

铅渣炼铜： 清代郴桂矿厂铅铜共生矿冶炼技术

周文丽¹✉ 罗胜强² 莫林恒³ 陈建立⁴

(1. 中国科学院自然科学史研究所,北京 100190; 2. 郴州市博物馆,郴州 423000;
3. 湖南省文物考古研究所,长沙 410008; 4. 北京大学考古文博学院,北京 100871)

摘要 郴桂矿厂是清代湖南最重要的铜、铅、锌等币材原料产地。该矿厂使用一种先炼铅、再炼铜的铅铜共生矿冶炼技术,史料中称其为“铅渣炼铜”。2016年,桂阳桐木岭遗址发现了多金属冶炼遗迹、遗物,为复原郴桂矿厂铅渣炼铜技术提供了重要的实物证据。文章通过对铅渣炼铜的史料记载、桐木岭炼铅遗存以及炼铅炉渣的研究,判断郴桂矿厂采用的技术是:先用铁还原法在竖炉中炼铅,将冶炼得到的冰铜和铅分离开,最后用冰铜炼铜。该技术不同于其他铜铅共生矿冶炼技术,是铁还原法炼铅、冰铜炼铜两种技术的结合,为清代郴桂矿厂特有,在冶金史上系首次发现。这种技术产生的原因,是郴桂矿厂铜矿资源少,但又要尽可能满足宝南局铸钱对铜料的需求。

关键词 清代;郴桂矿厂;铅渣炼铜;铅铜共生矿冶炼技术

中图分类号 N092

文献标识码 A **文章编号** 1000-0224(2021)02-0135-14

古人曾冶炼过8种金属——金、银、铁、铜、铅、锡、汞、锌,除使用单一矿来冶炼某一种金属外,还会利用多金属共生矿,如铜锡、铜铅、铅银等共生矿,来进行冶炼。铜矿和铅矿常常共生,古人很早就会冶炼这种共生矿。目前发现最早的冶炼铜铅共生矿的遗址是夏家店下层文化的内蒙古赤峰塔布敖包遗址^[1],广西北流^[2]、四川西昌^[3]也发现过汉唐时期的遗址。冶炼铜铅共生矿的最早的文字记载见于明末宋应星(1587—约1666)的《天工开物》([4],325、343页)。而史料和考古发掘都证明,清代的郴桂矿厂掌握了一种特殊的铅铜共生矿冶炼技术。

清代的郴桂矿厂是对湖南南部郴州、桂阳州所有铜、铅、锌、锡矿厂的统称,位于今湖

收稿日期:2020-08-07;修回日期:2021-03-30。

作者简介:周文丽,1982年生,浙江嵊州人,博士,研究员,研究方向为冶金史,Email:zhouwenli@ihns.ac.cn。罗胜强,1979年生,河南汝阳人,副研究员,研究方向为区域考古、冶金史。莫林恒,1977年生,湖南长沙人,副研究员,研究方向为冶金考古、动物考古。陈建立,1973年生,河南虞城人,博士,教授,研究方向为冶金考古。

基金项目:国家社会科学基金项目“桂阳桐木岭矿冶遗址考古资料的整理与研究”(项目编号:18BKG026);中国科学院自然科学史研究所“十三五”规划重大突破方向项目子课题“中国古代坩埚冶炼技术研究”(项目编号:E029012301)。

南省南部的郴州区域,是清代湖南最重要的币材原料产地。关于清代郴桂矿厂,正史、政书、地方志、档案等史料多有记载^[5],尤其在湖南地方行政法规汇编《湖南省例成案》钱法部分中,集中了大量郴桂矿政的记录。^[6]在上述史料中,除了提及炼铜、铅、锌技术外,还记载了一种先炼铅、再炼铜的铅铜共生矿冶炼技术,称之为“铅渣炼铜”。2016年,湖南省文物考古研究所联合多家单位组成矿冶考古团队,调查了多处清代矿冶遗址,并发掘了一处以炼锌为主的多金属冶炼遗址——桐木岭遗址,曾荣获“2016年度全国十大考古新发现”称号。^[7-8]遗址出土的炼铅遗存为研究郴桂矿厂铅渣炼铜技术细节提供了重要的实物证据。本文结合史料记载与实物证据,试图复原清代郴桂矿厂铅渣炼铜技术。

1 史料中的铅渣炼铜

郴桂地区有丰富的铜、铁、锡、铅、银、锌等多种金属矿产资源,是我国最重要的矿冶中心之一。两汉桂阳郡设金官和铁官,唐宋时期置桂阳监铸钱、炼银。^[9]清代郴州和桂阳州产铜、铅、锌等币材原料,主要供给宝南局铸造钱币。郴桂矿产资源在康熙、雍正年间偶有开采,乾隆四年(1739)招商试采,八年(1743)起正式招商开采,矿业开发达到顶峰,至嘉庆年间逐渐衰落。([10],123-140页) 郴桂矿厂以桂阳州的矿业最为发达,“号十万矿税之利”([11],卷9:203页),最主要的矿厂包括桂阳州州城附近的马家岭、长富坪等铅锌厂,桂阳州北部的绿紫坳、石壁下等铜厂,以及郴州的多处铅锌厂。

郴桂地区铅锌矿多、铜矿少,郴桂矿厂最重视铜矿的开采。乾隆五年(1740),湖广总督班第(?—1755)在奏折中提及,桂阳州马家岭、雷坡石、石壁下等矿厂试采之时所出铜矿石分三种:“一曰净铜砂,有铜无铅;一曰夹杂铜砂,铜中有铅;一曰夹杂黑铅^①砂,铅中有铜。”([12],230页) 这是根据铜矿中铜铅的有无、多少,将其分为三种,一种是不含铅的铜矿石,一种是含铅的铜矿石,另一种是含铜的铅矿石。郴桂矿厂铜矿、铅矿往往共生,除了桂阳州的绿紫坳、石壁下等铜厂出产不含铅的铜矿石外,郴桂多数铅锌厂的铅矿石多含有铜,因此,采用一种叫“铅渣炼铜”的技术从含铜的铅矿中提炼铜。

从现有史料看,早在乾隆八年郴桂矿厂正式开采,桂阳州的矿厂即从铅渣中炼铜,每年产量约二三万斤。^[13]十年(1745)五月,湖南巡抚蒋溥(1708—1761)奏请清厘矿厂弊端,提到铅渣中还可以提炼铜铅,容易偷漏。([12],232-233页) 矿商易经世(生卒年不详)于八年至十年(1743—1745)开采马家岭矿厂,因隐漏铜斤、侵瞒税铅等罪名而被控告,其中一条罪名就是因铅渣炼铜而偷漏铜铅。([12],240-244页) 同年三月,湖广总督鄂弥达(?—1761)、湖南巡抚杨锡绂(1700—1768)就矿厂弊端问题委员调查,上奏9条章程^[14],其中4条涉及到铅渣问题,并经户部议奏([12],234-237页)。五月,地方官员调查“办理铅渣炼铜各事宜”,向杨锡绂禀报铅渣炼铜章程中存在的问题。([6],卷11:449-461页) 根据史料记载,从乾隆至嘉道年间,郴桂矿厂一直用铅渣来炼铜。

