莱格(Schwaz-Brixlegg)矿区的砷黝铜矿矿脉^[44]

技术发展较为独立，公元前2千纪中晚段的卡拉苏克(Karasuk)文化流行砷铜，随后的塔加尔(Tagar)文化则逐渐发展为砷、锡青铜并行。还有一种现象，研究发现阿尔卑斯山以外地区早期冶金经历着红铜—法罗兹(Fahlerz)青铜—锡青铜3个阶段^[41]。Fahlerz即含砷、锑元素的铜硫化矿石所组成的砷黝铜矿、黝铜矿族^[42]，并且富银、铋、镍等杂质。Fahlerz青铜制品与当地矿山具有良好的对应关系，技术可能起源于厄尔士(Erzgebirge)山脉或中欧其它地区。该地区对Fahlerz青铜的认识也是分阶段的，铜石并用时代未真正意识到红铜与Fahlerz青铜的性能差异，器物含砷量普遍较低。而青铜时代早期Fahlerz青铜斧的微区观察以及硬度分析显示，先民已认识到高砷、锑的Fahlerz青铜在冷加工后其材质性能可以得到显著提高。

特殊的地质地理环境则较大程度上影响着各区域青铜冶金的演进历程与合金传统。以欧亚草原为例，乌拉尔山以东地区以锡青铜为主，乌拉尔山以西则更青睐砷铜，与附近矿源密切相关^[38]，也影响着欧亚草原早期文明的形成。中高加索公元前4千纪库班(Kuban)盆地的迈科普(Maikop)文化流行砷镍青铜，随后通过亚欧森林—草原地带影响到伏尔加河与第聂伯河流域之间^[39]。西西伯利亚与中亚草原地带公元前3千纪末到公元前2千纪上半叶的辛塔什塔(Sintashta)类型铜器以纯铜、砷铜为主，偶尔发现的锡青铜被认为是交流的产物^[40]。而哈萨克草原的彼特罗夫卡(Petrovka)类型铜器合金类型有纯铜、锡青铜以及少量的锡砷青铜，锡料推测来自哈萨克中北部的穆戈贾尔(Mugodzhary)山脉。被层山阻隔的米奴辛斯克(Minusinsk)盆地冶金

关于砷铜被锡青铜代替的原因有三种流行观点：(1) 锡青铜材质性能、抗腐蚀性均优于砷铜，铸造性能也更好，有利于液体在石范或陶范中平衡态冷凝以及铸造成型^[45]。(2) 随着兵器以及工具性器物的社会地位变得越来越重要^[46]，成分可以得到控制的锡青铜能够获得理想性能，砷铜成分则较难做到。(3) 砷具有高毒性，砷铜冶金时挥发出来的气体能够通过呼吸、毛孔、饮水进入体内，而基于剂量不同可引起呕吐、盗汗、红眼、抽筋、腹泻、抽搐、皮肤病、关节炎、胃溃疡、慢性头疼、口齿不清、精神错乱，甚至死亡^[47]。有考古证据显示，黎凡特(Levant)铜石并用时代玛塔尔(Abu Matar)遗址砷铜冶炼在作坊区而不是在房址区^[48]，且位于地面之上、通风较好的小竖炉内而不是地穴炉，可能是先民意识到砷毒的危害。而与砷铜衰落相随的采矿业变化，例如考古工作发现在爱尔兰公元前2千纪早段砷铜冶金萎靡的同时，罗斯岛(Ross Island)含砷铜矿的开采也随之凋敝^[49]。值得关注的是，某些地区在锡青铜流行阶段对砷铜的使用仍很普及，出现了向砷铜、锡青铜两个方向发展，如伊朗、中欧、爱琴海，砷铜、锡青铜都并行了很长时间^[50]。为什么锡青铜兴盛的公元前2千纪砷铜仍然流行，这种景象是否是技术的倒退？Frame(2010年)认为锡的珍稀矿料属性需将锡青铜置于“高等金属”的背景下思考^[51]，该条因素也是砷铜早于锡青铜出现的最重要因素。随着锡料越来越少，青铜时代晚期仍会使用砷铜来满足对金属的大量需求^[52]，主要是生产非陪葬性的工具类器物。

