

中国古代冶金用坩埚的发现和硏究

周文丽¹ 刘思然² 陈建立³

(1. 中国科学院自然科学史研究所,北京 100190; 2. 北京科技大学冶金与材料史研究所,北京 100083;
3. 北京大学考古文博学院,北京 100081)

摘要 坩埚是古代冶金活动中的重要工具,国内对坩埚的研究处于起步阶段。文章梳理了与坩埚有关的文献史料,发现东汉炼丹家最早使用坩埚,宋以后多用于金银冶炼,也有称为“罐”和“筒”的坩埚用于熔铜、炼锌、炼铅、炼铁等。另外,通过对考古资料的总结,发现坩埚可以分为两大类:铸造用坩埚用于熔铜、化铁,可分为三小类;冶炼用坩埚用于炼铁、炼锌和炼铅。最后介绍坩埚研究的常用方法,阐述通过分析坩埚和坩埚渣所能解决的冶金技术、生产效率、生产组织方式等方面的问题。

关键词 坩埚 铸造 冶炼

中图分类号 N092:TF-092

文献标识码 A **文章编号** 1000-0224(2016)03-0358-13

坩埚(crucible)是一种可移动的耐高温的容器,用于金属、玻璃、颜料的生产。坩埚是古代冶金活动中的重要工具,多为陶质,可以进行多种金属的物理和化学反应,不仅用于熔炼、浇注金属,还用于蒸馏法炼锌、矿炼黄铜、炼铁(钢)、炼金术等^[1-2]。

西方学者对坩埚的认识和研究较早。1976年泰利柯特(R. F. Tylecote)就讨论过坩埚的类型学及坩埚渣(坩埚内冶金残留物)的特征^[3],19页,之后又总结了其形制和材质的发展情况^[4]。20世纪80年代,弗里斯通(I. C. Freestone)和泰特(M. S. Tite)等采用偏光显微镜、扫描电镜、X射线荧光和复烧实验等科技手段研究坩埚的原料选择、生产方式和使用性能^[5-7],奠定了坩埚研究的基础。随后涌现了一批研究案例,最重要的是任天洛(Th. Rehren)和马科斯(M. Martín-Torres)等对中亚和印度的炼钢坩埚、欧洲矿炼黄铜坩埚和炼金银坩埚的研究。他们还总结了坩埚在不同金属生产中的应用^[1],坩埚的技术特征与功能的关系^[2],以及坩埚的科技分析方法^[8]。这表明西方坩埚研究的理论和方法已趋于成熟。

国内对坩埚的认识和研究还处于起步阶段。最早在殷墟、郑州二里岗等先秦铸铜遗

收稿日期:2015-10-05; 修回日期:2016-06-20

作者简介:周文丽,1982年生,浙江嵊州人,博士,副研究员,研究方向为冶金考古;刘思然,1987年生,北京人,博士,讲师,研究方向为冶金考古;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:国家自然科学基金青年科学基金项目《中国古代坩埚炼铅技术初步研究》(项目编号: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》(项目编号:Y621011003)

址发现了少量坩埚,其他冶金遗址也常有发现,但是数量较少,多为残片。近年来考古发现了一批坩埚冶炼遗址,出土了大量冶炼金属铁、锌和铅的坩埚。然而,国内学者对坩埚的科技分析工作开展较少,如何堂坤等对河南洛阳吉利西汉坩埚^[9]、北京钢铁学院对河南荥阳楚村元代坩埚^[10]及杨小刚等对重庆彭水徐家坝商周坩埚^[11]的分析。近年来,陈建立、刘思然、周文丽等借鉴西方坩埚研究的思路对重庆明清炼锌蒸馏罐^[12,13]、河南殷墟孝民屯熔铜坩埚^[14]、河北曲阳燕川和河南桐柏围山炼铅坩埚^[15,16]做了系统的科技分析,为国内的坩埚研究开创了新局面。

本文将梳理中国古代冶金用坩埚的文献记载和考古发现,探讨坩埚的概念、用途和种类等问题,并总结坩埚研究的常用方法,通过列举个案研究说明对坩埚和坩埚渣的分析能解决冶金技术、生产效率、生产组织方式等方面的问题,阐释坩埚的研究在冶金考古和冶金史中发挥的重要作用。

1 与坩埚有关的文献史料

与坩埚有关的记载,最早见于炼丹术的文献。陈国符在《中国外丹黄白法考》中将道教外丹词语“甘锅”、“甘锅子”、“甘坩子”、“甘窝”、“窝子”、“锅子”、“锅”、“瓜锅”并列,认为“锅坩同音假借,锅当作坩。坩窝应同韵,窝坩叠韵假借,窝应作坩。……瓜甘双声,瓜双声假借,瓜锅即甘锅”,即这些词均指坩埚,主要用于将丹药高温煨成汁或灰^[17]。明正统《道藏》中最大的丹经《皇帝九鼎神丹经诀》卷9收录东汉末年著名炼丹家狐刚子所撰《山金矿图录》,专述金银矿的冶炼,其中《出水金矿法》记载了将淘金所得的沙金中的金粒与砂石分离,并进一步使金与银分离“用甘土作锅,火熏使干。用松木炭置锅炉中。即下金矿锅中。即排囊火炊之。”这句话表明炼金所用的“锅”由“甘土”制成。“甘土”又叫“坩土”、“甘子土”、“坩子土”等,是一种以高岭土为主的高铝质耐火粘土,为北方地区常用的制瓷原料,使用这种粘土制成的坩埚有较好的耐火性能。可见“甘(坩)锅(坩)”之名即由此而来。