关于“铅渣炼铜”,乾隆十一年鄂弥达、杨锡绂在一份奏折中有解释:

查铅质重而铜质轻,熔炼时沉于底者为铅,浮于面者,铅内有铜,为铅渣,先行摅

① 黑铅,即金属铅。清代一般将金属铅称作“黑铅”,将金属锌称作“白铅”。

起。每毛铅百斤有渣二十余斤,又将此渣上高炉熔化,铅仍沉底,铜仍浮面,用铁钳揭起浮皮,谓之切水,即铜斤,粗质也。再加煎炼,乃为净铜。桂阳州铅渣每百斤可得净铜五六七斤不等,计铅渣内每挤铜一斤,需折耗渣二斤七八两,其余仍可煎得净铅。^[14]

从这段话可知,铅渣炼铜是将炼铅所得到的毛铅(即含有杂质的金属铅,今称粗铅)熔炼,由于铅和铜不互溶、铅密度更大^①,铅沉到底部,而浮在表面的为“铅渣”;再将铅渣熔化,其中的铅沉底,浮在表面的为“切水”;最后,将“切水”炼为净铜(图1)。依奏折所言,其法是根据铅和铜密度不同来初步分离铅和铜,进行两次熔炼就可很好地分离。然而,铅渣炼铜其实并不是两种金属的分离。

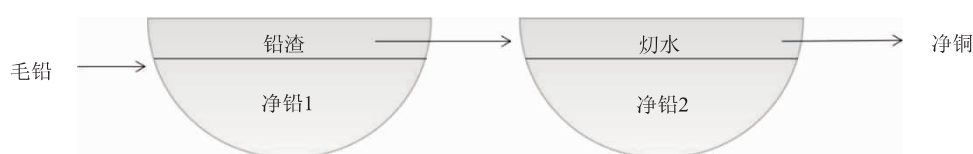


图1 “铅渣炼铜”流程示意图

“切水”“即铜斤,粗质也”,从字面意思上看,“切水”是一种含有较多杂质的金属铜。而根据《湖南省例成案》中有关炼铜的记载,“切水”应是一种金属硫化物,即冰铜。乾隆十一年,桂阳州知州汪度(生卒年不详)等试炼铜砂:

烧炼铜砂二百四十担,慎选炉户一名……盘大煅灶一座、小煅灶六座、高炉二座、煎炉一座、推炉一座,用炉匠二名、小工五名,每日将铜砂入炉灶煅。……若筹视稍有不同,煅砂即有熟与不熟,配搭铜砂入炉有过高过低,烧炉用炭有用多少,出切水有净与不净,切水入灶用炭有太过不足,以致所煅切水有或生或过。种种弊案,不胜枚举,均需多费人工炭火有关工本。([6],卷11:437-438页)

可见,试炼需要先将铜矿石在“煅灶”中“煅砂”(即焙烧硫化矿以去硫),在“高炉”中冶炼成“切水”,而“切水”还需要再焙烧,最后才能炼成铜。这说明所用的矿石为硫化铜矿石,采用“硫化矿—冰铜—铜”炼铜法,“切水”为炼铜的中间产物冰铜,即硫化亚铜、硫化亚铁的熔体($m\text{Cu}_2\text{S} \cdot n\text{FeS}$)。^[15]道光年间吴其濬(1789—1847)的《滇南矿厂图略》指出,冰铜“一冷即碎,故曰冰,亦曰宾铜”^[16],说明其遇冷易碎的特征。据李延祥考证,南宋时期冰铜称为“钗”,陈百朋(生卒年不详)《龙泉县志》解释说“钗者,粗浊即出,渐见铜体矣”,可见当时人们将冰铜当作一种粗浊的铜。([17],263页)郴桂矿厂有关史料中出现的“切水”同样是类似的粗质铜,它的本质是冰铜,而非金属铜。

综上所述,“铅渣”实际是一种包含冰铜和铅的物质。熔炼铅渣将冰铜分离出来,再用于提炼金属铜。从《湖南省例成案》中有关铅渣炼铜的详细记载来看,铅渣炼铜的实际操作是非常繁复的。首先,从铅渣中分离出冰铜有时需要熔炼两次:“至渣内提铅之法,第一次烧炼提出铅斤,即为切水;第二次将切水烧炼,再提尽铅斤,即为乌片。”([6],卷11:451页)熔炼铅渣得到的“切水”还含有铅,需再次熔炼,得到“乌片”。“乌片”即黑色

① 铅的密度为 11.34 g/cm^3 ,铜的密度为 8.96 g/cm^3 。

的片状物,应该是指黑色的冰铜。冰铜熔炼时浮在表面,揭出为片状。其次,将冰铜炼成铜需要多次烧炼“切水炼铜,约费火工七八次,需用人工柴炭甚多。”([6],卷14:264页)“以渣挤铜,须烧炼十余次,为时二十余日始能成铜。其一切炭火、人工、日食、盘脚需费实繁。”([6],卷15:379-380页)“挤炼渣铅,既需坚炭煅炼,始能成铜。”([6],卷14:251页)多条史料记载显示,冰铜炼铜还要经过多次焙烧和冶炼,逐渐提高冰铜品位,最后冶炼成毛铜,再精炼成净铜。

由于铅渣炼铜技术复杂,且能够出产铅和铜两种金属,所以政府十分重视铅渣炼铜的税收政策。乾隆十余年,政府制定了榔桂矿厂铅渣炼铜的章程,明确规定铅渣炼铜各阶段的产品和产量:

积税渣一千六百斤,炼切水二百五十斤,始出铜一百斤,耗折一百五十斤,尚获净铅一千三百五十斤。是需毛铅六千四百斤,始炼出铅渣一千六百斤,将渣再炼,得铜一百斤,仍获净铅一千三百五十斤,折耗铅渣一百五十斤。([6],卷14:231-232页)即每6400斤毛铅产1600斤铅渣,可炼出铜100斤(表1)。实际上,铅渣中可提取的铜也有多有少:

铅渣一项,高低不一。其最上之渣名曰灰盘,每年所出不过十分之二。此种渣铜气稍旺……每渣一千六百斤出铜一百零五斤,提出净铅一千三百三十七斤,铅虽不足,出铜已浮原议之数。其次之渣名曰水砂,所产之数大概十居七八,每渣一千六百斤提出净铅一千三百五十斤。其二百五十斤之渣内……实止获铜八十斤,与原议之数少铜二十斤。([6],卷11:455-456页)