概括地说，砷铜冶金的演进还需置于具体区域社会结构下研究。铜石并用时代与青铜时代早期处于冶金初始阶段，社会秩序并不稳定，对价值规范的遵循以及知识的传播倾向于以亲缘为纽带而受强力约束较弱，研究问题时应尽量先考虑受到什么样的机制影响，而不是定性为精英阶层控制了冶金技术及其传播^[53]，并且青铜器的存在也不一定是权力地位的彰显或说明社会复杂化程度很高。例如公元前4千纪森林-草原地带的卡莱利亚(Karelia)文化和东乌拉尔山的苏尔且杜(Surtandy)文化虽然社会复杂化程度很低^[54]，但由于靠近矿区，也能生产小件工具及装饰品等器物。公元前4千纪匈牙利的提扎波尔加与波德罗格雷兹特(Tiszapolgár-Bodrogkeresztúr)文化墓葬中，虽然发现青铜斧，但仅能看到亲缘关系形成的社会网络而未见精英因素。锡青铜的广泛使用则反映了成熟国家对于稀缺资源的利用掌控，正如Lechtman(1996年)以印加帝国对锡矿山的控制研究为例所反思^[55]，锡青铜代替砷铜不仅是由于其性能更优越，还应该与社会复杂化的程度以及国家的成熟有密切关系。

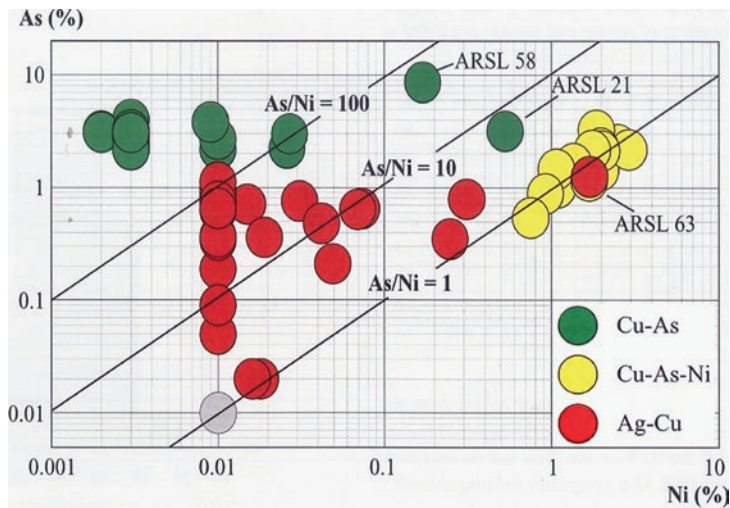
三 砷料来源：环境选择以及获取方式

公元前1千纪西方就有砷矿物的记载，亚里士多德、普林尼文献中均涉及过雌黄(As_2S_3)^[56]。目前由于含砷矿物的经济价值不大而鲜有地质学者关注，但在青铜时代却是生产砷铜的重要物料^[57]，不仅包括常见的砷黝铜矿($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$)、雄黄(As_4S_4)、雌黄、毒砂(FeAsS)，还可能包括橄榄铜矿($\text{Cu}_2[\text{OH}]\text{AsO}_4$)、光线石($\text{Cu}_3[\text{AsO}_4][\text{OH}]_3$)、翠绿砷铜矿($\text{Cu}_3[\text{AsO}_4]_2[\text{OH}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、水砷铝铜矿($\text{Cu}_2\text{Al}[\text{AsO}_4][\text{OH}]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)及风化物砷石(As_2O_3)、臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。综合我们掌握的文献，对砷料来源方式的特征描述如下。

1. 诸多地区砷铜围绕着铜矿集中分布，体现了先民充分利用资源的特点。以色列公元前4千纪米什马尔(Nahal Mishmar)遗址36件窖藏铜器中24件为砷铜(平均含砷5.23%)，

且含有锑, 与使用地表露头的黝铜矿 ($\text{Cu}_{12}[\text{As,Sb}]_4\text{S}_{13}$) 型矿石有关, 该类矿石进一步风化可形成孔雀石 ($\text{Cu}_2\text{CO}_3[\text{OH}]_2$)、蓝铜矿 ($\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2[\text{OH}]_2$)、砷化合物、锑化合物^[58]。对此, Rapp(2009年)认为窖藏铜器的矿料与附近铜氧化带的砷酸盐矿物关系密切^[59], 而这也正是西奈南部铜矿的区域特色^[60]。安纳托利亚东部铜石并用时代晚期和早期青铜时代I期(3400BC-3000BC)的亚斯兰(Arslantepe)、伊基兹(Ikiztepe)遗址出土合金制品类型有铜砷、铜砷(镍)、铜银, 未发现锡青铜。深层次研究看, 从铜砷和铜砷(镍)合金制品的矿料来源分析发现它们的砷镍比分离良好^[61](图六), 铅同位素也各自聚丛, 意味着这两类制品的矿源可能还有所不同。而铜砷(镍)型炉渣中发现有铬铁矿(CrFe_2O_4), 该类型矿物常见于当地斜辉石交代形成的蛇纹岩型铜矿中。