后世的文献中的坩埚多用于炼金银。宋代官修韵书与字书《集韵》和《类篇》:“甘坩,液金器。”宋《重修玉篇》及清《康熙字典》:“甘坩,所以烹炼金银。”南宋陈元靓《事林广记·锻炼奇术》、元末或明初《墨娥小录》卷6、明宋应星《天工开物·五金·黄金》分别记载了在坩埚里用矾硝盐、硫和硼砂分离金银的方法。明李时珍《本草纲目·土部》也认为“甘锅,销金银锅”,还提及其制作方法“吴人收瓷器屑,碓舂为末,筛澄取粉,呼为滓粉,用胶水和剂作锅,以销金银者。”瓷器屑也属于高铝质耐火材料。

至明清时期,坩埚还被称为“罐”或“泥(瓦)罐”、“砂/沙罐”、“土罐”等,用于熔铜、炼锌、炼铅等。《天工开物·冶铸·钱》描述了铸钱熔铜坩埚的原料和尺寸“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。罐长八寸,口径二寸五分。一罐约载铜、铅十斤,铜先入化,然后投铅,洪炉扇合,倾入模内(图1)。”《天工开物·五金·铜》记载了用坩埚生产黄铜的两种方法,即金属铜和炉甘石($ZnCO_3$)反应的矿炼黄铜法,及金属铜和锌直接合金化的方法“凡红铜升黄色为锤锻用

者,用自风煤炭百斤,灼于炉内。以泥瓦罐载铜十斤,继入炉甘石六斤,坐于炉内,自然熔化。后人因炉甘石烟洪飞损,改用倭铅。每红铜六斤,入倭铅四斤,先后入罐熔化。冷定取出,即成黄铜,唯人打造。”“铜”条后附“倭铅”条记载了坩埚炼锌法“每炉甘石十斤装载入一泥罐内,封裹泥固,以渐研干,勿使见火拆裂。然后逐层用煤炭饼垫盛,其底铺薪,发火煨红。罐内炉甘石熔化成团,冷定毁罐取出,每十耗去其二,即倭铅也。”清吴其濬《滇南矿厂图略·下卷·金锡铅铁厂第三》也描述了坩埚炼锌法“有白铅,俗称倭铅,炼铅以瓦罐,炉为四墙,矿煤相和,入于罐,注其中,排炉内,仍用煤围之,以鞴鼓风,每二罐,或四罐,称为一乔。为炉大小,视乔多寡。”清乾隆年间甘肃巡抚吴善达的奏章中提到坩埚炼铅法“今开采喜雀岭铅觔,经靖远县试煎一炉,装矿砂四百五十斤,共煎获净铅二百二十五斤……每炉用装矿砂罐一百个……每矿砂一斤加用分铅生铁六两八钱五分……每矿砂一斤加烧炼石炭一斤八两……”^[18]

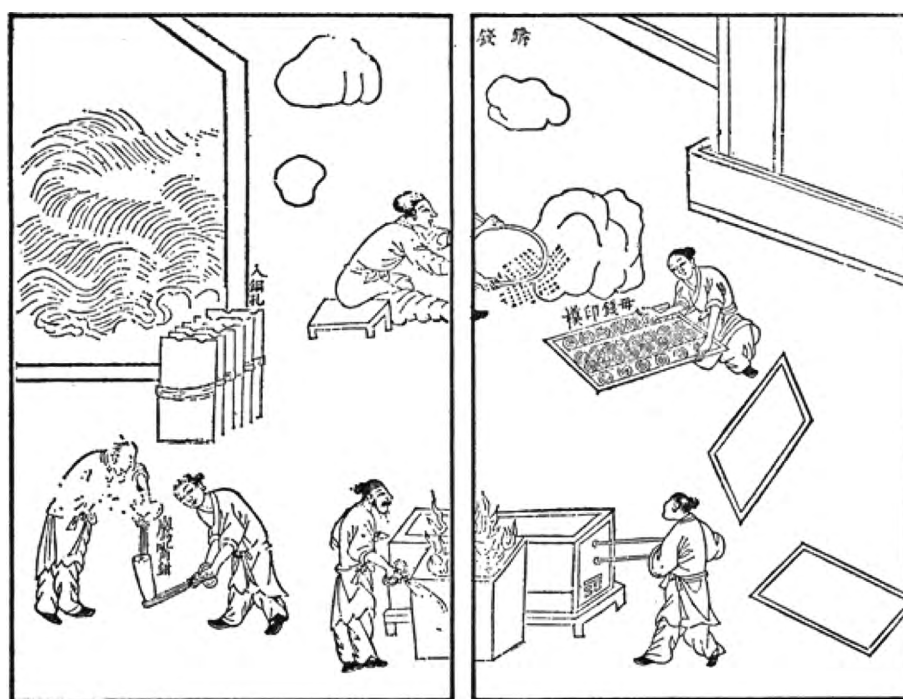


图1 《天工开物》铸钱图:坩埚为筒形,用于熔铜和浇注

有的坩埚被称为“筒”,因为其为筒形,如清乾隆《博山县志》记载坩埚炼铁法“康熙二年,孙文定公召山右人至此,乃得熔铸之法。凿山取石,其精良者为驩石,次为硬石。击而碎之,和以煤,盛以筒,置方罐中,周以礁火。初犹未为铁也。复击之碎之,易其筒与罐,加大火。每石一石得铁二斗,为生铁。”

