



河南桐柏围山遗址 坩埚炼铅技术初步研究*



周文丽

(中国科学院自然科学史研究所)



刘思然

(北京科技大学科技史与文化遗产研究院)



陈建立

(北京大学中国考古学研究中心)

摘要:中国古代存在一种坩埚炼铅技术,即在坩埚中用铁从方铅矿取代出铅。近年来,在北方地区发现多处坩埚炼铅遗址,多为辽金元时期。本文对河南桐柏围山遗址出土的坩埚和坩埚渣样品进行了宏观和微观观察及化学分析。结果表明,围山所用的坩埚为圆底圆筒形罐,制作坩埚的主要原料是高岭土类原料,掺有高岭土粘土颗粒,有的还加有木炭或煤炭。坩埚渣的玻璃态基体中存在大量的石英颗粒,少量细小铅冰铜和铅颗粒,其中一个坩埚渣中存在大量的铁块,据此判断采用了铁还原法。另外还初步讨论了坩埚炼铅遗址的分布和年代问题。

关键词:坩埚炼铅;铁还原法;中国北方;辽金元

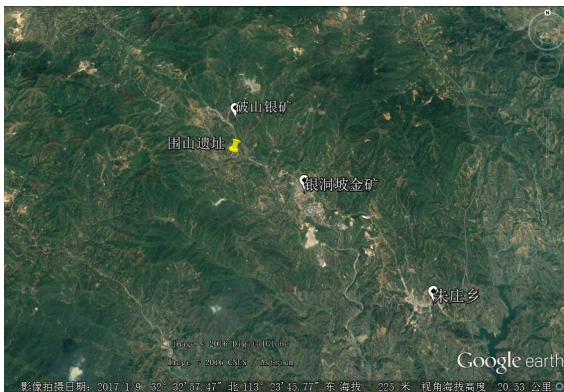
Abstract: There was a crucible lead smelting technology in ancient China, i.e. using metallic iron to reduce lead from lead sulphide in crucibles. In recent years, some crucible lead smelting sites were discovered in North China, mostly dated to Liao-Jin-Yuan periods. This paper carries out macroscopic and microscopic observation and chemical analyses of crucibles and crucible slag from Weishan site, Tongbai, Henan. The results show that the crucibles used at Weishan were round-bottomed cylindrical vessels, which were mainly made of kaolinitic clay tempered with kaolinitic clay lumps, some with coal or charcoal. In crucible slag samples, there were large amounts of quartz grains in glass matrix, with only few small lead matte and lead particles; one slag sample had a large number of iron scraps, indicating iron reduction process was used. In addition, the locations and dates of crucibles lead smelting sites were briefly discussed.

Key words: Crucible lead smelting; iron reduction process; North China; Liao-Jin-Yuan periods

桐柏县位于河南省南部桐柏山脉中段、南阳盆地东缘,南与湖北随州、枣阳接壤。围山冶炼遗址在桐柏县朱庄乡围山村,北临破山银矿,东南临银洞坡金矿(图一)。地质调查者曾在破山矿区发现古代矿洞,判断是明万历年间开采的,而南阳文物队的张维华先生认为可早到南北朝时期,因为南齐曾在此处设围山县以管辖大矿。据传说,唐时尉迟敬德曾在此炼银。清康熙九年《桐柏县志·地理志》:“围山在县北七十里……相传明时曾设官开矿于此”。1982年南阳文物队在围山村发现炉渣堆积,其中就有坩埚。李京华先生曾调查过围山遗址,发现遗址东西长约500米,南北宽25~70米,出土大量坩埚和炉渣,遗址西

北部饼式渣较多,为竖炉冶炼区,东南部多为坩埚残块和坩埚渣,为坩埚冶炼区。该遗址还发现唐宋和明代的瓷片。李京华认为围山遗址是破山银矿的冶炼作坊,是唐宋时期的炼银遗址,但是未说清具体的冶炼方法。2010年3月陈建立等对围山遗址进行了田野调查,采集到一批坩埚炼铅的遗物样品。作者曾梳理有关坩埚炼铅的文献资料,对围山及河北曲阳燕川的坩埚和坩埚渣做过初步的科技分析,判定这两处遗址可能使用了铁还原法。为更深入揭示围山遗址的坩埚冶炼技术,本文拟采用金相显微镜、扫描电子显微镜及能谱分析等方法对2010年在围山遗址采集的坩埚和坩埚渣样品进行系统的分析研究。

*本文得到国家自然科学基金项目《中国古代坩埚炼铅技术初步研究》(No.514004214)、中国科学院自然科学史研究所重大突破项目《中国古代坩埚冶炼技术研究》(No.Y621011003)和国家文物局文物保护科技优秀青年研究计划“田野考古与文物保护信息采集与定量处理技术研究”(No.2014226)的资助。



图一 围山遗址的位置示意图

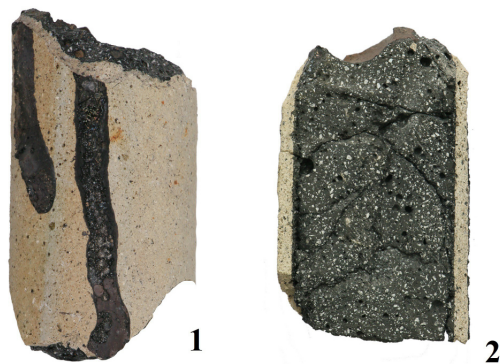
一、样品的宏观观察

这次调查所取样品共13件，其中TW05为坩埚底部，其它均为坩埚中段。先对这批样品做宏观观察和拍照，具体描述见表一。

这批样品大多为内部充满炉渣的圆筒形坩埚中段残块(图二)，其中最长的残块(TW03)长约20厘米。从相对完整的残块来看，坩埚外径大约为7~7.5厘米，残块两端的外径无明显差异，表明其为上下直径相同的圆筒形。残块两端的壁厚差别较明显，一端较薄(0.4~0.6厘米)，另一端较厚(0.5~0.9厘米)，较厚一端应该为下部，可以更好地承受住上部坩埚和炉料的重量。

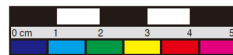
坩埚外表面不平整，没有轮制痕迹。坩埚外表面呈米色、棕褐色到青灰色等，而内侧多呈灰黑色，说明外表面暴露在较为氧化的气氛下，而内部处于较强的还原气氛下。另外，坩埚外表面常见黑色条状玻璃态物质，应是从坩埚口部流淌出来的渣液(图二)。有的样品已经变形或破碎，如TW09横截面为椭圆形、TW10坩埚壁部分破碎。