2. 砷矿物在地表或浅表直接露头, 伊朗扎格罗斯山脉东侧青铜时代德赫霍森(Deh Hosein)采矿遗址(铜-锡)地表就露头有大量的毒砂细脉^[62](图七), 并伴生金、铋、钨。



图六 土耳其亚斯兰(Arslantepe)遗址铜砷和铜砷(镍)合金制品砷镍比散点图

Lewis(1996年)对威尔士大奥姆(Great Orme)铜矿进行专项研究^[63], 认为早期砷料源于该矿浅表氧化带的黝铜矿、脆硫锑铜矿、车轮矿、硫砷铜矿、砷黝铜矿, 这些矿物能够引起砷铜含量的变化不定以及引入锑、镍、银等伴生元素。而矿井下20米才到罗马时代开采



图七 伊朗德赫霍森(Deh Hosein)采矿遗址

1.红圈为古采矿区 2.一处变质岩脉石的采矿遗迹 3.露头的石英脉石 4.石英石中共生有毒砂、硫锑锑铅矿 5.毒砂脉石

的次生带,该带岩层为含有富铜、砷的橄榄岩以及富光线石、砷酸钴($\text{Co}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、水胆矾($\text{Cu}_4[\text{SO}_4][\text{OH}]_6$)的泥岩。

3. 许多学者还发现当地虽然有砷铜器^[64],但无论炉渣还是矿石中均未发现砷,这就把砷料的来源引向远方,例如希腊的基斯诺斯(Kythnos)遗址。Lechtman(1991年)对秘鲁奇穆(Chimu)文化巴坦斯(Batanes del Tablazo)冶金遗址铜砷共生矿石的来源进行研究^[65],并将遗址周边矿区分为东科迪勒拉、西科迪勒拉、秘鲁高原三个铅同位素省,进而推断该遗址铜砷共生矿石与高原地区相关联,而非遗址所处的西科迪勒拉。

4. 新石器晚期以来对色泽的追逐不仅体现在合金制品上,先民还可以凭借视觉(乃至嗅觉)经验得到砷料。Lamberg-Karlovsky(1967年)认为在公元前3千纪印度河流域先民根据矿石颜色区别是否含砷^[66],进而生产性能优越的砷铜。Ixer(1998年)推测阿尔卑斯山以北先民早期可以通过泛暗的颜色手选含砷的Fahlerz矿石^[67]。Jons(2007年)考察伊朗中部青铜时代大规模开采的阿纳拉克(Anarak)矿区时发现^[68],该矿区泰勒梅西(Talmessi)和美兹卡尼(Meskani)矿山某些铜矿石都含有明显数量的砷,如硫砷铜矿含砷19%、含铜46%,砷黝铜矿含砷21%、铜52%,这些矿石基于表面特殊的颜色以及先民的经验可以与其它铜矿石区分。而作为染料、颜色橙艳的雄黄和雌黄也易被先民用做砷料。Radivojević(2016年)以巴尔干半岛BC5400~BC4400的贝鲁沃德(Belovode)、文查(Vinča)和图兹拉(Gornja Tuzla)遗址矿冶遗物为例描述了早期的选矿管理^[69],认为先民最直接辨别矿石的方法是通过色泽,铜多金属矿中的毒砂风化可形成蓝/绿色的臭葱石与红/黑色的针铁矿($\text{FeO}[\text{OH}]$)。而该类矿石燃烧时蓝色的火苗可以进一步验证是否得到所需的砷料,这一系列选矿技术在由矿石到金属的传递过程中得到了内在体现。关于通过嗅觉获取砷料的研究,Everly(2004年)研究泰国乌汶(Ubon)地区青铜时代冶铸时发现,沿着硫化带分布的弱氧化层(主矿物为泛灰的辉铜矿-铜蓝 $[\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuS}]$)可见到绿色的砷料风化物砷酸盐-橄榄铜矿^[70],其颜色与氧化层的孔雀石相近。早期唯一区别二者的方法是含砷矿石焙烧时有特殊的臭葱味,这种气味甚至通过锻打含砷矿石也可嗅到。