从上述文献史料来看,中国古代冶金用坩埚的称谓多样,坩和埚可分别称作“甘”和“锅/窝”。东汉炼丹家最早使用坩埚,宋以后坩埚多用于金银冶炼,明清时期又被称为“罐”,用于熔铜、炼锌、炼铅等,也有炼铁坩埚称为“筒”。文献史料中的坩埚都是外加热的,即坩埚置于炉子中,以木炭或煤炭为燃料;这些外加热的坩埚可能用高铝质耐火粘土制作。

2 中国古代冶金用坩埚的考古发现

文献史料中涉及坩埚的形制、材质、制作方法及使用性能等方面的记载较少,因此考古发现的坩埚对研究古代冶金用坩埚提供了重要的实物证据。从目前收集的资料看,坩埚多出土于冶铸遗址,出土地有河南、陕西、山西、山东、江苏、重庆、黑龙江、内蒙古、新疆等,时代从商周、汉莽时期,到唐、宋、辽、金、元,直到明清时期。它们主要有两种用途,一种是在铸铜、铸铁遗址作为熔铜化铁的器具,或浇注用的浇包,另一种在冶炼遗址作为炼铁、炼锌或炼铅的坩埚。

2.1 铸造用坩埚

从坩埚的形制来看,铸造遗址中出土的坩埚主要有三类。

第一类铸造用坩埚敞口、较浅、厚壁、带流口,如河南偃师二里头“瓢形器”、重庆彭水徐家坝商周“船形杯”等(图2)。二里头瓢形器长约25厘米,背部糊草拌泥,内表面均为灰色烧结层覆盖并粘满铜渣。李京华和梁宏刚认为它是小型熔炉,既可熔铜,又可作为浇包^[19 20],廉海萍等则认为是浇勺^[21]。徐家坝船形杯残长7.5厘米,内部有青灰色残留物,还附有铜块,杨小刚等分析判断它是用于熔铜的^[11]。这类敞口、带流口的熔铜器具在西方青铜时代也常有发现,泰利柯特总结的西方坩埚分类中的J型即为船形坩埚,如土耳其特洛伊四期遗址(约前2000)([3] 24页)和英国Breiddin遗址(前1005~前110)^[22]的坩埚(图2)就与二里头瓢形器、徐家坝船形杯十分相似。另外,埃及底比斯新王朝时期(约前1500)的Rekhir墓的壁画上,有古埃及人用带流口的敞口坩埚熔铜和浇注的画面(图3)([3] 19页)。由此可见,这类坩埚应该既可作为内加热的熔铜坩埚,又可作浇包,设置流口便于浇注。殷墟也出土了一些熔铜坩埚残片,从其弧度推测其敞口、较浅,很有可能是这类坩埚^[14]。

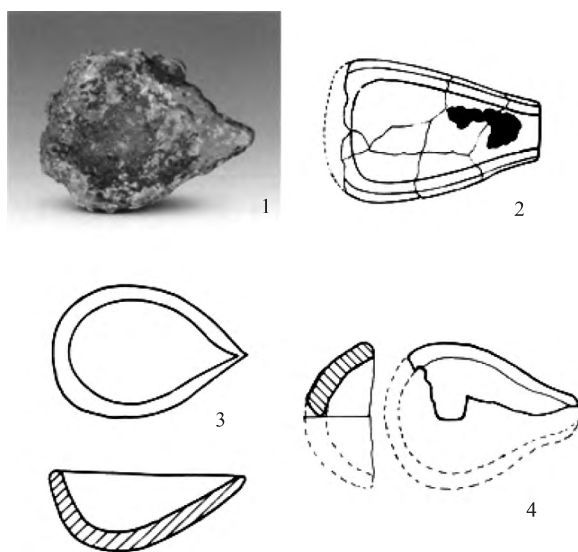


图2 第一类铸造用坩埚:1. 二里头瓢形器 [21]图版1) 2. 徐家坝船形杯 [11] 26页); 3. 土耳其特洛伊坩埚 [3] 24页) 4. 英国Breiddin坩埚 [22] 96页)



图3 埃及底比斯 Rekhmiré 墓的壁画 [3],19 页)

