

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.12.018

陕西汉中出土商代四足铜鬲的科学分析

长孙樱子^{1,2}, 付文斌³, 卢轩³

(1. 西藏民族大学 民族研究院, 陕西 咸阳 712082;
2. 中国科学技术大学 科技考古实验室, 合肥 230026; 3. 陕西历史博物馆, 西安 710061)

摘要:陕西汉中曾出土大量商代青铜器, 其中城固县龙头出土的一件商代四足铜鬲, 造型独特, 纹饰精美, 是迄今所见唯一一件。分析了该器物的化学成分、金相组织和铅同位素比值。结果表明, 该四足铜鬲为高铅铅锡合金, 铸造成型; 微量元素中银的含量较高, 可能由铅矿引入; 其铅同位素比值为商代常见的高放射成因铅, 所用铅矿的产地与郑州、盘龙城、殷墟等遗址出土铜器相同, 说明与商文化存在密切的关系。并从合金技术和铅同位素比值的角度讨论了汉中四足铜鬲的年代和来源。

关键词:汉中; 商代; 四足鬲; 高铅铅锡青铜; 铅同位素比值

中图分类号: K876.41 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2020)12-0102-07

Scientific Analysis of Shang Dynasty Li Vessel with Four Legs Unearthed in Hanzhong, Shaanxi Province

ZHANGSUN Ying-zi^{1,2}, FU Wen-bin³, LU Xuan³

(1. Institute of Nationalities, Xizang Minzu University, Xianyang 712082, Shaanxi, China;
2. Archaeometry Lab, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
3. Shaanxi History Museum, Xi'an 710061, China)

Abstract: A large number of Shang bronzes are unearthed in Hanzhong, Shaanxi province. Among them, a Li vessel with four legs in Chenggu county is the only one that has been seen in China. This vessel is uniquely shaped and exquisitely decorated. Chemical compositions, metallographic structures and lead isotope ratios of Li vessel were analyzed. The results show that this vessel is made of Pb-Sn bronze with high lead content by casting. The content of silver in trace elements is high, which may be introduced by lead ores. The lead isotopic ratios are highly radiogenic lead, which are common in Shang bronzes, and provenance of lead ores are the same as that of bronzeware unearthed in Zhengzhou, Panlongcheng and Yin Ruins, indicating a close relationship with Shang culture. Age and origin of Li vessel are discussed in terms of alloy technology and lead isotope ratios.

Key words: Hanzhong; Shang Dynasty; Li vessel with four legs; Pb-Sn bronze with high lead content; lead isotope ratios

陕西省汉中市下辖的城固县和洋县,自1955年以来出土了710余件商代青铜器,被称为“城洋铜器

群”^[1]。汉中商代青铜器的内涵十分丰富,其中容器和大部分兵器为商式风格,面具、铜泡、弯形器和璋

收稿日期:2020-08-24

基金项目:国家社会科学基金青年项目(20CKG020)

作者简介:长孙樱子(1989-),女,陕西咸阳人,博士,讲师

形器等器物则具有显著的地方风格。尤其是容器颇为引人注目,学者们通过研究发现,汉中商代容器不但年代跨度大、器类多样、风格多元,而且工艺水平参差不齐,显示出多种来源的可能性,反映了汉中与郑州、安阳、盘龙城、三星堆、关中等地存在密切的文化联系^[1-3]。

1981年在城固龙头铜器点发现的一件商代四足铜鬲,方唇折沿,束颈,圆肩鼓腹,下分四个袋足,颈部饰一周云雷纹,四足各饰一兽面纹(图1),是汉中容器中较为特殊的一件。鬲为新石器时代至青铜时代常见的一种烹饪器,先秦时期的陶鬲和铜鬲一般为三足,汉中四足鬲造型独特,是迄今所见唯一一件商代四足铜鬲,并且器形规整,制作精美,显示出高超的青铜工艺水平。四足鬲的造型虽不见于汉中