四 技术革新:配料与控制工艺

砷铜冶金的配料工艺相对于单纯红铜的生产无疑是有意识合金与技术革新的重要体现,较多研究都有涉及,有助于更深刻地揭示冶金过程中技术管理与复杂社会的特征面貌。Lechtman(1976年)早在上世纪70年代就为研究砷铜配料工艺对安第斯矿区秘鲁段开展了大量工作^[71]。Grigoryev(2000年)意识到乌拉尔山周边的辛塔什塔类型砷铜冶炼遗址中的铜矿石不含砷,但炉渣含砷较高,应是在炼铜过程中添加砷料配制砷铜^[72]。Thornton(2009年、2010年)对平原社会和高地社会的砷铜配料进行了经典比较,发现了引人注目的区别^[73]。前者黎凡特铜石并用时代(BC4200~BC3400)虽然财富性金属品含砷、铋或镍较高,实用性工具含砷、铋或镍较少,但它们所用矿石均为铜砷共生矿。后者伊朗公元前4千纪中叶的叶海亚(Yahya)遗址对砷铜配料工艺的推测有三种:使用共生矿、铜氧化矿中添加砷多金属矿,以及坩埚中先熔化红铜再添加砷料^[74]。Shimada(2013年)通过对秘鲁西坎文化(公元1千纪左右)胡亚卡(Huaca)矿山的考察发现^[75],浅表的铜氧化矿中含有大量毒砂、橄榄铜矿及风化的臭葱石,推测当地直接冶炼这种铜砷共生

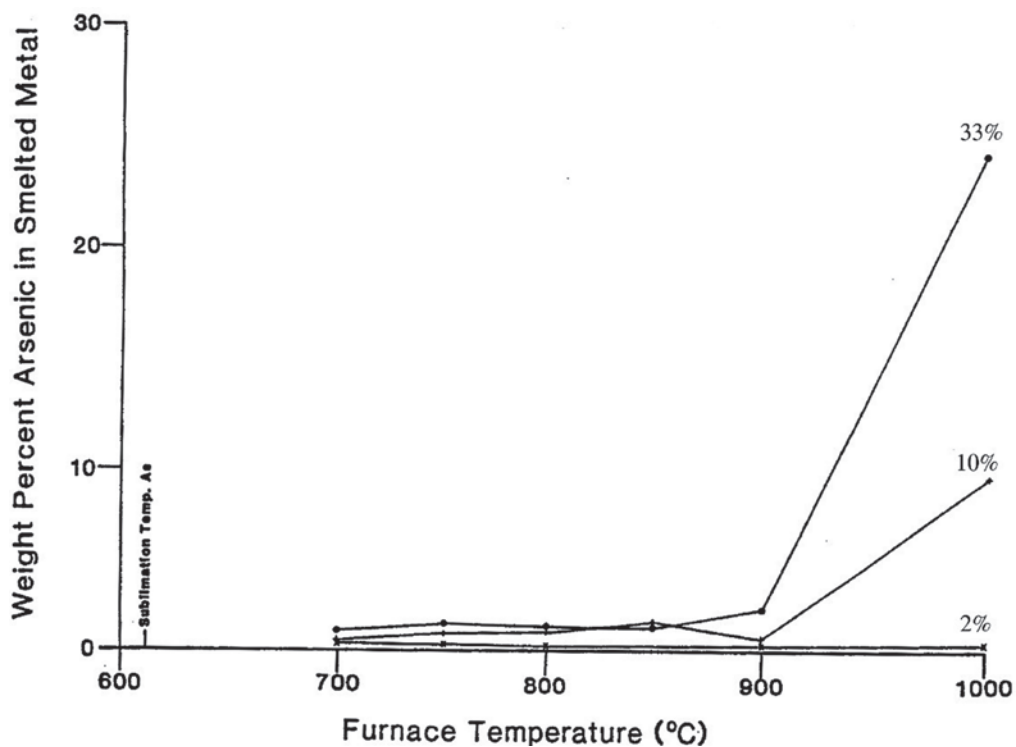
矿生产砷铜。

已知研究主要是从原料及添加工序的不同来探讨砷铜的配料工艺，可简要概括为四类：(1) 使用铜砷共生矿进行直接冶炼^[76]。又含两种情况，一种是单纯性铜砷共生的氧化或硫化矿石，氧化矿石如砷铜矿、橄榄铜矿，硫化矿石如硫砷铜矿、砷黝铜矿^[77]。另一种是铜矿石与砷的氧化矿石或硫化矿石共生（后两者可能兼有）^[78]。(2) 在单纯性铜矿石中添加砷的氧化矿石或硫化矿石^[79]。其中铜矿石也有硫化矿石的可能，如在黄铜矿（ CuFeS_2 ）中加入毒砂进行冶炼。(3) 冶炼含砷较低的铜砷共生矿石时添加砷料^[80]。(4) 熔化的红铜中添加砷料^[81]。