铅渣中铜的含量有高低,铜含量高的为“灰盘”,每1600斤灰盘产铜105斤,但灰盘数量少;铜含量低的为“水砂”,每1600斤水砂产铜80斤,水砂占多数(表1)。从这些数据可知,榔桂矿厂每6400斤毛铅可产1600斤铅渣,可得到250—263斤切水,炼得铜80—105斤。如果不考虑冶炼中铜的损失,可以推算出切水含铜32%—40%,铅渣含铜5.0%—6.6%,毛铅含铜1.25%—1.64%。榔桂矿厂铅矿石含铅量有高有低:“沙之出铅,浓者百斤得五六十斤,淡者乃止数斤。”([11],卷20:428页)即便矿石含铅30%,由于铜含量仅0.5%左右,仍属于品位非常低的铜矿石。

表1 乾隆年间榔桂矿厂铅渣炼铜各步骤产物的量(单位:斤)

	毛铅	净铅1	铅渣	净铅2	切水	铜
章程	6400	4800	1600	1350	250	100
灰盘	6400	4800	1600	1337	263	105
水砂	6400	4800	1600	1350	250	80

由上可知,铅渣炼铜是一种铅铜共生矿冶炼技术,其完整的冶炼流程至少需要6步:第1步,冶炼含铜的铅矿石,得到毛铅;第2步,熔炼毛铅,得到铅渣和净铅;第3步,熔炼铅渣,得到切水(即冰铜)和净铅;第4步,焙烧冰铜;第5步,冶炼焙烧过的冰铜,得到毛铜;第6步,将毛铜精炼,得到净铜。在这个流程中,也可能需要将切水再次熔炼,得到更纯的冰铜,或许还需要将冰铜进行多次焙烧、冶炼,提高冰铜品位,最后才能炼成铜。目前,我们发现了这个复杂流程中第一步的证据,即炼铅遗存,为铅渣炼铜技术的存在提供

了实物证据。

2 铅渣炼铜的实物证据

2.1 炼铅遗存的发现

2016 年发掘的桐木岭遗址位于桂阳县仁义镇大坊村和浩塘镇桐木岭村交界处的丘陵地带,东距桂阳县城 12.9 千米,处于山坡南面,面积约 11 万平方米。遗址中心部分有冶炼废弃物堆积成的冶炼平台,发掘出一批以炼锌为主的多金属冶炼遗迹,如炼锌炉、焙烧炉、精炼灶、储物坑、搅拌坑、房址等,出土了一系列冶炼工具和生活用品等。冶炼平台分为一个焙烧区和两个冶炼区,其中焙烧区内发现 6 条焙烧锌矿石的焙烧台和 2 个炼锌炉,第一冶炼区内发现 2 个炼锌炉,第二冶炼区内发现 4 个炼锌炉。^[7]

在第一冶炼区西部,发现了明显不同于炼锌遗存的遗迹、遗物。发掘时,首先在第一冶炼区西部房址上发现了大量的炉渣堆积。这些炉渣不同于酥松多孔的炼锌渣,是一种灰黑色致密的炉渣,有的表面泛出铜绿色。随后发现了与这些炉渣有关的坑状遗迹 K23、K24。K23 平面大致呈圆形,口径约 0.4 米,坑深 0.34 米。坑壁不规整,坑口南北两侧有 3 块残损的石质护圈,西南侧有绿色的颗粒状碎渣。K24 平面略呈勺形,前部为圆形,直径 0.95 米,坑长 1.85 米,最大深 0.88 米。坑口沿为炉灰砌筑,较为板结,坑壁不规整。坑内堆积灰褐色沙土,坑底有数块炉渣(图 2)。K24 内出土圆形带孔木板(K24:3),直径 40.5 厘米,厚 2.5 厘米,边缘有磨痕,部分残缺。木板中部的圆孔直径约 5 厘米,有一横杠印痕贯穿圆孔,印痕长 16 厘米,宽 2 厘米(图 3)。^[7] K23 和 K24 均打破了炼锌炉 LX8 的炉床印迹。炼锌炉 LX8 与保存最完整的炼锌炉 LX1 应为同一时期,且附近留存有大量原料,推测是桐木岭炼锌作坊中最晚的炼锌炉。初步判断,K23 和 K24 晚于第一冶炼区的炼锌活动,之后综合遗址当时考古及周边家谱的调查,推测它们的年代最晚至嘉庆时期(1796—1820)。

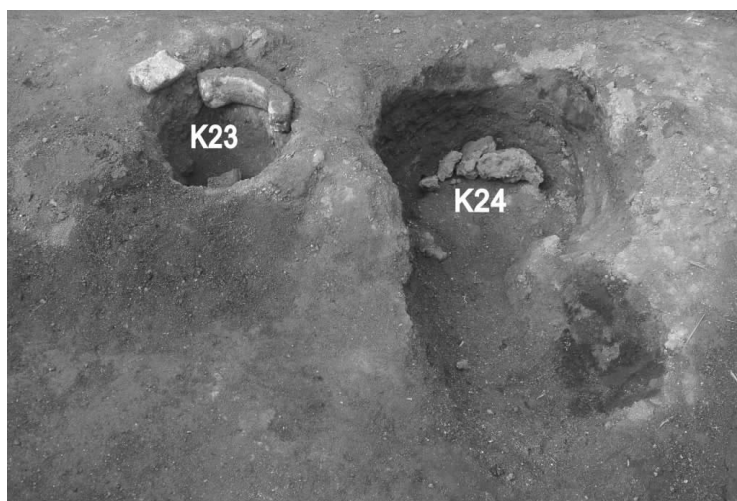


图 2 桐木岭遗址 K23 和 K24 坑状遗迹



图3 桐木岭遗址出土风箱活塞板

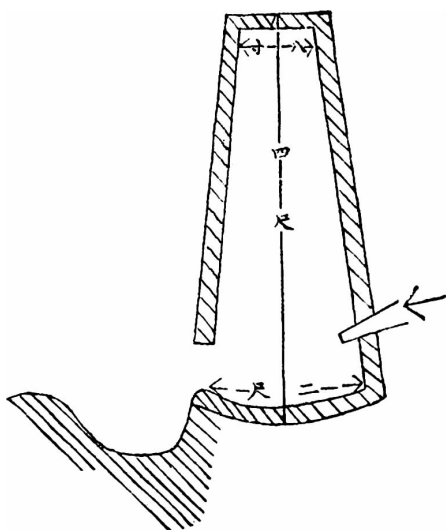


图4 1917年曹仁文章中的土法炼铅炉
(图中炼铅炉的炉口封闭,应为敞口,
用于投放炉料。采自文献[18],27页)