以外的其它地区,但其口、颈部特点及纹饰特征皆与河南辉县琉璃阁、湖北盘龙城等遗址出土同类器的相应部位特点相似,赵从苍先生据此将四足鬲的年代归为城洋铜器群第一段,具体年代推断为二里岗上层晚段即白家庄期^[1]。曹玮先生对四足鬲年代的看法比赵文略晚,他将该器物归为汉中青铜器第二期,具体年代推断为商代中期的殷墟一期^[2]。关于四足鬲的制作地也有不同看法,有学者认为该器物为当地仿制商文化铜器,也有学者认为是外来品,只不过在商中心地区尚未找到类似者^[3-4]。本文利用多种科学技术手段,对这件四足鬲的化学元素、金相组织和铅同位素比值进行了分析,探讨其合金技术、制作工艺和矿料来源,并对其年代和制作地等相关问题进行了讨论。



图1 汉中出土商代四足鬲(线图引自文献[1])

Fig. 1 Shang Li vessel with four legs unearthed in Hanzhong(Line graph quotation from literature [1])

1 分析方法与结果

1.1 元素分析

在四足鬲颈部外侧附耳处采集少量金属本体样品,使用 Optima 7300DV 型电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)分析了该样品的主量元素组成,具体操作如下:取少量样品,除去表面锈蚀物,经清洗、晾干后,准确称量。使用约 1 mL 优级纯强酸将样品完全溶解,在室温下准确定容至 100 mL,然后稀释到合适的浓度。使用 X Series 2 型电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析了样品的微量元素含量,制样过程与 ICP-OES 方法相同。主量元素分析结果(%): Cu 73.40、Sn 6.39、Pb 17.90。微量元素含量($\mu\text{g/g}$):

Fe 2 300、Co 7.46、Ni 592、Zn 398、Ag 1 690、Sb 120、W 15.20。As 和 Mn 的含量低于仪器的检测限。

由元素分析结果可知,该四足鬲所含的锡和铅均超过 2%,属典型的铜锡铅三元合金,且铅的含量高达 17.9%。微量元素中银的含量较高,可能由铅矿引入的。镍、锌、锑的含量也比较高,其它元素的含量很低。

1.2 金相组织观察

依据标准金相样品制作流程,将样品进行镶嵌、打磨和抛光,用 3% 三氯化铁盐酸酒精溶液进行腐蚀后,使用德国蔡司金相显微镜进行观察,金相组织照片见图 2。该样品的金相组织为铜锡 α 固溶体晶粒,晶内偏析明显,铅颗粒孤立存在,大小不等,小铅颗粒在晶内和晶界间分布,出现大球状铅。

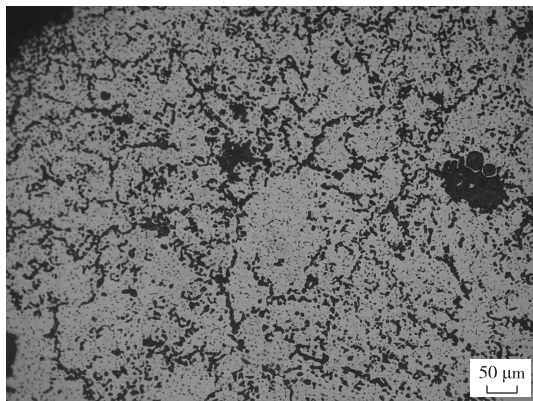


图2 四足鬲金相组织照片

Fig. 2 Metallographic structure of Li vessel with four legs

1.3 铅同位素比值分析

取适量样品,超声波清洗并晾干后,溶解于优级纯硝酸溶液中,稀释后使用电解沉积法提取铅,然后用硝酸和双氧水溶解。取约200 ng提纯铅,用硅—磷酸法滴于铈带上,装入ISOPROBE-T型热电离质谱仪测定其同位素比值。采用NBS-981铅标准样品来校正数据。测量结果和误差如下: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 22.607$ (标准偏差0.005)、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.170$ (标准偏差0.004)、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 43.273$ (标准偏差0.011)。

2 讨论

2.1 合金技术

由成分分析可知,汉中四足鬲的铅含量高于10%,并且远高于锡含量,属于高铅铅锡青铜^[5]。锡的加入可以大幅度降低熔点,提高硬度,其合金性能比红铜要优良得多。铅的加入也可以降低熔点,并能提高铜液的流动性,利于铸造出精美的纹饰,这对较为复杂的容器铸造是十分必要的。汉中四足鬲合金配比合理,制作精良,显示出较为成熟的铜锡铅三元合金配比技术。