第二类铸造用坩埚通常利用日用陶器来制作的,多在内外表面涂泥,比第一类坩埚略深,出土于河南郑州二里岗、洛阳北窑等遗址(图4)。郑州二里岗商代陶大口尊坩埚是将灰色泥质陶大口尊的口部打掉,在腹部与底部外面涂上草拌泥,内壁多粘附铜渣和木炭;而陶缸坩埚是利用厚胎粗砂质陶缸制作的,有的在外壁涂抹草拌泥,内壁多粘结铜渣^[23]。洛阳北窑的坩埚是将圆底陶瓮的口部打掉,内外壁涂上一层细泥,用草拌泥做成外侈的粗厚的唇缘^[24]。李京华认为上述陶大口尊、陶缸、陶瓮及二里头瓢形器等都为熔炉,因为它们都是内加热的,而外加热的才叫坩埚^[25],中国古代文献中也确实只记载了外加热的坩埚。不过,西方学者定义坩埚为可移动、较小的冶金用具,既有外加热的,也有内加热的,而不可移动的、较大的冶金用具则叫炉子,都为内加热的^[1]。国内的考古学家们一般把附有冶金残留物的陶质残片称为坩埚,并不考虑加热方式,故本文把内加热的、可移动的冶金用具也称为坩埚。

此外,湖北盘龙城也出土了较多大口陶缸,徐劲松等通过模拟实验判断部分陶缸可用于熔铜、浇注^[26],但是陶缸上未发现烧炼痕迹,且形体较大,无法确定是否用于熔铜。河南新郑监狱春秋铸钱遗址出土较多陶罐和陶瓮残片,罐内外粘有红烧土,有的还有铜汁烧烤的痕迹,发掘者命名为浇包^[27]。河南南阳瓦房庄汉代铸铁遗址出土3个圆底陶罐,罐外敷3~4厘米厚的草拌泥,其中1个陶罐内还有铁渣^[28]。陕西户县兆伦汉代铸钱遗址的坩埚多为夹砂红陶,少量为灰陶,平底或圆底,表面未涂泥^[29]。这类坩埚是内加热,还是外加热,是用于熔铜化铁,还是用作浇包,有待对坩埚作细致的观察和科技分析后再作判定。

第三类铸造用坩埚不是日用陶器,多为筒形,平底或圆底,壁较薄,出土于江苏扬州唐城、山西长治、河南荥阳楚村、内蒙古集宁路等遗址(图5)。扬州唐城熔铸坩埚,较完整的5件,多为夹砂粗陶和泥质陶,同出的有铜矿石、煤渣、铜锈等,较小的为杯状,类似户县兆伦坩埚,较大为圆筒形^[30]。长治炉坊巷遗址出土了上千个坩埚,多为筒形,大小不一,有的坩埚内部还有铜液残留^[31]。荥阳楚村元代铸造遗址出土22个直筒形坩埚,内外壁都有熔融痕迹,并粘有煤块、铁渣或铜渣^[10]。集宁路元代遗址的坩埚为圆筒形,内壁残留有铜渣^[32]。这类筒形坩埚像《天工开物》中铸钱用的熔铜坩埚(图1),应该是外加热的,可置于熔炉内熔铜化铁,并用于浇注。2011年山西云冈石窟窟顶辽金铸铁遗址发现了大量坩埚残片,刘培峰推测为置于化铁炉里化铁的坩埚([33],101页)。

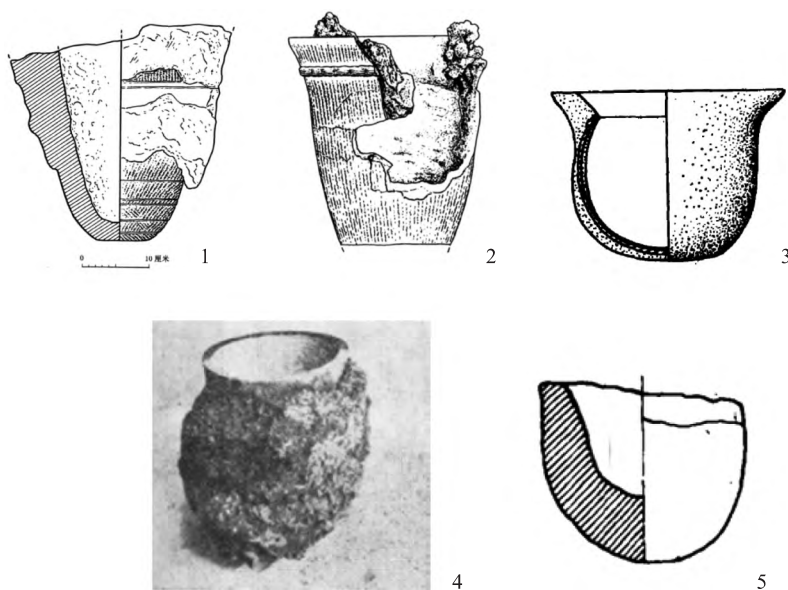


图4 第二类铸造用坩埚: 1. 郑州商城陶大口尊 [23], 339 页) 2. 郑州商城陶缸 [23], 350 页) , 3. 洛阳北窑陶甗 [24], 61 页) 4. 南阳陶罐 [28], 59 页) 5. 卢县兆伦坩埚 [29], 25 页)