从对炉渣的分析(见后文)可知,这些遗存是炼铅活动遗留下的,炉渣是炼铅炉排出的炼铅渣,K23和K24可能是与炼铅炉有关的遗迹。史料明确指出清代榔桂矿厂“黑铅是高炉装炼”([6],卷16:497页),即铅是用高炉冶炼的。1917年,曹仁在《土法冶锌术》一文中记载了桂阳、常宁一带的土法炼锌和炼铅的技术,其炼铅炉为圆锥形,口径0.26米,底径0.64米,高1.28米;炉前底部设炉门,门外地面作一窝,炉渣或铅从炉门流出,就贮于此窝内;炉后设一圆孔,是用于连接风箱的鼓风口(图4)。([18],26-27页)该炼铅炉的容纳矿石量、产铅量与榔桂矿厂“每炉可装砂数石,就得铅数百斤”([6],卷16:497页)的记载基本相符。由此可见,榔桂矿厂炼铅炉应该也是类似的形制和大小,即1米多高,炉前设炉门,门外有一窝,炉后设鼓风口。桐木岭遗址的K24直径为0.75米,

与曹仁记载炼铅炉的直径(0.64米)较为接近,很可能为炼铅炉的炉底;K23直径为0.4米,有护圈残块,可能是用于排放炉渣和铅的炉前坑。

另外,炼铅炉通常需要鼓风,桐木岭遗址发现的圆形带孔木板(图3)应该是筒形风箱的活塞板,中央的孔应该曾连接有抽拉用的拉杆。筒形风箱是中国传统的双作用活塞式风箱,风压高、风量大、鼓风效率高,在宋元时期已经用于冶金鼓风,明清已较为普遍。^[19]

筒形风箱为横向放置,其出风口设在中间,与炼铅炉的鼓风口对接。

2.2 炼铅渣的分析

桐木岭遗址出土的炼铅渣,大部分是灰黑色碗状和片状的炉渣残块,有的炉渣上带有绿色锈蚀,少量为不规则形状、带绿色锈蚀的炉渣。选取 13 个炉渣样品进行显微观察和成分分析。这些炉渣从外观上大致可分为 3 类(图 5):

第 1 类炉渣为碗状,共 5 个,中间厚,周围薄,下表面外凸,粗糙带孔,上表面内凹,较为致密,如 TML04-6、TML04-7。TML04-4、TML04-5(图 5a) 和 TML04-10(图 5b) 还有一层黑色层(即冰铜层),表面和断面可见绿色锈蚀。

第 2 类炉渣为片状,共 4 个,分别是 TML04-3、TML04-11、TML04-12(图 5c)、TML04-13,厚薄较一致。其中 TML04-3 可见两层灰黑色炉渣,两层炉渣中间夹有一层黑色层。

第 3 类炉渣为不规则形状,共 4 个。TML04-2、TML04-8 和 TML04-9 为不规则块状,存在绿色锈蚀。而 TML04-1 似一矛头,上表面为灰黑色炉渣,下表面有木炭碎屑和绿色锈蚀(图 5d)。

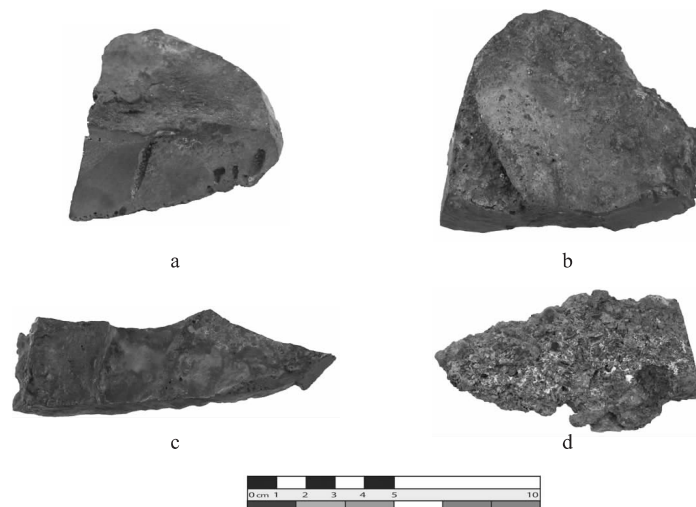


图 5 桐木岭遗址炼铅渣

(a 碗状渣 TML04-5; b 碗状渣 TML04-10; c 片状渣 TML04-12; d 不规则形状渣 TML04-1)

炉渣的分析在中国科学院自然科学史研究所中国科技史综合实验室进行,采用的方法为:用沈阳科晶 SYJH-180 手动切割机从样品上切下小块样品,用环氧树脂镶嵌,用丹麦 Struers LaboPol-1/LaboForce-3 自动磨抛机进行多道磨抛。磨抛好的样品用德国 Leica DM6000M 金相显微镜进行观察并拍照。随后,对样品进行扫描电子显微镜及能谱分析(SEM-EDS),所用电镜为捷克 Tescan Vega3 扫描电子显微镜及德国 Bruker XFlash 6160 能谱仪。样品喷碳处理后,在高真空下,做形貌观察和成分分析,所用加速电压 20 kV,工作距离 15 毫米。在 100 倍下,对炉渣层和冰铜层分别做 3 处面扫描,所得的平均成分作为其整体成分。对炉渣层中的冰铜和铅颗粒、冰铜层中的铅颗粒等物相做尽可能大的面扫描,判断其物相组成。

分析结果显示,桐木岭遗址的炼铅渣基体呈玻璃态,含有大量长条状的铁橄榄石

(Fe_2SiO_4)、少量四边形的尖晶石(FeAl_2O_4)。炉渣基体的化学成分较为一致(表2),大部分样品含26%—36%的 FeO 、22%—30%的 SiO_2 、7%—10%的 Al_2O_3 、6%—10%的 CaO 、2%—4%的 K_2O 等。另外,炉渣中含有较高的 ZnO (多为11%—14%)、2%—3%的 PbO 、2%—4%的 SO_3 ,以及低于1%的 Cu_2O 等。

表2 桐木岭遗址炼铅渣的基体成分(wt%)

样品编号	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	FeO	Cu_2O	ZnO	PbO
TML04-1	1.9	0.4	8.5	26.5	3.3	2.7	8.5	2.1	2.5	26.1	0.7	14.2	2.6
TML04-2	1.3	—	8.7	25.5	2.4	2.6	8.5	1.7	1.8	33.0	0.4	11.3	2.9
TML04-3	1.5	0.2	8.6	26.9	2.8	2.4	5.8	1.5	1.6	32.4	0.6	13.5	2.2
TML04-5	2.1	—	6.6	21.8	3.5	3.4	9.7	0.8	2.6	29.4	0.5	16.5	3.3
TML04-6	1.3	0.1	9.3	28.6	3.9	2.7	7.9	2.5	2.5	26.1	0.4	12.7	1.9
TML04-7	1.6	—	6.6	22.6	2.6	3.3	7.4	1.3	2.0	36.1	0.3	12.6	3.5
TML04-10	1.3	0.1	9.4	25.0	3.1	2.7	8.6	2.0	1.8	31.1	0.1	12.4	2.3
TML04-11	0.4	0.1	13.6	29.8	7.3	1.5	2.9	5.1	3.7	30.1	0.2	4.3	1.0
TML04-12	1.1	—	8.1	27.3	3.2	3.6	9.6	4.3	3.3	24.5	0.6	11.7	2.8
TML04-13	1.9	0.3	8.5	25.1	3.3	2.2	6.0	1.4	1.4	33.1	0.3	14.1	2.3