中国古代的青铜合金技术经过二里头时期的实践,至商代早期已发展得十分成熟,形成了稳定的铜锡铅三元合金技术体系。图3为汉中四足鬲与郑州二里岗期容器^[6]、盘龙城容器^[7-9]和殷墟一期容器^[5]的合金成分对比图。如图3所示,郑州和盘龙城铜器中都有较高比例的高铅铅锡青铜,但是盘龙城含铅高的铜器数量要多于郑州^[6];殷墟一期容器中,除一件铅含量较高外,其它器物的铅含量均低于早商容器,相比之下锡的含量则有了显著的增加;汉中四

足鬲的合金成分与郑州和盘龙城容器的合金成分均比较相似,而与殷墟一期容器有较大差别。由郑州和盘龙城铜容器的分析数据可知,商代早期铜容器的合金成分以铅锡青铜为主,无红铜和铅青铜类器物,且有相当数量的铜器含铅量在10%以上。根据已有的研究,高铅含量铅锡青铜技术自二里头四期已基本形成,并在商代早中期得到广泛应用^[10]。自殷墟一期起,容器中铅含量开始下降,锡含量增多,至殷墟二期出现了以妇好墓铜器为代表的高锡现象^[5,11]。从合金技术的角度来看,汉中四足鬲与郑州和盘龙城铜器较为接近,其年代更可能为二里岗上层晚段。

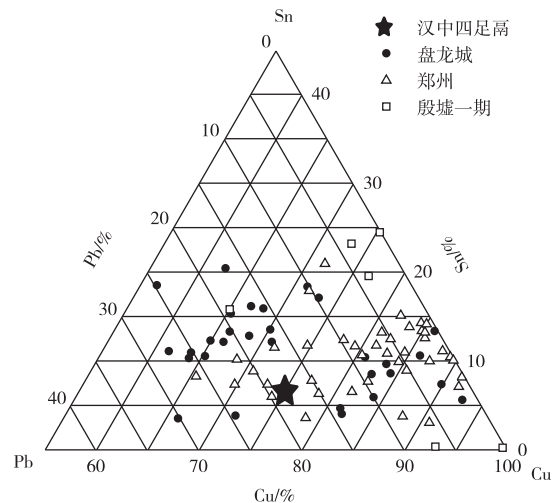


图3 汉中四足鬲与郑州二里岗期容器、盘龙城容器和安阳殷墟一期容器的合金成分对比图
Fig. 3 Comparison of alloying compositions among Hanzhong Li vessel with four legs and vessels in Zhengzhou Erligang period, Panlongcheng, and Anyang Yin Ruins Phase I

2.2 金属资源

汉中四足鬲的铅含量超过2%,其铅同位素比值指征的是铅矿来源。铅同位素分析表明,四足鬲所含铅是商代铜器中常见的高放射成因铅,其 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值高达22.607。根据已有的研究,这种特殊的铅金属资源在郑州商城^[6,12-13]、偃师商城^[13]、盘龙城^[13-15]、安阳殷墟^[16-19],以及四川三星堆^[20]、江西新干大洋洲^[21-22]、湖南炭河里^[23]和陕北^[19]等地出土铜器中有大量发现,是商代主要使用的铅矿资源之一。已经发表的汉中青铜器中,含这种高放射成因铅的铜器也超过了80%^[17,24]。如图4所示,汉中四足鬲与郑州、盘龙城和安阳殷墟出土高放射成因铅铜器的数据完全重合,说明其所用铅矿的产地与郑州、盘龙城

和殷墟铜器相同。关于这种铅矿资源具体的产地所在,学者们提出了诸多意见^{[12,15,22,24,25-26][13]48-56,239-291},但目前尚未达成一致,仍需进一步探索。但是从各地发现的含高放射成因铅铜器群的文化面貌来看,均与商文化具有密切的关系。由此从金属资源的角度也确认了汉中四足鬲以及城洋铜器群与商王国的联系。

目前对王都地区高放射成因铅金属资源的使用规律已研究地较清楚:含有高放射成因铅的青铜器最早出现于郑州地区二里岗下层期,约占11%,至

二里岗上层期锐增至85%^[6]。殷墟一期有所下降,比例为78%,殷墟二期又达到峰值,为81%,殷墟三期大幅度减少为38%,到了殷墟四期已寥寥无几,约为6%。西周时期,除西南地区的金沙遗址仍大规模使用高放射成因铅金属资源外,其它地区已基本不用^{[13]156-166}。其它遗址和地区高放射成因铅金属资源的使用规律与王都地区大体一致。汉中四足鬲的年代正处在高放射成因铅金属资源大规模使用的二里岗上层期至殷墟二期之间,这也为四足鬲的年代提供了佐证。