坩埚内部多充满炉渣，炉渣多为黑色玻璃态，少量呈墨绿色或浅绿色，炉渣里有大量的白色夹杂物。炉渣里还有很多细小的气泡，最大的气泡直径通常不超过1厘米，也有的炉渣样品中有较大的气泡，如TW03和TW04上部有大气泡，TW12有贯穿炉渣上下气泡。TW01炉渣有明显的上表面，呈褐色熔融状，应该是接触空气造成的，而TW03炉渣有明显的下表面，应该是和下部反应产物接触的部位。TW01、TW03、TW12炉渣一端与坩埚壁不成直角，夹角约为70度，说明这3个坩埚在炉内没有垂直放置的，有一定程度的倾斜。值得注意的是，TW07炉渣不均匀，有的地方没有玻璃化，存在较为复杂的物相(图三)；TW10炉渣上端有很多木炭痕迹，断面可见大

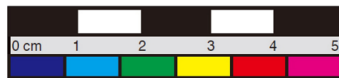


图二 TW01坩埚中段残块

1. 外表面可见两条黑色渣液；2. 截面可见坩埚内部充满黑色炉渣，炉渣存在大量细小的白色夹杂物



图三 TW07坩埚渣



图四 TW10坩埚渣里的金属铁块

表一 围山坩埚样品的宏观观察

样品编号	坩埚观察	坩埚渣观察
TW01 (图二)	坩埚中段,残长 10 厘米,外径 6.5~7 厘米,壁厚 0.4~0.5 厘米。坩埚通体呈浅灰色和米色,外表面的上部有两条黑色渣液。	坩埚内部充满黑色炉渣,炉渣里有很多细小的白色夹杂物和大小不一的气泡,夹杂物最大长 0.3 厘米,气泡最大直径 0.5 厘米。炉渣上表面为褐色熔融状,与坩埚壁不垂直,夹角约 70 度。
TW02	坩埚中段,残长 11 厘米,外径 7 厘米,壁厚 0.5~0.7 厘米。坩埚外侧呈黄褐色和砖红色,内侧呈灰色,外表面有两条黑色渣液。	坩埚内部充满黑色炉渣,炉渣里有很多细小的白色夹杂物和大小不一的气泡,夹杂物最大长 0.3 厘米,气泡最大直径 0.8 厘米。
TW03	坩埚中段,残长 20 厘米,外径 7~8 厘米,壁厚 0.4~0.8 厘米。坩埚外侧呈棕褐色,内侧呈灰色。	坩埚内部充满黑色炉渣,炉渣里有较多细小的白色夹杂物和细小的的气泡,偶见长达 0.7 厘米的夹杂物,上部中央有长条形大气泡。炉渣下表面与坩埚壁不垂直,夹角约 70 度。
TW04	坩埚中段,外径 7 厘米,壁厚 0.4~0.6 厘米。坩埚外侧呈黄褐色,内侧呈灰色,外表面有两条黑色渣液。	坩埚内部充满黑色炉渣,炉渣里有较多细小的白色夹杂物和大小不一的气泡,夹杂物最大长 0.4 厘米,上部中央有一个大气泡。坩埚上表面为褐色熔融状。
TW05 (图五)	坩埚底,外径 7.5 厘米,底部外圆内平,最厚处约 3 厘米,断裂处壁厚 1 厘米。坩埚表面和断裂处为黄褐色,内部呈灰色。外表面烧结,附着一小块坩埚残片。	坩埚底的内侧附着少量带气泡的黑色渣。
TW06	坩埚中段,壁厚 0.6~0.8 厘米,外侧呈米色,内侧呈灰色,外表面有黑色渣液。	坩埚内部充满墨绿色炉渣,炉渣里有较多细小的白色夹杂物和大小不一的气泡,夹杂物最大长 0.6 厘米,气泡最大直径 0.3 厘米。
TW07 (图三)	坩埚中段,壁厚 0.5~0.7 厘米,外表面呈黄褐色,内侧呈灰色,外表面有黑色渣液。	坩埚内部有黑色炉渣,炉渣内不均匀,有的地方有夹杂物,有的地方没有夹杂物,还有的地方没有玻璃化,有较多物相。
TW08	坩埚中段,壁厚 0.4 厘米,外表面呈黄褐色,内侧呈灰色,外表面有黑色渣液。	坩埚内部有黑色炉渣,炉渣里有较多细小的白色夹杂物、大小不一的气泡和坩埚残片。
TW09	坩埚中段,残长 14 厘米,一端扁圆形 7~9 厘米,一端 7~7.5 厘米,壁厚 0.4~0.5 厘米,外表面呈灰黄色,内侧呈灰黑色。	坩埚内部充满浅绿色炉渣,炉渣里有较多细小的白色夹杂物和大量的大小不一的气泡,断面发现 3 颗 3~5 毫米长的金属颗粒,1 块长 1.5 厘米的黑色夹杂物。
TW10 (图四)	坩埚中段,残长 11 厘米,外径 7.5 厘米,壁厚 0.4~0.9 厘米。部分破碎,有炉渣流出,外表面呈青灰色,内侧呈灰色,外表面有黑色渣液。	坩埚内部充满浅绿色炉渣,炉渣上端有很多木炭痕迹,炉渣里有较多白色夹杂物和大小不一的气泡,断面发现有较多金属块,最大的长 2 厘米。
TW11	坩埚中段,残长 10 厘米,外径 7.5 厘米,壁厚 0.4~0.6 厘米。坩埚 11 通体呈灰黑色。	坩埚内部充满黑色炉渣,炉渣里有大量细小的白色夹杂物和大小不一的气泡,夹杂物最大长 0.7 厘米,气泡最大直径 1 厘米,上端有大气泡。
TW12	"坩埚中段,残长 10 厘米,外径 7 厘米,壁厚 0.5 厘米。坩埚外表面呈青灰色,内侧呈黑色,外表面附着很多黑色渣液。"	坩埚内部充满青灰色炉渣,有贯穿上下的气泡。炉渣一端与坩埚壁不垂直,夹角约 70 度。
TW13	坩埚中段,残长 8 厘米,壁厚 0.6 厘米。坩埚外表面呈青灰色,内侧呈黑色。	坩埚内部有黑色炉渣,炉渣里有大量的白色夹杂物和大小不一的气泡,夹杂物最大长 0.8 厘米,有较大的气泡。