炉渣中夹杂有较多的冰铜和铅颗粒。冰铜为含铁、铜、铅和锌的硫化物,形状不规则,成分变化较大, Fe 含量多则32%、少则4%, Cu 含量多则34%、少则14%, Pb 含量多则51%、少则12%, Zn 含量多则7%、少则25%(表3)。冰铜中存在 Fe-Zn-S (或 Fe-S)、 Cu-Fe-S 以及 PbS-(Fe-Cu-S) 交织相(图6a)。铅颗粒的大小通常为几十微米到一二百微米,最大为1毫米,周围常有一圈冰铜。铅颗粒含79%—92%的 Pb ,另含有少量 O 、 Sb 和 S 。3个样品(TML04-6、TML04-10、TML04-11)的铅颗粒含有一定的 Ag ,最高含3.7%(表4)。

有的样品还存在炉渣和冰铜分层现象,即炉渣和冰铜单独为一层,如TML04-1(图6b)、TML04-2、TML04-3、TML04-5、TML04-10;有的样品则全部为冰铜,如TML01-8、TML04-9。冰铜层与炉渣中的冰铜相一样,是含铁、铜、铅和锌的硫化物(表3)。有的冰铜层中还存在着较多的铅颗粒(图6c),以及硫酸铅。另外,在样品TML04-1、TML04-8、TML04-9中还发现了木炭残留物(图6d),表明冶炼所用的燃料为木炭。

还需补充说明的是,在桐木岭遗址K23前面还发现了一些碎渣,呈黑色或绿色,分析发现它们中存在着炉渣相和冰铜相。这些碎渣应该是将炼铅渣进行破碎后的遗存,很可能是为了分离出冰铜。

表3 桐木岭遗址炼铅渣中冰铜的成分(wt%)

样品编号	O	Si	S	Fe	Cu	Zn	Pb
TML04-1 冰铜层	5.9	—	30.0	20.5	17.5	20.8	5.5
TML04-2 冰铜层	6.7	0.9	26.0	37.6	17.8	2.2	8.7
TML04-2 炉渣层中的冰铜	4.9	—	26.4	32.1	18.6	7.6	11.5

续表 3

样品编号	O	Si	S	Fe	Cu	Zn	Pb
TML04-3 冰铜层	3.7	—	25.0	15.7	33.8	8.6	13.0
TML04-3 炉渣层中的冰铜	3.3	—	23.8	11.1	31.0	9.7	21.1
TML04-5 冰铜层	7.1	—	24.0	20.0	24.0	11.6	13.6
TML04-6 炉渣层中的冰铜	3.3	—	25.2	8.7	13.9	24.5	24.4
TML04-7 炉渣层中的冰铜	3.5	—	18.9	4.4	16.1	6.5	50.6
TML04-8 冰铜层	7.1	—	28.0	38.5	15.3	4.2	6.8
TML04-9 冰铜层	6.4	0.4	28.4	39.7	14.7	5.7	4.6
TML04-10 冰铜层	5.7	—	27.0	32.5	20.8	7.4	6.7

表 4 桐木岭遗址炼铅渣中铅颗粒的成分 (wt%)

样品编号	最大径	O	S	Fe	Cu	As	Ag	Sb	Pb
TML04-1	1 mm	8.7	1.8	—	—	—	—	1.5	88.1
TML04-2	150 μm	4.6	0.7	0.4	—	—	—	2.4	91.8
TML04-3	100 μm	7.7	2.4	—	—	—	—	1.1	89.0
TML04-5	250 μm	8.7	2.1	1.3	0.3	0.6	—	3.1	84.1
TML04-6	100 μm	3.1	2.2	—	—	—	1.0	2.3	91.3
TML04-7	150 μm	4.1	1.6	0.6	—	—	—	3.0	90.7
TML04-8	50 μm	11.0	3.2	0.2	—	—	—	—	85.5
TML04-9	100 μm	14.0	3.2	1.6	—	—	—	1.9	78.9
TML04-10	1 mm	10.0	2.4	0.8	0.3	—	1.7	3.2	81.4
TML04-11	50 μm	9.4	2.6	2.9	—	—	3.7	0.9	80.5
TML04-12	50 μm	3.3	2.2	0.8	—	—	—	3.7	90.0
TML04-13	50 μm	5.7	2.0	—	0.5	—	—	3.1	88.7

2.3 炼铅技术

中国古代炼铅,所用矿石主要是硫化铅,即方铅矿(PbS),存在三种炼铅方法[17],316页):(1)直接熔炼法,在较为低矮的敞炉中,通过焙烧使部分硫化铅氧化,氧化铅与硫化铅直接反应生成金属铅;(2)烧结-还原熔炼法,先在焙烧炉中将硫化铅脱硫,再在竖炉中将焙烧过的矿石还原成金属铅;(3)铁还原沉淀熔炼法(下文简称“铁还原法”),在竖炉或坩埚中直接用金属铁还原硫化铅成金属铅。近年来,在我国北方的河北、河南、辽宁等地发现了一批辽金宋元时期的坩埚炼铅遗址。经研究发现,这些遗址均采用铁还原法^[20-22]。另外,在南方多省发现了一批唐宋以来的竖炉炼铅遗址,其中也有使用铁还原法的,如江西上高蒙山遗址^[23]。

前文已讨论,桐木岭遗址炼铅是在竖炉中冶炼的,其采用的炼铅法可能是烧结-还原熔炼法或铁还原法。从对炉渣的分析来看,应该是使用了铁还原法。首先,从炉渣的SO₃和PbO的含量高低可以判断炼铅技术的类型。刘思然等通过比较中外多处炼铅遗址的