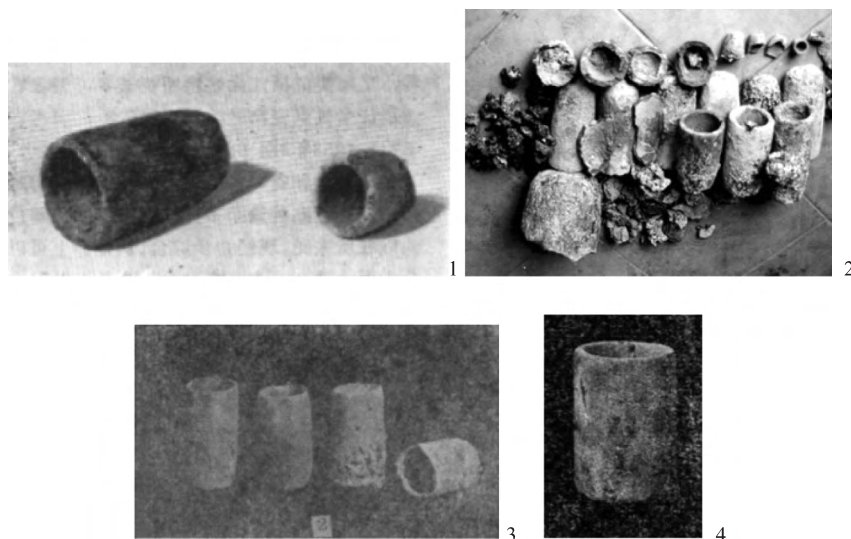


图5 第三类铸造用坩埚: 1. 扬州唐城坩埚(左为圆筒形,右为杯形) ([30], 24 页) 2. 长冶坩埚 ([31], 34 页) , 3. 荥阳楚村坩埚 [10], 图版 4) 4. 集宁路坩埚 [32], 55 页)

2.2 冶炼用坩埚

河南临汝煤山^[34]、山西榆次源涡^[35]和曲沃东白冢^[36]等龙山文化遗址曾发现坩埚残片,发掘者判断是炼铜的,有待验证。

汉代及汉以前,中国有可能掌握了坩埚炼铁(钢)技术,但是证据不是很充分。在洛阳东周王城一座东周晚期的陶窑内出土未使用过的筒状坩埚,在陶窑操作坑和附近灰坑内发现使用过的坩埚残片及鼓风口、炉壁、铁渣,发掘者推测该陶窑烧造的是炼铁用的坩



图6 洛阳吉利坩埚 [38], 23 页

坩^[37],但这只是猜测,也不排除用于化铁的可能性。河南洛阳吉利东汉墓出土 11 个直筒形坩^[38](图 6),内外壁均烧流,外表面粘有煤块、熔渣等,内表面粘有铁渣,其中一个坩埚内壁附着的一块金属,何堂坤等鉴定为铸态过共析钢,怀疑是坩埚炼钢技术的产物^[9]。潜伟在《镇铁新考》中提到北京清河、内蒙古呼和浩特、新疆库车和民丰等多处汉代遗址出土有炼铁坩埚,但没有经过严格的考古发掘和科学分析^[39]。

目前已明确的坩埚冶炼技术时代较晚,主要用于炼铁、炼锌和炼铅,其技术一直留存到 20 世

纪。这三种技术是中国传统的坩埚冶炼技术,都是将多个坩埚置于煤炭为主要燃料的长方形炼炉中进行冶炼。炉壁多由砖块砌就,炉宽和高在 1 米左右、长度不一,可容纳几十个至上百个坩埚;炉底布置方式多样,通常在炉壁下部留有多处通风孔;炼炉所用的燃料多为煤炭,也有用焦炭的,可利用自然风力冶炼,也有人工鼓风。

坩埚炼铁技术在近代流行于山西、河南、山东、辽宁等省,尤以山西省太行山地区最盛。清康熙《颜山杂记》是最早记载坩埚炼铁的文献^[40]。西方地质学家和矿冶学家很早就关注这种技术,1882 年李希霍芬(F. von Richthofen)所著《中国》(China)介绍了山西晋城坩埚冶炼的情况,之后宿克莱(W. H. Shockley)、丁格兰(F. R. Tenggren)、李约瑟(J. Needham)等都有报道^[41-43]。20 世纪 50 年代以来,国内学者范百胜^[44]、韩汝玢和柯俊^[42]等对山西晋城和阳城的传统坩埚炼铁做过详细调查。近年来,刘培峰对山西传统坩埚炼铁做了综合性研究,通过田野调查、文献总结、访谈、实验分析等研究方法,将太行山地区坩埚炼铁的技术类型分为“一步法”和“两步法”,确定两种类型的分布特征及探讨成因,并梳理坩埚炼铁的历史和源流^[33]。遗憾的是,他未对考察的遗址进行断代,也未分析古代的炼铁坩埚和炉渣,因此复原古代坩埚炼铁技术还需进一步的工作。

金属锌由于其挥发性,需要用坩埚进行蒸馏才能冶炼出来,炼锌用的坩埚又叫“蒸馏罐”。最早有关炼锌的记载见于《天工开物》。由于缺乏实物及考古资料,科技史界从 20 世纪 20 年代起依据古代历史文献、黄铜文物的检测分析和传统工艺调查来认识中国古代炼锌技术^[45]。20 世纪八九十年代胡文龙、韩汝玢^[46]、许笠^[47]、梅建军^[48]、周卫荣和克拉多克(P. T. Craddock)^[49]等对云贵地区传统炼锌技术作过调查。至 2002 年起,重庆丰都、石柱、忠县、酉阳等地发现了多处明清炼锌遗址,出土了大量炼锌蒸馏罐^[50-52]。作者首次通过冶炼遗物的分析,详细复原了丰都和石柱明清炼锌技术,发现蒸馏罐由罐、冷凝器、兜和盖组成,氧化锌矿石和木炭、煤炭等还原剂高温下在罐中反应,产生的锌蒸气通过兜的一侧气道上升至低温冷凝区冷凝,收集在兜内;明代蒸馏罐为鼓腹平底罐,而清代蒸馏罐为细长圆锥状(图 7)^[53, 12, 13]。近年来,在广西罗城和环江^[54-56]、云南巧家^[57]、湖南桂阳^[58]等多地发现了明清炼锌蒸馏罐,有待更多的研究。