量金属块(图四)。

此次调查只发现一块坩埚底 TW05 (图五),直径为 7.5 厘米,底部外圆内平,最厚处约 3 厘米,断裂处壁厚 1 厘米。坩埚底表面和断裂处呈黄褐色,内部呈灰色。外表面烧结,附着一小块坩埚残片,内侧附着少量带气泡的黑色渣。



图五 TW05 坩埚底。
1. 截面; 2. 内侧; 3. 外侧

二、微观观察和分析

用标准金相样品制备方法,将附着有炉渣的坩埚壁制备成金相样品后,利用 Leica DM6000M 金相显微镜对坩埚和炉渣显微形貌进行观察并拍照。

随后,对样品进行扫描电子显微镜及能谱分析(SEM-EDS),所用电镜为清华大学摩擦学国家重点实验室的荷兰 FEI Quanta 200 FEG 环境扫描电子显微镜及美国 EDAX Genesis 能谱仪。对样品进行喷碳处理,然后在高真空下,对样品进行形貌观察和成分分析,所用加速电压 15 kV,工作距离 11~12 毫米。在 100 倍下,对坩埚和坩埚渣分别做 3 处面扫描,所得的平均成分作为其整体成分。另外,使用中国科学院自然科学史研究所的捷克 Tescan Vega3 扫描电子显微镜及德国 Bruker XFlash 6160 能谱仪,分析坩埚渣里硫化物和金属相的成分,所用加速电压 15~20 kV,工作距离 15 毫米。

1、坩埚

从坩埚样品的整体成分来看,用于制作坩埚的粘土较为耐火。这些坩埚样品的 Al_2O_3 含量多在 23~26% 之间, TW03 和 TW04 的 Al_2O_3 含量较高,分别为 28.1% 和 29.6%。坩埚含有少量的熔剂组分,如 FeO

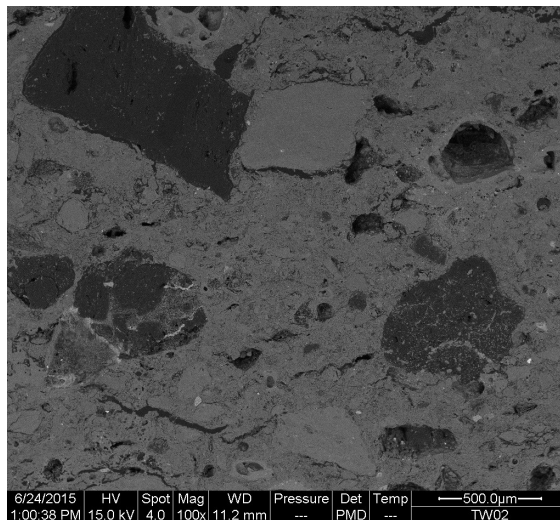
(2.1~5.2%,除 TW09 高达 12.3% 外)、 K_2O (1.6~2.7%)、 CaO (0.7~2.6%) 及 <1% 的 Na_2O 和 MgO 等;还含有 1.0~1.6% 的 TiO_2 , 以及 0.3~1.4% 的 SO_3 (表二)。

大部分坩埚含较多的夹杂物,最大的可达 1~2 毫米,其成分类似于基体,有的坩埚还夹杂有煤炭(TW02 和 TW13,图六)和木炭颗粒(TW09 和 TW11,图七)。制作坩埚的原料可能是含有较多杂质的高岭土。坩埚基体的烧结程度较高,坩埚内侧几乎未与炉渣融合,两者界限清晰。

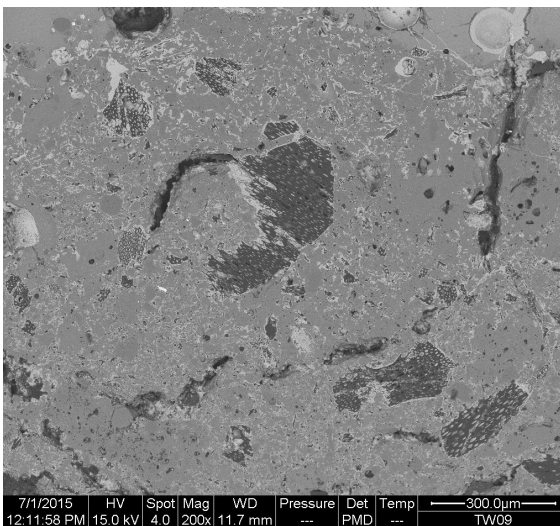
TW05 坩埚底内表面有一层黑色烧结层,主要成分是 Al_2O_3 、 SiO_2 和 FeO 。相对于坩埚底,烧结层的 Al_2O_3 较低, SO_3 、 CaO 和 FeO 含量有明显提高,但是未检测到 PbO (表二 TW05 内侧)。

2、坩埚渣

围山坩埚渣主要含玻璃态基体和石英颗粒。玻璃态基体主要含有 SiO_2 (49~60%)、 Al_2O_3 (5~12%)、



图六 坩埚 TW02 中的煤炭夹杂物



图七 坩埚 TW09 中的木炭夹杂物

表二 围山坩埚样品的整体成分 (wt%)