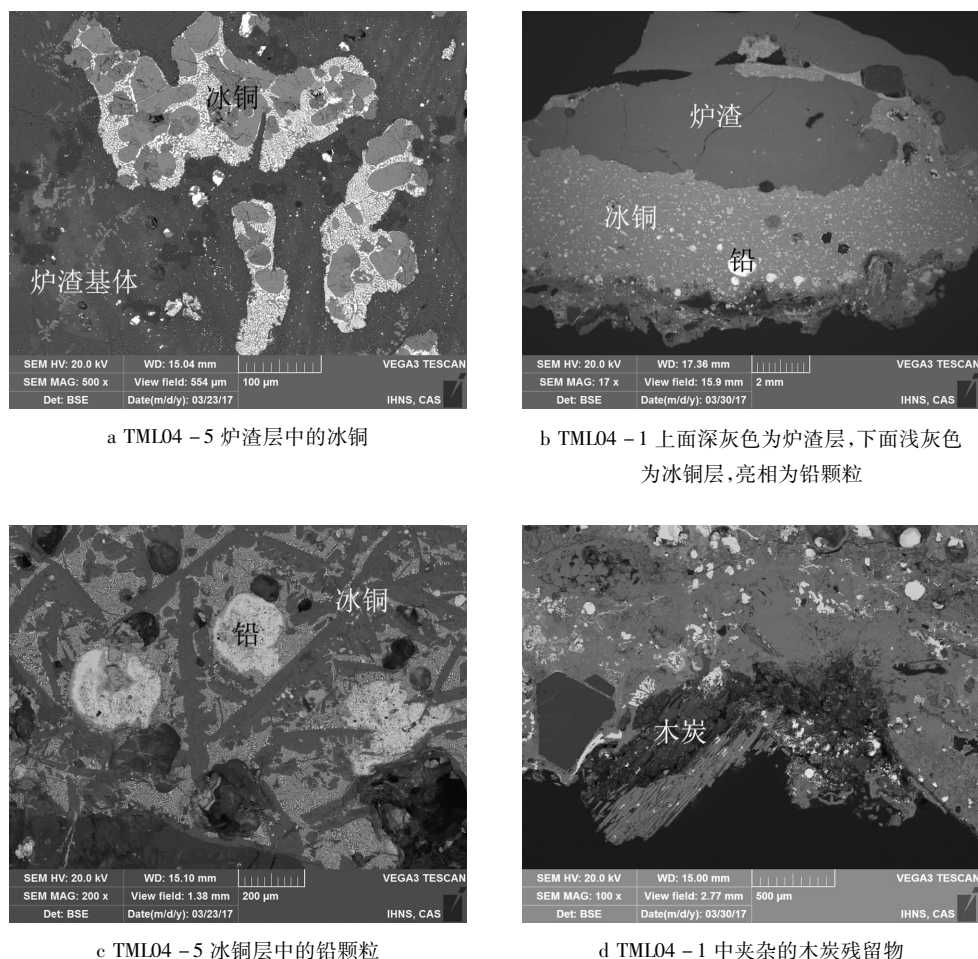


图6 桐木岭遗址炼铅渣的扫描电镜背散射电子像

炉渣成分,发现烧结-还原熔炼法由于冶炼前矿石经过焙烧脱硫,冶炼产生的炉渣 SO_3 含量较低 ($<1.5\%$),还原过程中较强的还原气氛,使得炉渣中的 PbO 含量降低, PbO 含量波动较大(总体低于 25%);铁还原法由于矿石未经过焙烧,冶炼产生的炉渣含有较高的 SO_3 ($>2\%$),而 PbO 含量很低 ($<6\%$)^[23]。桐木岭遗址炼铅渣含有 $2\%—7\%$ 的 SO_3 及 $1\%—4\%$ 的 PbO ,并有较高的 FeO 含量 ($26\%—33\%$),可判断其采用了铁还原法。其次,炼铅渣存在较多的冰铜颗粒,有的还存在冰铜层,可见炼铅竖炉除排出了炼铅渣,还排出了冰铜。炼铅产生了较多冰铜,说明所用的硫化铅矿石没有脱硫或仅少量脱硫,即没有焙烧或焙烧得不充分,才会导致炉渣中存在较多冰铜以及冰铜的单独排出。史料明确记载榔桂矿厂炼铜和炼锌需要“煨砂”([6],卷 11:438,卷 16:497 页),但未提及炼铅需要“煨砂”,可为佐证。

桐木岭遗址炼铅所用的矿石为方铅矿 (PbS),从炉渣和冰铜的成分来看,矿石中还含有较高的锌、铜等,即伴生有较多闪锌矿 (ZnS)、黄铜矿 (CuFeS_2) 等。在铁还原法炼铅过程中,由于相比于铅,铁与硫有更好的亲和性,金属铁能将硫化铅的铅还原出来(反应过

程为: $\text{PbS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Pb}$)。然而,铜比铁更容易和硫结合,铁无法将铜的硫化物中的铜置换出来,铜会以硫化物的形式进入冰铜中,因此该遗址炼铅渣中的冰铜有较高的铜含量(14%—34%),最高达34%,与史料记载的坩水的铜含量(32%—40%)相近。如此高的铜含量的冰铜是很好的炼铜原料。

桐木岭遗址炼铅渣中存在较多铜含量高的冰铜,说明炼铅过程中产生了大量此类冰铜,一部分进入了炼铅渣,应该还有部分冰铜进入了冶炼产生的粗铅。遗址上未发现粗铅产品,但可以推测粗铅中存在冰铜,可以熔炼分离出冰铜,用于炼铜。K23前碎渣的存在,说明炼铅渣曾被破碎,可能是为了分离出其中的冰铜和铅。桐木岭遗址发现冶炼含铜硫化铅矿石留下的遗存,未见后续铅渣炼铜的遗存。乾隆年间,桂阳州炼铅多在州城附近,所炼得的粗铅运到州城的官局熔炼成净铅,产生的铅渣会进一步处理成坩水,一般运往州北木炭资源丰富的野鹿滩去炼铜([6],卷14:251页)。可见,一般炼铅作坊不存在后续步骤产生的遗存。桐木岭遗址炼铅渣中存在的冰铜可以间接印证史料中郴桂矿厂存在铅渣炼铜活动。

3 独特的铅铜共生矿冶炼技术

清代郴桂矿厂铅渣炼铜法是一种独特的铅铜共生矿冶炼技术,与一些史料记载和其他地区的考古发现均不同。

中国古代铜铅共生矿冶炼的记载最早见于明末宋应星《天工开物》。该书《五金》卷指出:有一种铜矿“与铅共体者,其煎炼炉法,旁通高低二孔,铅质先化,从上孔流出,铜质后化,从下孔流出”(图7)。([4],325 页) 另有一种铅矿“出铜矿中,入洪炉炼化,铅先出,铜后随,曰铜山铅,此铅贵州为盛”。([4],343 页) 这两段话表明,铜矿和铅矿常常共生,将铜铅共生矿在高炉中冶炼,铅先流出,铜后流出。但是,“铅质先化,从上孔流出,铜质后化,从下孔流出”的说法与插图中所绘的出铅口低于出铜口不符。实际上铅的密度大于铜,确应如图所示铅从下孔流出、铜从上孔流出。《天工开物》有关铜铅共生矿冶炼技术的描述比较简略,未指出矿石的种类,以及冶炼前是否需要焙烧矿石。从冶炼先出铅、后出铜的描述来看,使用的应该是氧化矿或焙烧过的硫化矿。冶炼氧化矿或焙烧过的硫化矿,由于铅易还原且熔点较低,先从炉子流出,而铜难还原、熔点较高,后从炉子流出。