对于砷的硫化矿石冶炼前是否经过焙烧的问题，根据冶金原理，毒砂、雌黄、雄黄等砷的硫化矿石焙烧成砒霜（ As_2O_3 ）后再与铜料进行合金，化将有利于冶金反应的进行。Charles（1967年）主张早期砷铜生产使用的是氧化矿石^[82]，青铜时代晚段才能冶炼硫化矿石。铜—砷—铁硫化矿直接冶炼砷铜需要达到 1300°C 以上，如果矿石先经过焙烧则有利于冶炼进行。Lechtman（1976年）认为早期毒砂、硫砷铜矿、砷黝铜矿等砷的硫化矿石需要经过初步焙烧除硫过程再进行冶炼^[83]，这比氧化矿、氯化矿或水和矿的技术体系更为专业和复杂。

近期流行一种将有意识生产的黄渣添加到铜矿石或金属铜中配制砷铜的新观点。本文所论及的黄渣主要指铁砷黄渣（ FeAs 、 Fe_2As ），由于质脆且不能被加工而常被丢弃。关于黄渣的生产工艺，由伊朗公元前4千纪晚段至公元前3千纪早段希萨尔（Hissar）遗址相关研究推测，有两种情况^[84]：(1) 铜、铅矿石冶炼的副产品。(2) 有意识冶炼毒砂、臭葱石或砷方铁矿（ FeAs_2 ）的产品。但学者们还是对使用黄渣配制砷铜的工艺持保留意见。Hauptmann（2003年）推测，伊朗青铜时代早期（BC2700~BC2500）沙赫里索克塔（Shahr-i Sokhta）中心遗址上少量黄渣块形成的原因可能是合金化剩余的毒砂在炉内余热下所致^[85]。Thornton（2009年）也讨论了伊朗希萨尔（Hissar）遗址炉渣中只发现黄渣、铁（砷）硫化物而未见砷铜颗粒时还有另外三种可能^[86]：坩埚冶炼时气氛较弱、冶炼后段加入了过量的毒砂，以及破碎的小块炉渣未能完全代表冶金性质，该问题还需做大量研究。Rehren（2012年）则综合考虑伊朗公元前4千纪晚段至公元前3千纪早段阿瑞斯曼（Arisman）遗址砷铜冶炼渣中存在一定量冰铜颗粒的现象，认为其砷料可能并非黄渣^[87]，因为硫（S）可能来自铜氧化矿石伴生的硫化物，也可能来自砷料中的毒砂。

技术革新的信息在成分控制工艺方面也有所体现。由于砷具有高挥发性，砷铜在热加工、重熔、铸造过程中含砷量的降低使得物化性能发生较大变化^[88]，先民较难真正控制砷铜的成分。但近期研究发现早期砷铜的含砷量能够落在合金性能的较佳区间，这为认知砷铜成分可以得到控制提供了新的依据，如上文提及的伊朗戈丁（Godin Tepe）遗址。砷铜成分的控制方式推测有两种：(1) 矿料控制。阿尔卑斯山以北地区早期 Fahlerz 青铜材质的数千件青铜环成分均相对稳定，砷：锑：银 = 2:2:1，反映了矿料选取以及冶炼过程可能经过了有意识的管控^[89]。秘鲁 Middle Horizon 时期（AD600~AD1100）同一矿区的雷亚尔（La Real）遗址发簪（砷 2.81%—13.63%，镍 3.86%—4.23%）比坦纳哈哈（Tenahaha）遗址发簪（砷 0.98%—3.72%，镍 0.56%—1.06%）具有更高的砷、镍，推测与矿料配制或开采的矿段有关^[90]。(2) 工艺控制。安纳托利亚可能在青铜时代早期晚段出现了使用渗碳技术生产砷铜的工艺，冶金者在含有铜液的坩埚中添加混合的砷料与炭粉，而快速还原的砷在氧化之前迅速溶解在铜液中，因而可以获得理想品位的砷铜^[91]。葡萄牙赞布雅尔（Zambujal）遗址则可能通过



图八 不同炉温下生产砷铜的含砷量(折线代表矿石的含砷量)

退火技术来稳定砷铜中的砷元素,可以防止因砷挥发造成的成分不均以及快冷重结晶形成 γ 相所造成的脆性增大^[92]。而常用于仪式性器物高砷砷铜的成分控制工艺,当时操作链条下似乎也并不是技术瓶颈。Pollard(1991年)提出,如果温度超过900°C条件下冶炼含砷20%以上的矿石可以得到高砷砷铜(图八)^[93]。Thornton(2010年)注意到炉温高、还原性强会降低砷的挥发,有利于高砷砷铜的形成^[94]。Goy(2013年)分析阿联酋铁器时代早期姆萨菲(Msafi)遗址高砷砷铜渣形成机理时发现,在挥发较弱的平衡态下有利于形成含砷较高的铜砷金属间化合物^[95]。