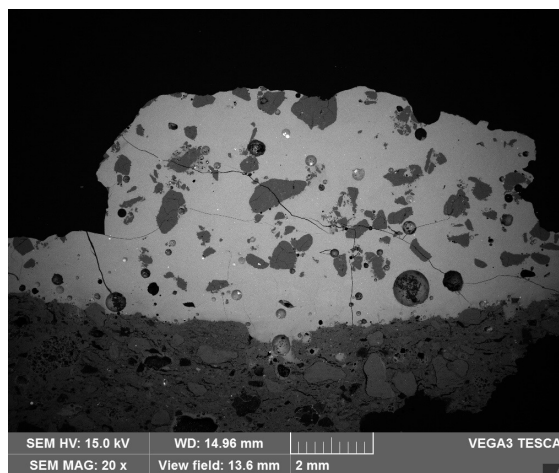
样品编号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO
TW01	0.2	0.6	25.6	66.4	—	0.5	1.8	1.1	1.3	0.3	2.2
TW02	0.2	0.7	24.5	64.2	0.1	0.4	1.9	1.9	1.5	0.4	4.2
TW03	0.4	0.8	28.1	60.3	0.3	0.4	1.6	1.1	1.6	0.3	5.1
TW04	0.3	0.9	29.6	57.9	0.1	0.6	2.4	1.2	1.6	0.3	5.1
TW06	0.2	0.6	25.3	67.2	0.1	0.3	1.9	0.7	1.5	0.1	2.1
TW07	0.3	0.9	26.4	63.4	0.1	0.6	2.1	1.4	1.2	0.4	3.2
TW08	0.4	0.6	24.0	63.8	0.1	1.2	1.7	1.0	1.6	0.4	5.2
TW09	0.3	0.7	23.6	56.0	0.4	1.3	2.4	1.6	1.1	0.3	12.3
TW11	0.3	0.9	24.2	62.7	0.2	0.5	2.7	2.4	1.4	0.5	4.2
TW12	0.3	0.9	25.1	63.2	0.3	1.4	2.7	2.0	1.0	0.3	2.8
TW13	0.3	0.8	23.2	63.0	1.0	0.9	2.5	2.6	1.2	0.4	4.1
TW05	0.3	0.9	22.7	68.1	0.2	0.3	2.0	1.1	1.6	0.3	2.5
平均成分	0.3	0.8	25.2	63.0	0.2	0.7	2.1	1.5	1.4	0.3	4.4
TW05 内侧	0.5	1.0	16.3	59.2	0.2	1.3	2.6	3.0	1.5	0.5	13.9

CaO (4~11%) 和 FeO (13~27%), 还有平均约 2% 的 MgO、K₂O、SO₃、ZnO 和 PbO, 约 1% 的 MnO, 以及低于 1% 的 Na₂O、P₂O₅、TiO₂ 和 BaO (表三)。尤其需要注意的是, 除了一个样品的 SO₃ 含量为 0.5% 以外, 其它样品 SO₃ 含量在 1~2.5% 之间; 其中 6 个样品 PbO 含量低于 1%, 6 个样品 PbO 含量高于 1%, 最高达 5%。大部分炉渣的玻璃态基体为复杂的分相结构, 存在非常细小的、直径不到 1 微米的灰色和白色颗粒, 因为尺寸太小无法准确测定其成分, 灰色颗粒可能富 Si, 白色颗粒可能富 Pb。有的炉渣基体中还有较大的晶体析出, 如 TW07 中有条状的辉石析出。

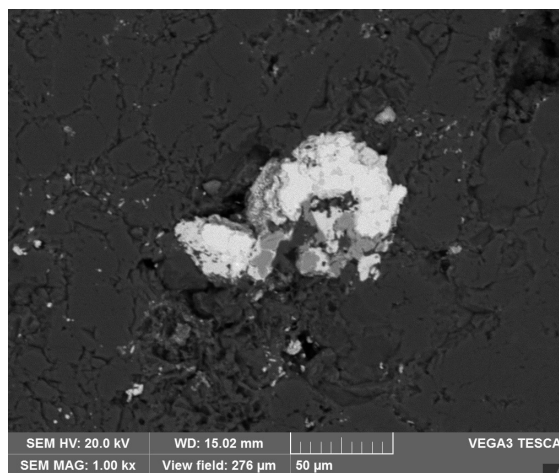
坩埚渣中均匀分布的白色夹杂物为石英颗粒 (图八)。有的样品 (TW03、TW06 和 TW07) 中石英颗粒较少, 有的样品 (TW09、TW11 和 TW12) 中石英颗粒较大、较多。大部分石英颗粒内部开裂, 呈圆角的不规则形状, 部分已熔入炉渣基体, TW04 的石英颗粒的边缘重新结晶出有棱角的细小晶体。有的样品的石英颗粒里夹杂富银相, TW01 和 TW02 石英颗粒中发现 Ag₂S 颗, TW13 石英颗粒中也发现两个富银颗粒 (图九), 含 Ag 量分别为 79.9% 和 96.5% (表四)。

大部分坩埚渣中还发现少量铅冰铜和铅颗粒。铅冰铜主要含 FeS、PbS 以及 PbS-(Fe-Cu-S) 交织相。TW03 中 PbS-(Fe-Cu-S) 交织相中除了 PbS 和 Fe-Cu-S 外, 还有 Fe-Zn-S 相。有的铅冰铜中还存在细小的金属铁颗粒 (图一〇)。铅颗粒通常周围有一圈铅冰铜 (图一一), 铅颗粒含 Pb 量为 70~94%, 有一定的 O、S、As 和 Sb 含量, 分析的 18 个铅颗粒中

有 6 个含 Ag, 5 个含 Ag 量低于 1%, 1 个含 Ag 量为 1.6% (表四)。



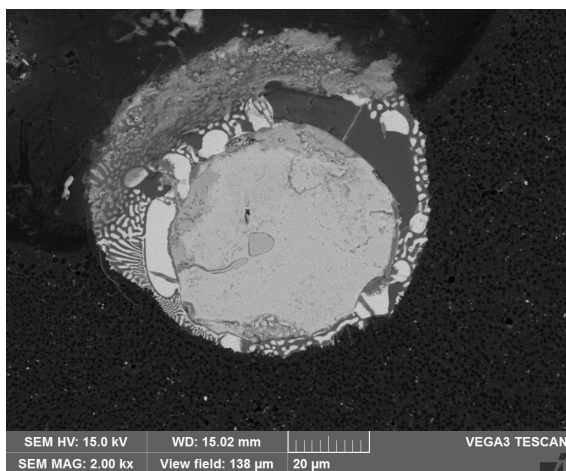
图八 坩埚渣 TW02 中的石英颗粒



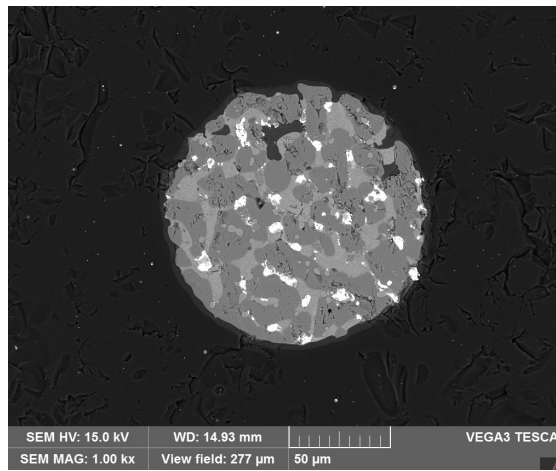
图九 坩埚渣 TW13 石英颗粒中的富银相

表三 围山坩埚渣样品玻璃态基体的平均成分(wt%)