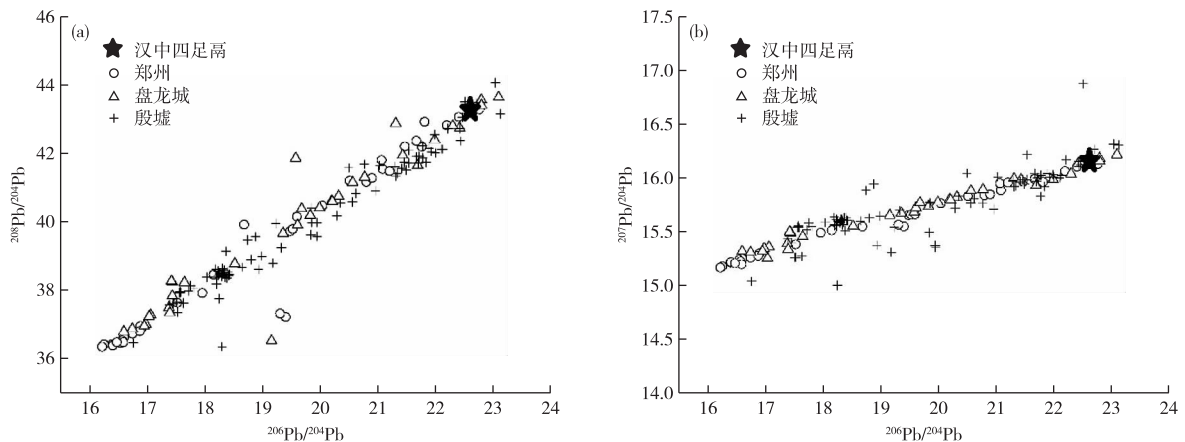


图4 汉中四足鬲与郑州、盘龙城和安阳殷墟出土铜器的铅同位素比值图

Fig. 4 Lead isotope ratios of Hanzhong Li vessel with four legs and vessels found in Zhengzhou, Panlongcheng and Anyang Yin Ruins

2.3 铜器来源

四足鬲造型特殊,不见于汉中以外的其他地区,但是制作精美,纹饰规整而华丽,与典型的二里岗产品极为接近,因此关于其是本地仿制还是外地传入,学者们有不同的看法^[3-4]。

城洋铜器群中的弯形器和璋形器不见于汉中以外的其它遗址,是最具汉中本地风格的器物。经检测这类器物多为红铜,还包括砷铜,以及锑铜和镍砷铜等特殊合金材质,合金配比极不稳定,而且制作粗糙,多有气孔、裂隙和浇注不足等缺陷,技术水平较为低下,很可能是汉中地区本土冶铸生产的产物^[27]。而前文对四足铜鬲的分析结果表明其为高铅铅锡青铜,其合金技术与汉中本土冶金技术传统有着明显的差别。虽然汉中出土璋形器和弯形器绝大多数也含高放射成因铅^[17,24],但是这类器物基本不含铅^[28],其铅同位素比值指征的应是铜矿来源,而四足鬲指征的是铅矿来源,因此二者并不具有可比性。如前文所述,这类特殊铅资源大量见于郑州、盘龙城和殷墟等遗址,可以肯定汉中四足鬲所用铅料

的产地与郑州、盘龙城和殷墟铜器一致,但是与汉中本地的弯形器和璋形器所用矿料是否同源则不一定。

另一方面,在商代早中期汉中地区还未显示出本土冶金生产的迹象,弯形器、璋形器、铜泡以及一些粗劣的仿制中原铜器的器物,出现的时间均在商代晚期,也就是说即便汉中地区存在本土冶铸生产,其年代也不会早于商代中期。而且四足鬲因造型特殊,其分范、合范、浇铸等环节比三足器难度更大,只有熟练掌握铸造技术才能制造,而汉中地区的工匠显然不具备这样的能力。