坩埚炼铅技术是利用金属铁从硫化铅矿将铅还原出来,最早的记载见于乾隆年间甘

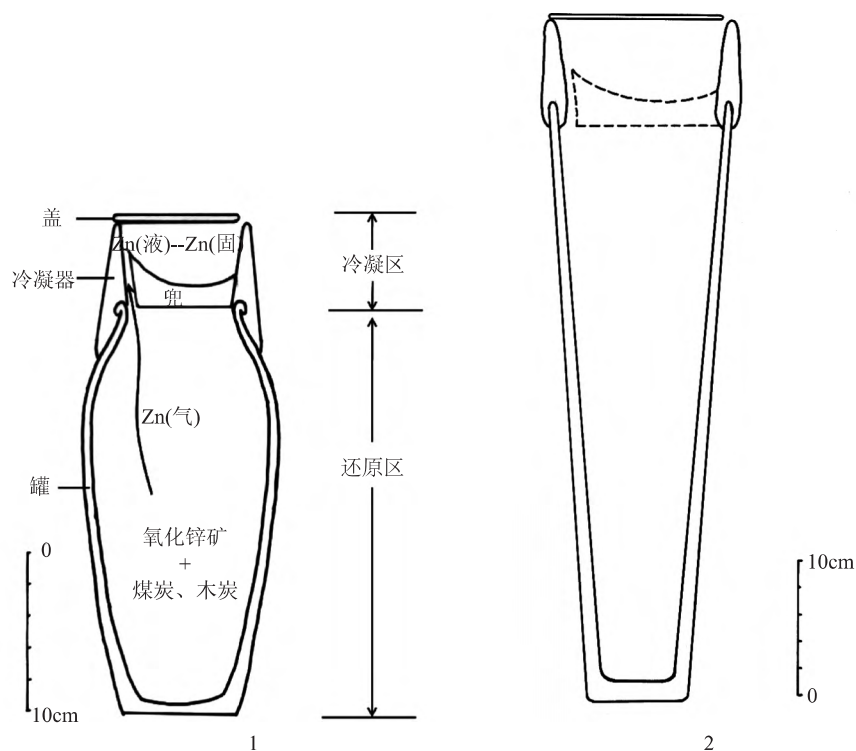


图7 炼锌蒸馏罐: 1. 丰都明代蒸馏罐及内部反应示意图 2. 石柱清代蒸馏罐

肃巡抚吴善达的奏章。1958 年大炼钢铁期间各地的冶金资料及 20 世纪六七十年代的冶金学教材中,有对传统坩埚炼铅的详细记载^[15]。近些年来,北方地区发现了一批多为辽金元时期的坩埚炼铅遗址,如河北平泉南铅沟^[59]、唐县^[60]、曲阳燕川^[61]、河南桐柏围山^[62]等,出土了大量内部充满炉渣的管状坩埚残段(图 8)和坩埚残底,与传统坩埚炼铅的记载相符。陈建立、刘思然、周文丽调查了曲阳燕川和桐柏围山遗址并分析了冶炼遗物,复原了古代坩埚炼铅技术^[15],下一步将对更多遗址进行调查和研究。

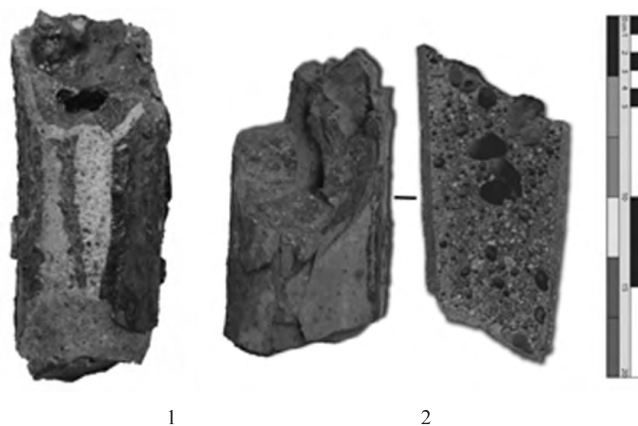


图8 炼铅坩埚: 1. 曲阳燕川坩埚; 2. 桐柏围山坩埚

3 坩埚的研究

研究坩埚的第一步是对坩埚进行详细的宏观观察,如坩埚的形制、大小、壁厚、材质、受热情况、冶金残留物等,来初步判断坩埚的用途和使用方法。从上文可知,考古发现的中国古代冶金用坩埚主要分铸造用和冶炼用坩埚,从早期到晚期有一定的变化规律。早期的坩埚(如第一类铸造用坩埚)较浅、敞口,内侧烧结严重并有炉渣,而外侧受热程度较低,可见是内加热的,坩埚的材质看上去不是很致密耐火,壁较厚,有的掺入植物纤维,有较好的隔热性能,即坩埚内侧受热烧结时,外侧还能保持较低的温度。而晚期的坩埚(如第三类铸造用坩埚和大部分冶炼用坩埚)通常为较深、开口较小的容器,内外烧结程度一致,表明是外加热的,坩埚的材质较为致密、耐火,壁较薄,有较好的导热性能,以便于热量从外面传到里面。中国古代冶金用坩埚随着时间变化的情况与西方坩埚的变化一致([2] 53页)。