目前我国已发现多处使用铜铅共生矿冶炼技术的冶炼遗址。内蒙古赤峰塔布敖包遗址为夏家店上层文化的冶炼遗址,主要用从林西大井铜矿开采的共生矿石直接冶炼铜锡砷三元合金。该遗址还发现了两件铜铅硫化、氧化共生矿石和一件铜铅合金残块,李延祥等认为塔布敖包遗址曾使用过铜铅共生矿石直接冶炼铜铅合金并铸造青铜。^[1]湖北阳新大路铺遗址的两个炉渣中发现铅、纯铜、白冰铜共存,推测是铜铅共生矿冶炼的遗物,冶炼过程中可能先排出易还原、密度较大、熔点较低金属铅,后排出纯铜。^[24]广西北流铜石岭汉唐冶炼遗址发现铜铅冶炼渣,炉渣存在铜铅合金颗粒,未发现冰铜,说明冶炼的是铜铅共生氧化矿,产物是铜铅合金,并使用凝析法将铜、铅分离。^[2]四川西昌东坪汉代冶炼遗址发现了铜铅冶炼渣,炉渣中存在铜铅合金颗粒和冰铜,说明其使用铜铅共生硫化矿石,经不完全焙烧后冶炼出铜铅合金,并可能采用凝析法分离铜、铅。^[3]上述遗址的铜铅

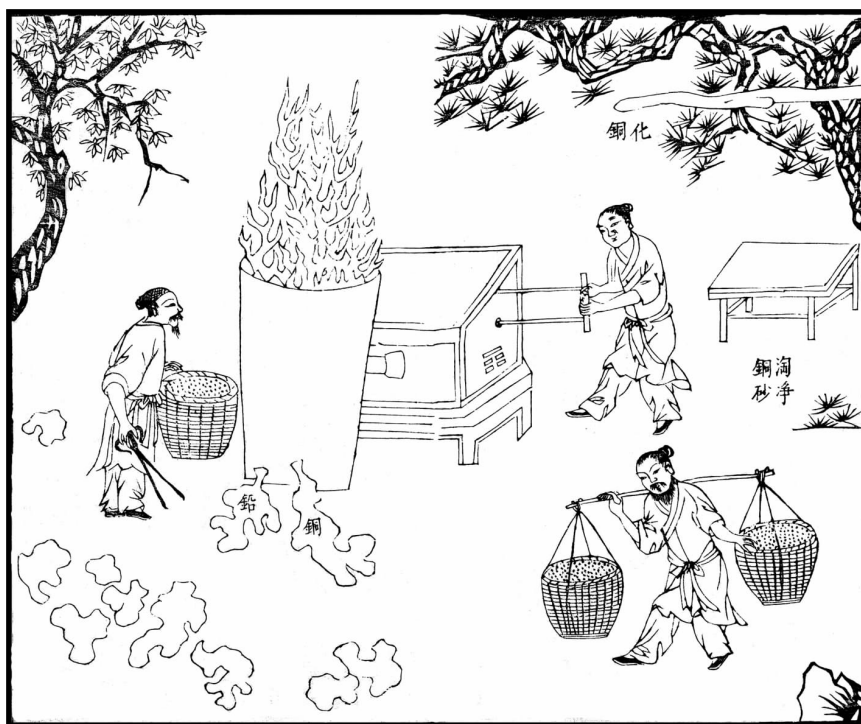


图7 《天工开物》化铜图 [4],328页)

共生矿冶炼方法,采用的多是氧化矿或焙烧过的硫化矿,在高炉中冶炼,反应得到的是铜和铅的合金,可以进一步分离铜和铅。

清代郴桂矿厂使用的是硫化矿,在冶炼前未经焙烧,用铁还原法在高炉中冶炼,反应得到的是铅和冰铜,可以通过熔炼将冰铜分离出来,再将冰铜焙烧、冶炼,最后炼成铜。这种技术是郴桂矿厂所独有的铅铜共生矿冶炼技术,是铁还原法炼铅技术与冰铜炼铜技术的结合,在冶金史上系首次发现。这种复杂的铅铜共生矿冶炼技术步骤繁多,需要多次熔炼,才能将铅矿中的铜提取出来。

清代郴桂矿厂选择这样的技术,可能与当地铜矿资源少但对铜需求大有关。清代郴桂矿厂铅锌矿多、铜矿少,铜矿开采较难。清代湖南是仅次于云南省的全国鼓铸第二大省,铜是宝南局铸钱所需币材原料中比例最大的金属。乾隆年间宝南局铸钱所需铜量为每年10—39万斤,最高时为78万斤。([10],191页) 作为湖南最主要的铜产地,郴桂矿厂尤其重视铜矿的采冶。桂阳州绿紫坳、石壁下矿厂是郴桂最大的两个铜厂,所产的“砂铜”,在乾隆二十六年至三十六年间(1761—1771)出产最旺,年产量最高达50万斤,是宝南局铜料的主要产地([10],117页)。郴桂多处矿厂利用铅渣炼铜技术从铅铜共生矿中提取铜,所产铜称为“渣铜”,但是产量较小。查阅中国第一历史档案馆有关档案,郴桂矿厂渣铜产量从乾隆十余年的2—3万斤^[25],减少到乾隆末年4000余斤^[26],至嘉庆末年只有2000余斤^[27]。渣铜虽然产量远远低于砂铜,但也是郴桂矿厂重要的铜料来源之一,受到政府严苛的抽税和管理。

4 结 语

通过对史料记载的梳理、炼铅遗存的复原以及对炼铅渣的分析,本文复原了清代郴桂矿厂采用的铅渣炼铜技术,表明它是一种先炼铅、再炼铜的铅铜共生矿冶炼技术。不同于其他铜铅共生矿冶炼技术,它是铁还原法炼铅、冰铜炼铜两种技术的结合,是清代郴桂矿厂特有的技术。这种技术产生的原因,是由于郴桂矿厂铜矿资源少,但又需要尽可能满足宝南局铸钱对铜料的需求。

中国至少在唐宋时期已经利用铜含量 3%—6% 的硫化铜矿石来炼铜,如江苏南京九华山唐代炼铜遗址使用含铜 6% 的硫化铜矿石^[28],南宋《龙泉县志》记载利用含铜 3.3% 的硫化铜矿石([17],263 页)。清代郴桂矿厂通过铅渣炼铜技术,即先炼铅,再分离出冰铜,最后将冰铜炼成铜,可以利用含铜量不到 1% 的铅矿石来炼铜。这种技术系冶金史上的首次发现,体现了古人最大程度利用矿石中多种金属的智慧。对铅渣炼铜技术的研究仍需更多田野考古和科技检测工作,期待直接实物证据的发现。