样品编号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	ZnO	BaO	PbO
TW01	0.1	1.5	4.9	51.7	0.4	1.7	1.5	5.5	0.3	1.1	22.9	1.9	1.5	5.0
TW02	0.1	1.2	5.6	49.8	0.5	2.0	1.7	5.9	0.2	0.4	26.6	3.3	1.0	1.7
TW03	0.2	2.2	6.9	53	0.4	1.0	2.0	6.4	0.7	0.9	20.1	2.2	1.3	2.7
TW04	0.1	1.8	6.1	50.8	0.6	2.4	1.6	5.4	0.3	2.1	22.2	2.8	0.7	3.1
TW06	0.3	3.4	7.8	60.1	0.4	0.5	2.0	9.4	0.4	0.4	13.2	0.9	0.7	0.5
TW07	1.3	1.4	6.4	48.9	0.5	1.4	1.6	5.3	0.6	0.4	24.9	2.8	0.3	4.2
TW08	-	1.8	6.1	52.2	0.3	2.5	1.5	5.2	0.5	0.6	23.7	2.6	0.4	2.7
TW09	0.7	2.9	12.3	52.5	0.6	1.3	3.4	6.1	0.6	1.6	15.4	1.8	0.4	0.4
TW10	-	2.1	8.7	50.5	0.9	1.3	3.4	7.7	0.5	0.7	19.2	4.6	0.1	0.3
TW11	0.8	1.6	9.3	51.5	0.7	1.5	1.9	3.6	0.4	2.2	23.4	2.0	0.5	0.6
TW12	0.2	2.4	8.0	51.2	0.9	2.0	2.8	11.0	0.4	0.8	16.2	3.1	0.7	0.3
TW13	0.7	1.7	11.1	48.7	0.7	1.1	3.0	4.9	0.7	1.8	22.9	1.6	0.2	0.9
平均成分	0.4	2.0	7.8	51.7	0.6	1.6	2.2	6.4	0.5	1.1	20.9	2.5	0.7	1.9



图一〇 坩埚渣 TW06 冰铜颗粒，
里面存在铅颗粒和铁颗粒



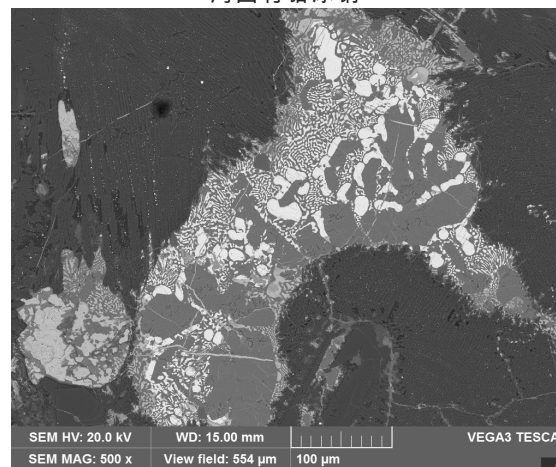
图一一 坩埚渣 TW02 铅颗粒中央有富银相，
周围有铅冰铜

需要注意的是，TW07 和 TW10 是两个特殊的坩埚渣样品。TW07 存在较多铅冰铜，部分 PbS 已经氧化成 PbSO₄（图一二）；还存在一块较大的 PbS，大部分已经氧化成 PbSO₄，PbS 内部存在明显的解理（图一三）。TW10 存在大量的铅冰铜、金属铁和金属铅。其中一块金属铁块（长约 0.5 厘米）经硝酸酒精溶液浸蚀后呈现铁素体组织，说明金属铁是以熟铁形式加入的（图一四）。另外，还有不少冰铜和金属铁的共晶组织，冰铜中有较多铅颗粒（图一五）。

三、讨论

1、铁还原法坩埚炼铅技术

一般通过对炉渣中存在物相的分析，可以判断所冶炼的金属及使用的冶炼技术。围山坩埚渣中存在铅颗粒，有的铅颗粒中含少量银，说明该遗址的主

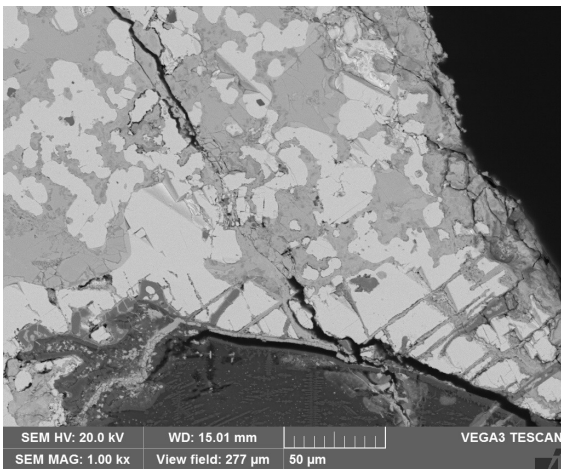


图一二 坩埚渣 TW07 中的铅冰铜颗粒

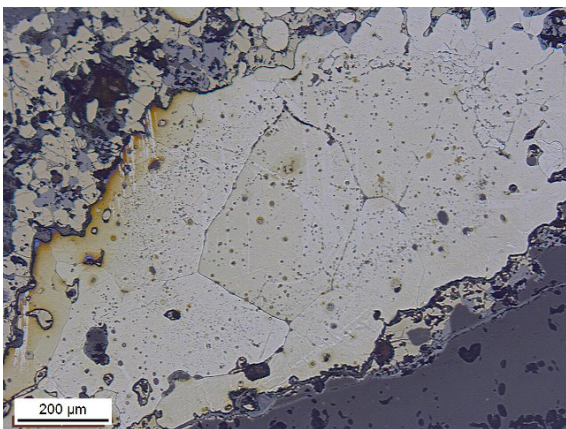
要产物是金属铅，可能从铅中提银。另外，围山坩埚渣中偶见细小的金属铁颗粒，而 TW10 中发现大量

表四 围山坳坭渣中冰铜和富铅/银相的化学成分(wt%)