已有多位学者指出汉中青铜容器应具有多个来源,一些制作精美的铜器,可能是从郑州、盘龙城、安阳等地直接传入,特别是年代较早的龙头铜器出土器物,与郑州、盘龙城出土同类器的风格十分接近^[1-3]。由前文分析可知,四足鬲虽只见于汉中地区,但无论是在合金成分还是在铅同位素比值上,均与汉中本土的弯形器和璋形器有较大差别,而与郑州和盘龙城铜器有较大的相似性。在郑州和盘龙城均发现了铸铜陶范,表明这两处遗址是商代早期的

铜器制作中心。因此我们认为这件四足鬲很可能是在上述地点铸好后传入汉中的,同一地点发现的三足壶应该也是这种情况。汉中铜器的多元化与其特殊的地理位置有着直接的关系,汉中盆地于秦岭和大巴山之间的汉江上游,地理位置十分重要,向北越秦岭可到达陕西关中地区,向东顺汉水而下可至中原和长江中下游地区,向西南越大巴山即可进入四川盆地,自古以来就是连接黄河和长江流域的一处关键节点,汉中青铜器也因此接触到了各地的青铜文化,呈现出这种复杂的文化面貌,而四足鬲则是其中的一个典型。

3 结论

1) 汉中出土四足鬲为高铅铅锡青铜材质,铸造成型,显示出高超的铜器生产技术,其合金成分与郑州二里岗期铜器和盘龙城铜器较为相似,而与殷墟一期铜器有较大差别,其年代应为二里岗上层晚段。铅同位素分析显示四足鬲含商代常见的高放射成因铅,所用铅矿的产地与郑州、盘龙城和殷墟出土铜器一致,表明其与商中心地区在金属资源上具有极为密切的关系。

2) 这件器物虽然造型特殊,不见于汉中以外的其它地区,但无论是纹饰和铸造技术,还是合金成分和铅同位素比值,均与以弯形器和璋形器为代表的汉中本土铜器有较大差别,而与郑州和盘龙城铜器十分近似,因此该器物应是在上述地区铸好后传入汉中的。

参考文献

- [1] 赵丛苍. 城洋青铜器[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 218-249.
ZHAO C C. Bronzes unearthed from Chenggu and Yangxian[M]. Beijing: Science Press, 2006: 218-249.
- [2] 曹玮. 汉中出土商代青铜器: 第1卷[M]. 成都: 巴蜀书社, 2006: 1-44.
CAO W. Shang Dynasty bronzes unearthed from Hanzhong: Volume 1 [M]. Chengdu: Bashu Press, 2006: 1-44.
- [3] VON FALKENHAUSEN L. The Bronze Age in the upper Han River basin: Some observations[M]//CAO W. Shang Dynasty bronzes unearthed from Hanzhong. Chengdu: Bashu Press, 2011: 378-516.
- [4] 中国社会科学院考古研究所. 中国考古学夏商卷[M]. 北京: 中国社会科学出版社, 2003: 517.
Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences. Chinese Archaeology-Volume of Xia and Shang[M]. Beijing: China Social Sciences Press, 2003: 517.
- [5] 赵春燕. 安阳殷墟出土青铜器的化学成分分析与研究[M]//刘庆柱. 考古学集刊(15). 北京: 文物出版社, 2004: 243-268.
ZHAO C Y. Analysis and Research on Chemical Composition of Bronzes Unearthed from Yin Ruins in Anyang[M]//LIU Q Z. Archaeology Collection(15). Beijing: Cultural Relics Publishing House, 2004: 243-268.
- [6] 田建花. 郑州地区出土二里岗期铜器研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
TIAN J H. Scientific study of Erligang bronze artefacts unearthed in Zhengzhou area[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.
- [7] 郝欣, 孙淑云. 盘龙城商代青铜器的检验与初步研究[M]//湖北省文物考古研究所. 盘龙城: 1963年—1994年考古发掘报告(上). 北京: 文物出版社, 2001: 517-538.
HAO X, SUN S Y. Analysis and Preliminary Study of Bronzes in Panlongcheng Shang Dynasty [M]//The Institute of Relics and Archaeology of Hubei. Panlongcheng: Report on Archaeological Excavations from 1963 to 1994 (Volume 1). Beijing: Cultural Relics Press, 2001: 517-538.
- [8] 何堂坤. 盘龙城青铜器合金成分分析[M]//湖北省文物考古研究所. 盘龙城: 1963年-1994年考古发掘报告(上). 北京: 文物出版社, 2001: 539-544.
HE T K. Alloy Composition Analysis of Panlongcheng Bronze[M]//The Institute of Relics and Archaeology of Hubei. Panlongcheng: Report on Archaeological Excavations from 1963 to 1994 (Volume 1). Beijing: Cultural Relics Press, 2001: 539-544.
- [9] 湖北省博物馆. 盘龙城商代二里岗期的青铜器[J]. 文物, 1976(2): 37.
The Museum of Hubei Province. Panlongcheng Bronzes from the Erligang Period of Shang Dynasty [J]. Cultural Relics, 1976(2): 37.
- [10] 金正耀. 二里头青铜器的自然科学研究与夏文明探索[J]. 文物, 2000(1): 56-64.
JIN Z Y. Scientific research on Erlitou bronzes and exploration of Xia civilization[J]. Cultural Relics, 2000(1): 56-64.
- [11] 马江波, 吴晓桐. 湖南益阳商代青铜角形器的科学分析与相关问题探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(5): 73-78.
MA J B, WU X T. Scientific analysis of the Shang bronze horn ware in Yiyang, Hunan province and