致 谢 感谢评审专家、主编的修改意见。感谢北京科技大学刘思然博士在论文写作和修改期间的讨论和建议。

参 考 文 献

- [1] 李延祥,董利军,陈建立. 塔布敖包冶铜遗址再探[C]//边疆考古研究:第12辑.北京:科学出版社,2012:389-395.
- [2] 李永春,黄全胜,李延祥. 广西北流铜石岭遗址冶炼技术分析[J]. 有色金属,2010,62(2):116-122.
- [3] 严弼宸,刘思然,李延祥,等. 四川西昌东坪遗址炉渣分析与冶炼技术研究[J]. 中国文物科学研究,2018(2):66-75.
- [4] 宋应星. 天工开物[M]. 魏毅,点校.长沙:湖南科学技术出版社,2019.
- [5] 周文丽,雷昌仁. 湖南桂阳冶金史资料汇编[M].长沙:湖南人民出版社,2019.
- [6] 湖南省例成案·户律钱法[M]//杨一凡. 清代成案选编:甲编第46-48册.北京:社会科学文献出版社,2014.
- [7] 湖南省考古文物研究所,北京大学考古文博学院,中国科学院自然科学史研究所,等. 湖南桂阳县桐木岭矿冶遗址发掘简报[J]. 考古,2018(6):51-69.
- [8] 周文丽,罗胜强,莫林恒,等. 从蒸馏罐看湖南桂阳桐木岭遗址炼锌技术[J]. 南方文物,2018(3):165-173.
- [9] 罗胜强. 湖南郴州古代矿业文化探析[C]//湖南省博物馆馆刊:第9辑.长沙:岳麓书社,2012:583-591.
- [10] 林荣琴. 清代湖南的矿业:分布·变迁·地方社会[M].北京:商务印书馆,2014.
- [11] 汪敦瀚,王闳运. [同治]桂阳直隶州志[M]//中国地方志集成·湖南府县志辑:第32册.南京:江苏古籍出版社,2002.
- [12] 中国人民大学清史研究所,中国人民大学档案系中国政治制度史教研室. 清代的矿业[M].北京:中华书局,1983.
- [13] 陈宏谋,范咸,欧阳正煊. [乾隆]湖南通志:卷41[M]//四库全书存目丛书:史部第216-219册.济南:齐鲁书社,1996:683-689.
- [14] 杨锡绂. 四知堂文集:卷7[M]//四库未收书辑刊:第9辑第24册.北京:北京出版社,1995:192-199.
- [15] 李延祥,洪彦若. 炉渣分析揭示古代炼铜技术[J]. 文物保护与考古科学,1995,7(1):28-34.
- [16] 吴其濬.《滇南矿厂图略》校注[M].杨黔云,总主编.马晓粉,校注.成都:西南交通大学出版社,2017:28.

- [17] 韩汝玢, 柯俊. 中国科学技术史·矿冶卷[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [18] 曹仁. 土法冶锌术[J]. 矿业杂志, 1917, 1(2): 93-97.
- [19] 黄兴, 潜伟. 世界古代鼓风机比较研究[J]. 自然科学史研究, 2013, 32(1): 84-111.
- [20] 周文丽, 刘思然, 刘海峰, 等. 中国传统坩埚炼铅技术初探[J]. 自然科学史研究, 2014, 33(2): 201-215.
- [21] 周文丽, 刘思然, 陈建立. 河南桐柏围山遗址坩埚炼铅技术初步研究[J]. 南方文物, 2017(2): 131-140.
- [22] SIRAN L, THILO Rh, DASHU Q, et al. Coal-fuelled Crucible Lead-silver Smelting in 12th-13th Century China: A Technological Innovation in the Age of Deforestation[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2019, 104: 75-84.
- [23] 刘思然, 陈建立, 徐长青, 等. 江西上高蒙山遗址古代银铅冶炼技术研究[J]. 江汉考古, 2018(1): 103-113.
- [24] 李延祥, 李建西. 阳新大路铺遗址炉渣初步研究[C]//湖北省文物考古研究所, 湖北省黄石市博物馆, 湖北省阳新县博物馆. 阳新大路铺: 下册. 北京: 文物出版社, 2013: 859.
- [25] 范时绶. 题报桂阳各属矿厂乾隆十四年分采获砂铜抽收课银数目事[A]//中国第一历史档案馆. 内阁全宗. 乾隆十八年十二月二十日. 北京: 中国第一历史档案馆, 02-01-04-14755-005.
- [26] 蒋晟. 题为桂阳州属绿紫坳等厂乾隆六十年炼获净铜抽取课税斤数请销事[A]//中国第一历史档案馆. 内阁全宗. 嘉庆三年七月初三日. 北京: 中国第一历史档案馆, 02-01-04-18163-015.
- [27] 李尧栋. 题报湖南省嘉庆二十二年份桂阳州绿紫坳等处铜矿炼获及抽收课税铜数目事[A]//中国第一历史档案馆. 内阁全宗. 嘉庆二十五年九月初十日. 北京: 中国第一历史档案馆, 02-01-04-20001-018.
- [28] 李延祥, 韩汝玢, 柯俊. 九华山唐代炼铜炉渣研究[J]. 自然科学史研究, 1996, 15(3): 285-294.

Smelting Copper with Lead Slag: The Smelting Technology of Lead-Copper Ores from the Chengui Mine in the Qing Dynasty

ZHOU Wenli¹, LUO Shengqiang², MO Lingheng³, CHEN Jianli⁴

(1. Institute for the History of Natural Sciences, CAS, Beijing 100190, China;

2. Chenzhou Museum, Chenzhou 423000, China; 3. Hunan Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Changsha 410008, China; 4. School of Archaeology and Museology,

Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract The Chengui Mine (郴桂矿厂) was the most important source of copper, lead, zinc and other mint materials in Hunan (湖南) during the Qing Dynasty. A lead-copper smelting technology was used at the mine that involved first smelting lead and then copper, which is called *smelting copper with lead slag* in historical records. In 2016, smelting remains were excavated at the Tongmuling (桐木岭) site in Guiyang (桂阳), which provided important physical evidence for the reconstruction of the technology used at the Chengui Mine. Based on historical records, lead smelting remains at Tongmuling, and analysis of lead smelting slag, it is found that the Chengui Mine used the iron reduction method to smelt lead in a shaft furnace, then separated the matte and lead, and finally smelted copper from the matte. This complicated technology, different from other copper-lead smelting technologies, is a combination of the iron reduction method for lead smelting and copper smelting with matte. It is a technology unique to the Chengui Mine in the Qing Dynasty, and this is its first discovery in the history of metallurgy. The emergence of this technology resulted from the fact that copper resources at the Chengui Mine were scarce, but needed to meet the demand for copper for minting.

Keywords Qing Dynasty; Chengui Mine (郴桂矿厂); smelting copper with lead slag; lead-copper smelting technology