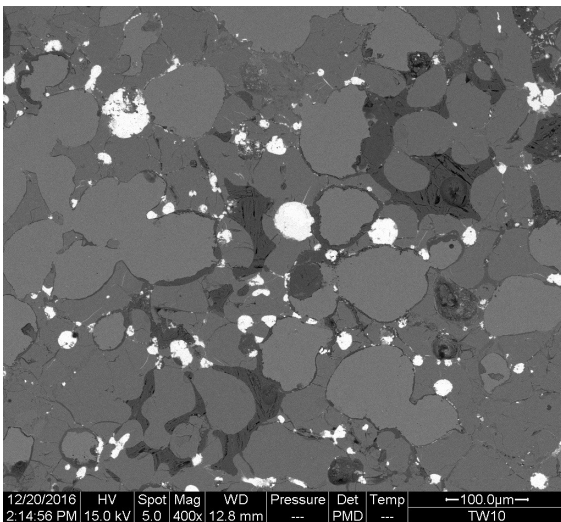
样品编号	性质	O	S	Fe	Cu	As	Ag	Sb	Pb	其它
TW01	石英中富银相						93.9		6.1	
	石英中 Ag ₂ S	1.0	11.7				86.2			Si 0.6, Al 0.5
TW02	多相颗粒	3.8	6.1	1.9	13.5	3.3	1.5	12.8	56.8	Cl 0.3
	铅颗粒	15.9	7.1					4.6	70.5	Cl 1.9
	铅颗粒中富银相	0.4					74.5	25.2		
	铅颗粒	5.2	3.5					2.4	88.4	
	石英中 Ag ₂ S	2.3	14.3	1.1	0.7		76.8		2.7	Bi 2.1
	铅颗粒	3.8	2.9	2.9				12.4	77.2	Cl 0.4
TW03	多相颗粒	31.3	1.2	38.1	10.8	1.0	1.4		9.5	Si 5.7 Zn 0.8 Ca 0.2
	多相颗粒	2.5	19.7	21.1	8.8			11.1	31.1	Bi 3.3 Ni 2.1 Si 0.3
	硫化物	1.7	23.7	28.6	6.7	3.3		4.6	30.7	Ni 0.7
TW04	铅颗粒	4.2	3.2					2.9	89.7	
	铅颗粒	4.2	2.7	0.5				2.4	90.2	
	铅颗粒	5.0	3.0	1.1		0.6			86.6	Si 0.6
	铅颗粒中 Ag ₂ S	1.1	10.1				88.8			
	铅颗粒	15.6	6.2	0.9				3.0	71.7	Cl 2.6
TW06	硫化物	3.3	28.6	48.5	16.3		0.3		2.4	Si 0.5, Ca 0.2
	铅颗粒	7.7	2.6				0.8		88.9	
	硫化物	3.8	30.1	49.8	14.2				2.1	
	硫化物	1.8	31.7	56.1	6.8				3.6	
	铅颗粒	9.4	2.6	0.3					87.6	
	铅颗粒	20.2	2.3	0.8					74.2	Ca 1.2, Si 1.4
TW07	铅颗粒	2.7	2.7				0.7	7.5	86.4	
	硫化物	22.3	9.1	5.8	4.9			1.0	54.9	Cl 1.2, Si 0.8
	硫化物	3.5	28.6	24.6	17.2	2.5			23.6	
	硫化物	17.5	17.1	23.4	14.7	1.2		0.3	24.4	Si 1.4
	铅颗粒	2.9	2.5			4.6	1.6	10.1	78.3	
TW08	硫化物	2.3	25.3	15.8	13.4	4.1	0.5		36.6	Zn 1.4, Si 0.6
	硫化物	1.5	26.9	26.8	15.3	1.8	2.2	3.2	19.2	Zn 3.0
TW09	铅颗粒	12.2	2.6				0.2		83.5	Cl 1.4
	铅颗粒	13.1	3.0				0.5		83.0	Cl 0.4
	铅颗粒	15.0	5.8				0.5		72.1	Cl 6.1
	硫化物	21.6	19.5	52.0	1.0	1.7			3.3	
TW10	硫化物	8.5	18.9	65.9	0.8				4.2	Zn 1.7
	硫化物	13.2	17.1	63.4	0.6				5.7	
	铅颗粒	2.8	3.4						93.8	
	铅颗粒	3.7	3.5			4.9			87.9	
	铅颗粒	3.9	3.7			7.6			84.8	
TW11	硫化物	1.5	30.0	63.5	0.9				4.1	
	硫化物	1.5	31.9	61.2	1.3				4.1	
TW12	硫化物	3.5	22.9	33.1					29.3	Zn 11.2
	硫化物	2.5	28.5	60.3	1.6				6.6	Zn 0.5
	硫化物	9.2	24.9	57.8	0.7				6.9	Si 0.5
TW13	硫化物	7.6	21.6	57.0	1.6	5.9	0.1		4.5	Ni 1.1
	硫化物	5.5	30.5	52.8	5.0	2.4			3.8	
	石英中富银相	2.1	1.4				96.5			
	石英中富银相	5.6	0.8				79.9		13.6	



图一三 坩埚渣 TW07 中内部解理的 PbS 颗粒



图一四 坩埚渣 TW10 中金属铁块呈现铁素体组织



图一五 坩埚渣 TW10 中金属铁(部分氧化)、FeS 和铅颗粒聚集

熟铁块,及冰铜和金属铁的共晶组织,说明该遗址采用的是铁还原法坩埚炼铅技术。这种坩埚炼铅法是利用比铅对硫有更大化学亲和力的金属铁,从硫化铅中把铅取代出来,而铁则与硫结合形成硫化物(反

应化学式为 $Fe + PbS = FeS + Pb$)。冶炼结束后,生成的铅由于密度最大,沉在坩埚底部,生成的铅冰铜在中间,而炉渣在最上层。围山遗址发现的坩埚多为中段残块,说明工匠在冶炼结束后将坩埚底打掉,取走下面的金属铅和铅冰铜。

最早记载这种技术是清乾隆二十二年甘肃巡抚吴善达的奏章,明确记载将 190 余斤“分铅生铁”和 450 斤“矿砂”装入 100 个“装矿砂罐”中,用 675 斤“石炭”(煤炭)为燃料在“炉”中冶炼,得到 225 斤“净铅”。我们梳理的 1958 年大炼钢铁期间各地的冶金资料和 20 世纪六七十年代的冶金学教材中也有对坩埚炼铅的详细记载,所加的还原剂为铁屑、铁末、废铁等,也有加铁矿石和焦炭、木炭等,使其冶炼生成铁后再还原硫化铅。