除了宏观观察,采用科技手段对坩埚作进一步的研究也是非常必要的,以充分发掘肉眼所观察不到的信息。首先,通过对坩埚渣的分析,可以判断坩埚里处理的是哪种金属或合金,以及具体的冶金反应过程。最常用的方法是切取坩埚横截面,采用金相显微镜和扫描电子显微镜及能谱仪对附着渣作显微观察和化学成分分析,通过鉴定渣中各种残留物相或新生晶体,获取有关矿石种类及品位、合金原料、还原剂和燃料、反应温度、氧化还原气氛等信息。

首先需要鉴别坩埚渣是熔炼渣还是冶炼渣。早在20世纪六七十年代泰利柯特就总结出熔铜渣中非铁金属元素和燃料灰的含量较高,含铁量较低;而炼铜渣量大,以铁硅酸盐为主,含铁量高,非铁金属元素含量低([3] 19页)。先秦铸铜遗址出土了一些典型的熔铜渣,根据渣中是否含锡、铅和砷等合金元素可以大致推断所熔化的合金种类,如二里头熔炼的合金较为多样,有纯铜、砷铜、砷锡铜、砷锡铅铜、锡铜、铅铜、铅锡铜等^[63],而殷墟孝民屯主要熔炼铅铜和铅锡铜合金^[14],这与各自遗址出土青铜器的合金种类是基本符合的。另外,青铜生产并非只是简单的将铜、锡和铅等金属合金化,也可能采用共同冶炼法(铜矿与其他金属矿直接冶炼)、矿炼法(金属铜和其他金属矿冶炼)和重熔法(青铜废料重熔),有的还会对粗铜进行精炼,这些不同的冶金反应都会在炉渣中留下线索^[64]。

作者对重庆丰都和石柱明清炼锌渣的分析,发现丰都明代炼锌遗址所用的矿石是含铁氧化物的菱锌矿(Zn_2CO_3),这种氧化矿可以不经焙烧,直接进行冶炼,有较高的反应效率;石柱清代炼锌遗址所用的矿石品位较差、含有较多杂质,如闪锌矿(ZnS)和重晶石($BaSO_4$)中的硫会与锌生成硫化锌,残留在炉渣中,而所含铅和铜的氧化矿、铁氧化物杂质消耗更多还原剂,从而降低生产效率。而且,石柱炼锌渣中残留木炭或煤炭的比例较丰都小,说明石柱炼锌所用的还原剂相对较少,冶炼温度可能较低,导致其反应效率较低^[12, 13]。炉渣的分析有时还需结合实验室模拟,才能更好的判断所用的冶金方法。例如,刘思然通过炉渣分析判断曲阳燕川坩埚炼铅采用的是铁还原法,并通过电炉模拟实验复原了这一过程,证明该法即使在炉渣未完全熔融的情况下也可将金属铅很好地还原并分离出来^[16]。

此外,坩埚的设计影响了冶金活动的生产效率甚至成败,研究坩埚的材质、原料、工艺、性能等可以在一定程度上考察古人对冶金技术的掌握程度,探讨冶金活动的生产组织方式。作者对殷墟孝民屯坩埚的分析发现,它们有较高的 SiO_2 、较低的 Al_2O_3 含量(表 1),存在较多粉砂和孔隙,偶见植物纤维,因此比较耐高温、有较好的隔热性和抗热震性^[14]。孝民屯坩埚的材质与同出陶器的高粘土含量不同,而与炉壁和陶范的材质相似,应该是以黄土为原料、对其进行“洗土去泥”以提高粉砂含量制作而成^[65]。这一现象表明坩埚、炉壁、陶范等很可能不是一般陶工生产的,而是根据熔铜和铸造过程的特殊要求,对制陶粘土进行“改性”后制作而成的,体现了坩埚、炉壁和陶范的生产在殷墟可能是一项专业化的手工业。

表 1 中国古代坩埚的化学成分(wt%)

坩埚成分	数量	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	FeO	C
殷墟孝民屯	5	2.1	1.4	11.6	72.8	2.5	4.5	0.6	3.8	
洛阳吉利	1	0.3		37.3	43.6	0.6			Fe_2O_3 3.5	13.7
荥阳楚村	1		0.6	30.3	56.2		0.8		TFe 3.7	5.4
曲阳燕川	14		0.5	27.6	64.8	1.7	1.0	1.4	2.8	
桐柏围山	12	0.3	0.8	25.2	63.0	2.0	1.5	1.4	4.4	
丰都庙背后	6	0.3	0.7	21.4	69.0	2.7	0.2	1.0	4.6	
石柱大风门	6		0.5	33.6	46.7	2.9	0.6	3.8	10.6	