五 结 语

早期砷铜冶金分布范围辽阔,又涉及不同的文明模式与社会形态,本文注重从功能、演进、矿料、技术四个方面的国外材料着手去拼复和解读砷铜冶金的内涵特征,并适当介入砷铜出现与文化传播之间的关系问题。比较于国外相对成体系的理论性研究,现阶段国内砷铜冶金材料仍需积累强化,以及要从深度与广度视角展开基础性、综合性研究。其中包括,不仅要研究西北、北方地区的砷铜,还要着手研究中原地区以及其它边疆地区。诚如学者所呼吁^[96],希望早期冶金研究能够超越传播、影响以及扩散等理念,在区域文化背景下从技术、矿料等角度切入去理解社会的进步。应当说,随着国内考古工作的精细深化以及与国外学术联系的日益加强,无论是探讨早期文明史、社会复杂化,还是认识东西文化交流,砷铜冶金的研究工作都显示出特殊的意义。借鉴国外同行相对丰富的数据或经验,全方位了解砷铜冶金的内涵特征,必将有助于我们探索早期文明起源与发展的内在原因和技术动力。

注释：

- [1] P.Craddock, "The Composition of the Copper Alloys used by the Greek, Etruscan and Roman Civilizations," *Journal of Archaeological Science*, 1978(5): 1-16.
- [2] 潜伟、孙淑云、韩汝玢:《古代砷铜研究综述》,《文物保护与考古科学》2000年第2期。
- [3] 李延祥、陈国科、潜伟、王辉:《张掖西城驿遗址冶铸遗物研究》,《考古与文物》2015年第2期;李延祥、陈国科、潜伟、陈建立、王辉:《敦煌西土沟遗址冶金遗物研究》,《敦煌研究》2018年第2期。
- [4] 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》,《文物》2013年第7期;崔春鹏:《长江中下游早期矿冶遗址考察研究》,北京科技大学2017年博士学位论文。
- [5] 陈坤龙、梅建军、王璐:《中国早期冶金的本土化与区域互动》,《考古与文物》2015年第3期;李水城:《西北与中原早期冶铜业的区域特征及交互作用》,《考古学报》2005年第3期。
- [6][12][13][28][36][55][58] H. Lechtman, "Arsenic Bronze: Dirty Copper or Chosen Alloy? A View from the Americas." *Journal of Field Archaeology*, 1996(4): 477-514.
- [7] C. Broodbank, Th. Rehren, A. Zianni, "Scientific Analysis of Metal Objects and Metallurgical Remains from Kastri, Kythera". *The Annual of the British School at Athens*, 2007(102): 219-238.
- [8][34][68] M. Jons, *Oxhide ingots, copper production, and the Mediterranean Trade in Copper and Other Metals in the Bronze Age*. Texas A & M University, Thesis for MFA, 2007.
- [9][82] J. Charles, "Early Arsenical Bronzes: A metallurgical View." *American Journal of Archaeology*, 1967(1): 21-26.
- [10][30][38][54] E.Chernykh, "Formation of the Eurasian "Steppe Belt" of stockbreeding cultures:Viewed through the prism of archaeometallurgy and radiocarbon dating". *Archaeology Ethnology & Anthropology of Eurasia*, 2008(3): 36-53.
- [11][27][35][51][88] L.Frame, "Metallurgical investigations at Godin Tepe, Iran, Part I: the metal finds". *Journal of Archaeological Science*, 2010(37): 1700-1715.
- [14][16][92] F. Pereira, R. Silva, M. Soares, et al, "The role of arsenic in Chalcolithic copper artefacts – insights from Vila Nova de São Pedro (Portugal)". *Journal of Archaeological Science*, 2013(40): 2045-2056.
- [15][24] R. Müller, G. Goldenberg, M. Kunst, et al, "Zambujal and the beginnings of metallurgy in southern Portugal." In: S. Niece, D. Hook, P. Craddock, *Metals and Mines: Studies in Archaeometallurgy*. London: Archetype Publications, 2007: 15.
- [17] C. Thornton, "Arsenical copper in Southeastern Iran". *Iranica Antiqua*, 2010(XLV): 31-49.
- [18] D. Peterson, P. Northover, C. Salter, et al, "Bronze Age Metallurgy in the Middle Volga". In: D. Anthony, D. Brown, A. Khokhlov, et al, *The Samara Valley Project: A Bronze Age Landscape in the Russian Steppes*. Los Angeles: Cotsen Institute of Archaeology, 2016: 291-332.
- [19][32][48] A. Shugar, "Chalcolithic Metallurgy in the Southern Levant: Recent Research in Ore Selection and Alloying". In: Near & Middle Eastern Civilizations Graduate Students Association, *The Proceedings of the Near & Middle Eastern Civilizations Graduate Students' Association Annual Symposia 1998-2000*. Ontario: Benben Publications, 2001: 77-96.
- [20] a. D. Hosler, "Ancient West Mexican Metallurgy: South and Central American Origins and West Mexican Transformations". *American Anthropologist*, 1988(4): 832-855; b.D. Hosler, "West Mexican Metallurgy: Revisited and Revised". *Journal of World Prehistory*, 2009(22): 185-212.
- [21][57] M. Radivojević, J. Pendić, A. Srejić, et al, "Experimental design of the Cu-As-Sn ternary colour diagram". *Journal of Archaeological Science*, 2018(90): 106-119.
- [22][60] M. Tadmor, D. Kedem, F. Begemann, et al, *The Nahal Mishmar Hoard from the Judean Desert: technology, composition and provenance. Atiqot (XXVII)*, 1995: 95-148.
- [23] P. Valério, M. Soares, M. Araújo, et al, "Middle bronze age arsenical copper alloys in Southern Portugal". *Archaeometry*, 2016(6): 1003-1023.
- [25] G. Ravich, N. Ryndina, "Early Copper-arsenic