围山的坩埚渣的化学成分和物相组成与燕川的坩埚渣非常相似。燕川的坩埚渣中发现了长达 1.3 厘米的金属铁颗粒。对燕川的坩埚炼铅法进行了模拟实验:在石墨坩埚里放入 70 克方铅矿(PbS),30.1 克黄铁矿(FeS_2),1.7 克金属铁,120 克炼铁渣和 60.1 克的燧石(用于模拟燕川炉渣中的石英夹杂物)。冶炼温度设定为 1200 °C,冶炼时间为 1 小时。实验所产生的炉渣和考古发现非常相似:上部含有较多夹杂物,下部一小段没有夹杂物,炉渣下面是一层硫化物,最下面为金属铅。该实验证明在没有碳质还原剂的情况下,金属铁可以很好的还原硫化铅;矿石中存在的大量的石英脉石会增加炉渣的总体粘度,但只要玻璃态部分粘度较低,有足够的反应时间,并且不排渣,那么金属铅和炉渣就可以很好的分离。土法坩埚炼铅记载冶炼时间可长达 3~8 小时,足够将金属铅和炉渣分离得较为彻底。

大部分围山坩埚渣中都只有少量细小的铅冰铜颗粒和铅颗粒,说明冶炼效率较高,金属铅的回收率较高。TW07 和 TW10 较为特殊:TW07 存在较多富铅相、含铅量较高的冰铜相,说明该样品的冶炼效率较低,很可能是由于所加的铁较少,没有进行充分的反应;TW10 存在大量没有反应的熟铁块和铅含量较低的冰铜相,表明该样品中金属铁加入过量或铁块较大,使得冶炼效率较低。像 TW07 和 TW10 这样的坩埚渣,在燕川样品中并没有遇到,这可能意味着围山工匠有时未能很好的掌握原料的配比,使得有的坩埚的铅回收率降低,不过由于样品量有限,不能据此比较两个遗址的冶炼效率。

围山坩埚渣中部分铅颗粒中含有 1% 左右的 Ag , 在 2 个样品中石英颗粒里面发现 Ag_2S 。李京华等认为围山遗址是破山银矿的冶炼作坊,据地质学

家对破山银矿银的赋存状态的研究,方铅矿是破山银矿的一种重要含银矿物,方铅矿中广泛分布着乳滴状的辉银矿(Ag_2S)和微粒的银黝铜矿 $[(Ag,Cu,Fe,Zn)_{3.1}SbS_{2.7}]$;另外,在石英等脉石中分散一部分银,可能以超微颗粒形式作为机械混入物存在。围山坩埚渣中的铅冰铜和铅颗粒有的含Sb,可能部分来自方铅矿中的银黝铜矿,而渣中石英颗粒很有可能来自于银铅矿中的脉石。

2、坩埚的制作和使用

围山炼铅坩埚与1958年来文献记载的炼铅坩埚在形制和材质上都是类似的。文献中记载的坩埚为圆筒形、圆底,制作坩埚的主要原料是“坩子土”类耐火土,掺入熟料、焦炭或煤炭粉末。围山坩埚所用的原料为高岭土,掺有与基体成分类似的夹杂物,有的还加有木炭或煤炭。另外,围山坩埚表面不平整,没有轮制痕迹,很可能模制成型,而传统坩埚炼铅法使用木模翻制。

围山遗址只发现一个坩埚底,该坩埚底与坩埚中段残块在直径上是吻合的,但是坩埚底较厚,断裂处厚约1厘米。坩埚底与坩埚壁之间应该是一体成型的,但是也不排除坩埚底重复使用的可能性。因为在燕川发现一块烧结的冶炼炉底,9个完整坩埚底部及大量坩埚残片仍粘结在炉底的煤渣上,坩埚圆底较厚、有明显的断口,而较薄的坩埚壁包住了圆底。这说明坩埚底和坩埚壁不是一次制作而成,而是在圆底上再加制坩埚壁。重复利用较厚的圆底可以节约原料,但是如果圆底和坩埚壁之间结合不紧密,会造成冶炼失败。围山遗址也可能重复使用坩埚底。

围山的炼铅坩埚采用的是高岭土类耐火粘土,这是一种典型的外加热坩埚,有较高的耐火度。值得注意的是,部分围山坩埚中还发现了煤炭或木炭。碳素耐火材料早在汉代就已出现:河南巩县铁生沟汉代冶炼遗址发现在筑炉时使用了含煤、粘土和石英砂粒的黑色耐火材料;郑州古荥汉代炼铁炉基填充材料中发现了大量煤末;洛阳吉利汉墓出土坩埚经岩相分析表明是由粘土掺木炭或煤炭制成。河南荥阳楚村元代铸造遗址的坩埚主要物相是粘土团块和煤粉,粘土团块中夹杂有石英碎屑,煤粉中含有少量石墨,还发现了莫来石组织,表明是在粘土中加入了木炭/煤炭和熟料^⑩。明代宋应星《天工开物·冶铸·钱》记载了用炭末来制作铸钱的坩埚:“凡铸钱熔铜之罐,以绝细土末和炭末为之。罐料十两,土居七而炭居三,以炭灰性暖,佐土易化物也。”^⑪

中国古代的碳素坩埚与西方的石墨坩埚有一定相似性。西方早在16~18世纪时期就用石墨粘土来

生产石墨坩埚,主要用于试金术和金银的冶炼;石墨坩埚的产地主要在德国南部和奥地利西部,德国的上恩策尔(Oberzell)是石墨坩埚最主要的生产地,其生产的石墨坩埚出口到欧洲各地以及美洲^⑫。碳素坩埚的性能优于单纯的粘土坩埚,木炭、煤炭或石墨等的加入可以提高坩埚的耐火度(达1580~1610℃)、化学稳定性和导热性能,确保反应处于还原气氛,提高其强度、韧性和抗热震性能。围山及其它中国冶金遗址发现的掺有煤炭的高铝质坩埚是中国乃至世界罕见的一种陶瓷材料,有待对其原料、性能和发展情况做深入研究。

3、遗址的分布和年代问题

除了围山遗址外,目前在中国北方地区发现多处坩埚炼铅遗址。2009年,河北曲阳定窑遗址发掘时在燕川区发现一处坩埚炼铅遗址,发掘者秦大树等将其时代定为金元时期,认为是依托定窑的高温熔炼技术而产生的冶金生产。近年来,在河北唐县^⑬、平泉^⑭、山西翼城^⑮、浑源和应县^⑯、辽宁辽阳^⑰、内蒙古乌兰察布^⑱等地陆续发现过坩埚炼铅遗物。