- discussion on related questions[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(5):73-78.
- [12] 彭子成,刘永刚,刘诗中,等. 赣鄂豫地区商代青铜器和部分铜铅矿料来源的初探[J]. *自然科学史研究*, 1999(3): 243-244.
PENG Z C, LIU Y G, LIU S Z, et al. Primary study on the bronzes from Jiangxi, Hubei and Hunan and the provenance of part of the copper and lead ores[J]. *Research on History of Natural Science*, 1999(3): 243-244.
- [13] 金正耀. 中国铅同位素考古[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2008:18-32.
JIN Z Y. *Lead Isotope Archaeology in China* [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2008:18-32.
- [14] 孙淑云,韩汝玢,陈铁梅,等. 盘龙城出土青铜器的铅同位素比测定报告[M]//湖北省文物考古研究所. 盘龙城:1963年—1994年考古发掘报告(上). 北京:文物出版社, 2001:545-551.
SUN S Y, HAN R F, CHEN T M, et al. Report on the Measurement of Lead Isotope Ratio of Panlongcheng Bronzes[M]//The Institute of Relics and Archaeology of Hubei. Panlongcheng: Report on Archaeological Excavations from 1963 to 1994 (Volume 1). Beijing: Cultural Relics Press, 2001:545-551.
- [15] 彭子成,王兆荣,孙卫东,等. 盘龙城商代青铜器铅同位素示踪研究[M]//湖北省文物考古研究所. 盘龙城:1963年-1994年考古发掘报告(上). 北京:文物出版社, 2001:552-558.
PENG Z Y, WANG Z R, SUN W D, et al. Lead Isotope Tracer Study of Shang Bronzes Excavated in Panlongcheng [M]//The Institute of Relics and Archaeology of Hubei. Panlongcheng: Report on Archaeological Excavations from 1963 to 1994 (Volume 1). Beijing: Cultural Relics Press, 2001:552-558.
- [16] 金正耀. 晚商中原青铜的锡料问题[J]. *自然辩证法通讯*, 1987(4):47-56.
JIN Z Y. Tin of bronze in central plains of late Shang Period[J]. *Communication of Dialectics of Nature*, 1987(4): 47-56.
- [17] 金正耀,赵丛苍,陈福坤,等. 宝山遗址和城洋部分铜器的铅同位素组成与相关问题[M]//赵丛苍. 城洋青铜器. 北京:科学出版社, 2006:250-259.
JIN Z Y, ZHAO C C, CHEN F K, et al. Lead Isotopes of the Bronzes from Baoshan Site and Chengyang Bronzes and Its Related Issues [M]//ZHAO C C. *Bronzes Unearthed from Chenggu and Yangxian*. Beijing: Science Press, 2006:250-259.
- [18] TIAN J H, JIN Z Y, LI R L, et al. An elemental and lead isotopic study on bronze helmets from royal tomb No. 1004 in Yin Ruins[J]. *Archaeometry*, 2010, 52(6): 1002-1014.
- [19] 刘建宇. 陕北地区出土商周时期青铜器的科学分析研究[D]. 北京:北京科技大学, 2015.
LIU J Y. *Scientific study on the Shang and Zhou periods bronzes unearthed from northern Shaanxi*[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015.
- [20] 金正耀,马源久夫,CHASE T,等. 广汉三星堆遗址坑青铜器的铅同位素比值研究[J]. *文物*. 1995(2): 80-85.
JIN Z Y, MABUCHI H, CHASE T, et al. Study of lead isotope ratios of bronze artefacts from the hoard at the site of Sanxingdui in Guanghan[J]. *Cultural Relics*, 1995(2):80-85.
- [21] 金正耀,CHASE T,平尾良光,等. 江西新干大洋洲商墓青铜器的铅同位素比值研究[J]. *考古*, 1994(8): 744-747,735.
JIN Z Y, CHASE T, HIRAO Y, et al. The study of lead isotope ratios of bronze artefacts from Dayangzhou Cemetery at Xin'gan in Jiangxi province[J]. *Archaeology*, 1994(8):744-747,735.
- [22] 彭子成,孙卫东,黄允兰,等. 赣鄂皖诸地古代矿料去向的初步研究[J]. *考古*, 1997(7):53-61.
PENG Z C, SUN W D, HUANG Y L, et al. Primary study on the destination of ancient mineral resources in Jiangxi, Hubei and Anhui province[J]. *Archaeology*, 1997(7):53-61.
- [23] 马江波,金正耀,范安川,等. 湖南宁乡县炭河里遗址出土青铜器的科学分析[J]. *考古*, 2016(7):111-120.
MA J B, JIN Z Y, FAN A C, et al. Scientific study of the bronzes excavated from the Tanheli site in Ningxiang county, Hunan province [J]. *Archaeology*, 2016(7):111-120.
- [24] CHEN K, MEI J, THILO R, et al. Hanzhong bronzes and highly radiogenic lead in Shang period China[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2019, 101:131-139.
- [25] 朱炳泉,常向阳. 评“商代青铜器高放射性成因铅”的发现[M]//北京大学中国考古学研究中心,北京大学古代文明研究中心. 古代文明(第1卷). 北京:文物出版社, 2002:278-283.
ZHU B Q, CHANG X Y. Review on the Discovery of Highly Radiogenic Lead in Shang Bronzes [M]// Chinese Archaeological Research Center, Ancient Civilization Studies Center, Peking University. *Ancient Civilization* (Volume 1). Beijing: Cultural Relics Press,