- Alloys Bronze Age North Caucasus". *Bulletin of Metals Museum*, 1995(1): 1–8.
- [26] R. Adams, *The Development of Copper Metallurgy During the Early Bronze Age of the Southern Levant*. University of Sheffield, Thesis for PhD, 2009.
- [29][39] K. Jettmar, "Metallurgy in the Early Steppes". *Artibus Asiae*, 1971(1/2): 5–16.
- [31] a. C. Thornton, "The rise of arsenical copper in Southeastern Iran". *Iranica Antiqua*(XLV), 2010: 31–50; b. C. Thornton, Th. Rehren, V. Pigott, "The production of speiss (iron arsenide) during the Early Bronze Age in Iran". *Journal of Archaeological Science*, 2009(36): 308–316.
- [33][87] Th. Rehren, L. Boscher, E. Pernicka, "Large scale smelting of speiss and arsenical copper at Early Bronze Age Arisman, Iran". *Journal of Archaeological Science*, 2012(6): 1–11.
- [37][50] a. 同[11]; b. T. Kienlin, "Aspects of Metalworking and Society from the Black Sea to the Baltic Sea from the Fifth to the Second Millennium BC". In: B. Roberts, C. Thornton, *Archaeometallurgy in Global Perspective*. New York: Springer, 2014:447–472.
- [40] B. Hanks, R. Doonan, "From Scale to Practice: A New Agenda for the Study of Early Metallurgy on the Eurasian Steppe". *Journal of World Prehistory*, 2009(22):329–356.
- [41][89] T. Kienlin, "Copper and bronze during the Eneolithic and Early Bronze Age: A metallographic examination of axes from the Northalpine region". *Archaeometry*, 2006(3): 453–468.
- [42][67] R. Ixer, P. Budd, "The Mineralogy of Bronze Age copper ores from the British Isles: Implications for the composition of early metalwork". *Oxford Journal of Archaeology*, 1998(1): 15–41.
- [43] N. Trampuž Orel, T. Drglin, "ICP–AES comparative study of some Late Bronze Age hoards: Evidence for low impurity bronzes in the Eastern Alps". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2005(239): 44–50.
- [44] M. Moser, S. Hye, G. Goldenberg, "Digital documentation and visualization of archaeological excavations and finds using 3D scanning technology". *Virtual Archaeology Review*, 2010(5): 143–147.
- [45] M. Vasileva, "Archaeometric study of Iron Age copper alloy artefacts from South–East Bulgaria". In: R.Kostov, B.Gaydarska, M.Gurova, *Geoarchaeology and Archaeomineralogy, Proceedings of the International Conference*. Sofia: St. Ivan Rilski, 2008: 271–273.
- [46][49] W. O'Brien, "Ross Island and the origins of Irish–British metallurgy". In: J.Waddell, E.Twohig, *Ireland in the Bronze Age*. Dublin: Stationary Office, 1995:38–48.
- [47] A.Harrison, I. Cattani, J.Turfa, "Metallurgy, environmental pollution and the decline of Etruscan civilization". *Environment Science Pollution Research*, 2010(17): 165–180.
- [52][91] http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_a/articles/anatolian_metallurgy_review_yalcin_oezbal.pdf.
- [53] 同 [37]b。
- [56][59] G. Rapp, *Archaeomineralogy*. Berlin: Springer–Verlag, 2009: 161.
- [61] A. Hauptmann, S. Schmitt–Strecker, F. Begemann, "Chemical Composition and Lead Isotopy of Metal Objects from the 'Royal' Tomb and Other Related Finds at Arslantepe, Eastern Anatolia". *Paléorient*. 2002(2): 43–69.
- [62] N. Nezafati, *Au-Sn-W-Cu-Mineralization in the Astaneh-Sarband Area, West Central Iran: including a comparison of the ores with ancient bronze artifacts from Western Asia*. University of Tübingen, Thesis for PhD, 2006.
- [63] A. Lewis, *Prehistoric mining at the Great Orme: Criteria for the identification of early mining*. University of Wales–Bangor, Thesis for MPhil, 1996.
- [64] M.Georgakopoulou, Y.Bassiakos, O. Philaniotou, "Seriphos Surfaces: A Study of copper slag heaps and copper sources in the context of early bronze age Aegean metal production". *Archaeometry*, 2011(1): 123–145.
- [65] H. Lechtman, "The Production of Copper–Arsenic Alloys in the Central Andes: Highland Ores and Coastal Smelters?" *Journal of Field Archaeology*, 1991(1): 43–76.
- [66] C.Lamberg–Karlovsky, "Archeology and Metallurgical Technology in Prehistoric Afghanistan, India, and Pakistan". *American Anthropologist*, 1967(2): 145–162.
- [69] M. Radivojević, Th. Rehren, "Paint It Black:

- The Rise of Metallurgy in the Balkans". *Journal of Archaeological Method and Theory*, 2016(1): 200–237.
- [70] D. Everly, *The Relevance of Contemporary Bronze Casting in Ubon, Thailand for Understanding the Archaeological Record of the Bronze Age in Peninsular Southeast Asia*. Texas A & M University, Thesis for MFA, 2004.
- [71][76][80][83] H. Lechtman, "A Metallurgical Site Survey in the Peruvian Andes". *Journal of Field Archaeology*, 1976(1): 1–42.
- [72] S. Grigoryev, "Investigation of Bronze Age Metallurgical Slag". In: J. Davis–Kimball, L. Koryakova, E. Murphy, et al, *Kurgans, Ritual Sites, and Settlements: Eurasian Bronze and Iron Ages*. Oxford: The Basingstoke Press, 2000: 141–149.
- [73][81] a. C. Thornton, "The Emergence of Complex Metallurgy on the Iranian Plateau: Escaping the Levantine Paradigm". *Journal of World Prehistory*, 2009(22): 301–327; b. C. Thornton, J. Golden, D. Killick, et al, "A chalcolithic error: Rebuttal to Amzallag" (2009). *American Journal of Archaeology*, 2010(114): 305–315.
- [74] 同 [73]b。
- [75][78] I. Shimada, A. Craig, "The style, technology and organization of Sicán mining and metallurgy, Northern Peru: Insights from holistic study". *Revista de Antropología Chilena*, 2013(1): 3–31.
- [77] C. Renfrew, "Cycladic Metallurgy and the Aegean Early Bronze Age". *American Journal of Archaeology*, 1967(1): 1–20.
- [79] a. 同 [72] ; b. 同 [73]a ; c. P. Craddock, N. Meeks, "Iron in ancient copper". *Archaeometry*, 1987(2): 187–204.
- [84] a. 同 [31]b ; b. 同 [33]。
- [85] A. Hauptmann, Th. Rehren, S. Schmitt–Strecker, "Early Bronze Age copper metallurgy at Shahr–i Sokhta(Iran), reconsidered". In: T. Stollner, G. Koerlin, G. Steffens, *Man and Mining-Mensch und Bergbau. Studies in Honour of Gerd Weisgerber: Der Anschnitt, Beiheft 16*. Bochum: Deutsches Bergbau–Museum, 2003: 197–213.
- [86] 同 [31]b。
- [90] J. Jennings, M. Velarde, F. Mora, et al, "Wari imperialism, bronze production, and the formation of the Middle Horizon: Complicating the picture." *Journal of Anthropological Archaeology*, 2015(39): 63–75.
- [93] A. Pollard, R. Thomas, P. Williams, "Some experiments concerning the smelting of arsenical copper." In: P. Budd, B. Chapman, C. Jackson, *Archaeological Sciences 1989*. Oxford: Oxbow Books, 1991: 169–174.
- [94] 同 [31]a。
- [95] J. Goy, C. Veslud, M. Esposti, et al, "Archaeometallurgical survey in the area of Masafi (Fujairah, UAE): preliminary data from an integrated programme of survey, excavation, and physicochemical analyses". *Proceedings of the Seminar for Arabian Studies*, 2013(43): 127–144.
- [96] C. Renfrew, "Varna and the Emergence of Wealth in Prehistoric Europe". In: A. Appadurai, *The Social Life of Things*. Cambridge: Cambridge University Press, 1986: 141–168.

(责任编辑 崔名芳)