这些坩埚炼铅遗址具有独特的空间分布特点。尽管并非就矿冶炼,但一些坩埚炼铅遗址与瓷窑遗址共存,如河北曲阳定窑遗址、山西浑源界庄瓷窑遗址和辽宁辽阳江官屯窑遗址内均发现有坩埚炼铅活动。在瓷窑遗址进行坩埚炼铅,可依托瓷窑丰富的高岭土和煤炭资源、高温技术以及陶瓷工匠。坩埚炼铅也可能用于制作低温铅釉,如定窑除烧制白瓷外,也出产绿釉、三彩等低温铅釉;江官屯窑也烧制三彩器^⑲。此外,还有部分坩埚炼铅遗址位于城市里,如山西应县辽金时期应州城遗址和内蒙古乌兰察布的元代集宁路古城等。这也许利用了城市便利的交通情况。

由于考古工作有限,这些遗址的年代并不是非常明确,但从现有资料看,坩埚炼铅主要集中于辽金元时期,如平泉、浑源、应县、辽阳和集宁路等地的遗址;也有部分持续时间较长,如山西翼城坩埚炼铅或可晚到清代^⑳。清乾隆年间甘肃巡抚吴善达的奏章中提到甘肃灵州喜鹊岭的铅矿采用了坩埚炼铅法来试炼,而且这种传统技术一直持续到20世纪。

桐柏围山遗址地处破山银矿附近,在围山遗址曾发现过唐宋和明代的瓷片,其年代范围也类似于北方地区辽金元时期,但冶炼的起始年代和持续时间,尚需进一步的考古工作。

中国古代炼铅除了以煤炭为燃料的北方地区的坩埚炼铅技术以外,唐宋时期南方地区的江西、浙江、重庆等多地存在以木炭为燃料的竖炉炼铅技术^㉑。围山遗址正是处于南北交界地带,在围山还发现

有竖炉炼铅渣,那么竖炉炼铅和坩埚冶炼之间是何关系,也是饶有意思的一个话题。

四、结语

通过宏观观察、微观结构观察和化学成分分析,可以判定河南桐柏围山冶炼遗址系铁还原法坩埚炼铅(银)遗址;坩埚主要由掺有木炭或煤炭的高岭土类耐火原料制成;尽管其年代尚无直接考古证据,但从坩埚炼铅活动出现时间主要集中于辽金元时期来看,并结合该遗址调查发现的其他遗物,推断其年代应属于宋元时期。围山遗址地处南北方银铅冶炼技术转变的交界地带,对认识南北方银铅冶炼技术的关系有着重要意义。但关于其技术细节和年代等问题的确切认识,仍需进一步的考古工作。

注释:

a. 漆丹志:《桐柏围山城金银矿古采冶史考证》,《河南地质》1994年第3期;b. 河南省地方志编纂委员会:《河南省志·第57卷·文物志》,第161-162页,河南人民出版社,1993年。

李京华:《冶金考古》,第71-72页,文物出版社,2007年。

张鲁府、杨鹏:《破山有宝——破山银矿发现记事》,《中国矿藏大发现》,第212-216页,山东画报出版社,2011年。

a. 周文丽、刘思然、刘海峰、陈建立:《中国传统坩埚炼铅技术初探》,《自然科学史研究》2014年第2期;b. Liu, S. 2015. Gold and Silver Production in Imperial China: Technological Choices in Their Social-economic and Environmental Settings. London: University College London, pp. 235-291.

中国人民大学清史研究所、档案馆中国政治制度史教研室编:《清代的矿业》(下册),第381-383页,中华书局,1983年。

Liu, S. 2015. Gold and Silver Production in Imperial China: Technological Choices in Their Social-economic and Environmental Settings. London: University College London, pp. 289-290.

周满赓:《河南桐柏破山银矿银的赋存状态和工业利用》,《矿物岩石》1983年第2期。

a. 河南省文物局文物工作队:《巩县铁生沟》,第17-18页,文物出版社,1962年;b. 赵青云、李京华、韩汝玢、丘亮辉、柯俊:《巩县铁生沟汉代冶铁遗址再探讨》,《考古学报》1985年第2期。

林育栋、于晓兴:《郑州古荥汉代冶铁炉的耐火材

料》,《中原文物》1983年特刊。

何堂坤、林育栋、叶万松、余扶危:《洛阳坩埚附着钢及其科学研究》,《自然科学史研究》1985年第1期。

⑪《中国冶金史》组、郑州市博物馆:《荥阳楚村元代铸造遗址的试掘与研究》,《中原文物》1984年11期。

⑫北京钢铁学院《中国冶金简史》编写小组:《中国冶金简史》,第264页,科学出版社,1978年。

⑬ Martínón-Torres, M. and Rehren, Th., 2009. Post-medieval crucible production and distribution: a study of materials and materialities. *Archaeometry* 51 (1), pp. 49-74.

⑭ Xie Pengfei and Rehren Th. Scientific analysis of lead-silver smelting slag from two sites in China. In: Mei Jianjun and Rehren Th (eds), *Metallurgy and Civilisation: Eurasia and beyond*. London: Archetype, 2009, pp. 177-183.

⑮ a. 韩汝玢、柯俊:《中国科学技术史·矿冶卷》,第316-317页,科学出版社;b. 黄信、梁亮、张守义、张春长:《承德地区辽金元时期城址勘查报告》,《文物世界》2008年第5期。

⑯ 程群、李延祥、李建西、董利军、王迎泽:《山西省翼城县东南两处遗址的炉渣研究》,《中国国家博物馆馆刊》2012年第3期。

⑰ 山西省考古研究所刘岩发掘了这两处遗址,并惠寄炼铅坩埚样品。

⑱ 2017年3月陈建立等调查江官屯窑时也发现炼铅坩埚并取样。

⑲ 据北京大学的崔剑锋惠告,曾见过集宁路出土过两类坩埚,一类是熔铜化铁的坩埚,一类是炼铅坩埚。

⑳ 中国硅酸盐学会主编:《中国陶瓷史》,第234、316页,文物出版社,1982年。

㉑ 程群、李延祥、李建西、董利军、王迎泽:《山西省翼城县东南两处遗址的炉渣研究》,《中国国家博物馆馆刊》2012年第11期。

㉒ Liu, S. 2015. Gold and Silver Production in Imperial China: Technological Choices in Their Social-economic and Environmental Settings. London: University College London, pp. 317-323.