- 2002:278-283.
- [26] SUN W D, ZHANG L P, GUO J, et al. Origin of the mysterious Yin-Shang bronzes in China indicated by lead isotopes [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 23304. <https://doi.org/10.1038/srep23304>.
- [27] 陈坤龙, 梅建军, 赵丛苍. 城固宝山遗址出土铜器的科学分析及其相关问题[J]. *文物*, 2012(7): 85-92.
CHEN K L, MEI J J, ZHAO C C. Scientific study of bronze artefacts excavated from the Baoshan site in Chenggu county and related issues[J]. *Cultural Relics*, 2012(7): 85-92.
- [28] CHEN K L, REHREN T, MEI J J, et al. Special alloys from remote frontiers of the Shang Kingdom: Scientific study of the Hanzhong bronzes from southwest Shaanxi, China[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2009, 36(10): 2108-2118.

(上接第 88 页)

- [26] AHMAD M, SOO LEE S, YANG J E, et al. Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil [J]. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 2012, 79: 225-231.
- [27] FELLET G, MARCHIOL L, DELLE VEDOVE G, et al. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation[J]. *Chemosphere*, 2011, 83: 1262-1297.
- [28] PARK J H, CHOPPALA G K, BOLAN N S, et al. Biochar reduce the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals[J]. *Plant and Soil*, 2011, 348: 439-451.
- [29] CHENG C H, LIN T P, LEHMANN J, et al. Sorption properties for black carbon (wood char) after long term exposure in soils[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 70: 53-61.
- [30] 蒋田雨, 姜军, 徐仁扣, 等. 稻草生物质炭对 3 种可变电荷土壤吸附 Cd(II) 的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(6): 1111-1117.
JIANG T Y, JIANG J, XU R K, et al. Effect of biochar from rice straw on adsorption of Cd(II) by variable charge soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(6): 1111-1117.