晚期外加热坩埚通常有较高的 Al_2O_3 、较低的 SiO_2 含量(表 1), Al_2O_3 含量在 25% 以上的坩埚的原料可能是高岭土类耐火粘土,即“甘土”,有很高的耐火度。洛阳吉利炼钢坩埚、荥阳楚村熔铜化铁坩埚、部分曲阳燕川和桐柏围山炼铅坩埚还掺有煤炭或木炭,这与《天工开物》中铸钱熔铜坩埚中加入炭灰的记载是符合的。煤炭或木炭的加入应该与加入石墨类似,可以提高其耐火度、化学稳定性、强度、韧性、抗热震性和导热性^[66]。掺有煤炭的高铝质坩埚是中国乃至世界陶瓷史上罕见的一种陶瓷材料,有待对其原料、性能和发展情况作深入研究。这类坩埚的制作要求较高,除了原料特殊外,在使用前可能还要进行预烧,尤其是炼锌和炼铅会消耗大量坩埚,需要专业工匠和窑炉进行专业化生产,可能不是在冶炼遗址中制作的;而炼锌蒸馏罐上部的冷凝器和兜是在普通的粘土中加入煤炭灰,使用前未经焙烧,只需耐受几百摄氏度的温度,应该是在炼锌作坊里直接加在蒸馏罐上的^[12]。

4 结 语

本文通过梳理中国古代冶金用坩埚的历史记载和考古发现,发现文献史料中的坩埚最早用于炼丹,其后用于金银分离、熔铜、矿炼黄铜、炼锌、炼铅、炼铁等,但是考古出土的坩埚主要有熔铜化铁和炼铁、炼锌、炼铅坩埚,尚未发现炼丹、炼金银、矿炼黄铜等的坩埚。西方发现大量分离金银、灰吹法炼银、矿炼黄铜、坩埚炼钢的坩埚,并已有较多研究案例^[1 2],对西方坩埚的了解将有助于更好地促进国内坩埚的发现和研究所。

本文还总结了坩埚科技分析的方法和意义,并列举了近年来国内的案例研究。建议在做有损分析前,在考古现场或库房用便携式 X 射线荧光光谱仪直接对坩埚渣进行定性分析,快速检测出主要金属元素,初步判断坩埚的用途。扫描电镜是研究坩埚和坩埚渣的最好方法,还可以结合模拟实验,更好地复原具体的冶金反应过程。另外,建议对坩埚开展系统研究,可以借鉴陶瓷科技分析方法研究坩埚的材质和性能,以期厘清中国古代冶金用坩埚的生产和使用的发展情况。

希望本文能抛砖引玉,引起考古学家和冶金考古学家对坩埚的重视,促进对坩埚的认识和研究。

参 考 文 献

- 1 Rehren Th. Crucibles as reaction vessels in ancient metallurgy [C]// Craddock P T, Lang J. *Mining and Metal Production Through the Ages*. London: British Museum Press, 2003. 207 ~ 215.
- 2 Rehren Th, Bayley J. Towards a functional and typological classification of crucibles [C]// La Niece S, Hook D, Craddock P T. *Metals and Mines: Studies in Archaeometallurgy*. London: Archetype, 2007. 46 ~ 55.
- 3 Tylecote R F. *A History of Metallurgy* [M]. London: The Metals Society, 1976.
- 4 Tylecote R F. Metallurgical crucibles and crucible slags [C]// Olin J S, Franklin A D. *Archaeological Ceramics*. Washington D C: Smithsonian Institution Press, 1982. 231 ~ 243.
- 5 Freestone I C, Tite M S. Refractories from the ancient and preindustrial world [C]// Kingery W D. *High-technology Ceramics: Past, Present and Future. The Nature of Innovation and Change in Ceramic Technology*. Westerville (OH): The American Ceramic Society, 1986. 35 ~ 63.
- 6 Tite M S, Freestone I C, Meeks N D, etc. Examination of refractory ceramics from metal production and metalworking sites [C]// Phillips P. *The Archaeologist and the Laboratory*. London: Council for British Archaeology, 1985. 50 ~ 55.
- 7 Freestone I C. Refractory materials and their procurement [C]// Hauptmann A. *Proceedings of the International Symposium Old World Archaeometallurgy*. Bochum: Selbstverlag des Deutschen Bergbau-Museums, 1987. 155 ~ 162.
- 8 Martínón-Torres M, Rehren Th. Technical ceramics [C]// Roberts B W, Thornton C P. *Archaeometallurgy in Global Perspective: Methods and Syntheses*. New York: Springer, 2014. 107 ~ 131.
- 9 何堂坤, 林育炼, 叶万松, 等. 洛阳坩埚附着钢的初步研究[J]. 自然科学史研究, 1985 (1): 59 ~ 63.
- 10 《中国冶金史》编写组, 郑州市博物馆. 荥阳楚村元代铸造遗址的试掘与研究[J]. 中原文物, 1984 (11): 60 ~ 69.
- 11 杨小刚, 邹后曦, 赵丛苍, 等. 重庆彭水徐家坝遗址出土商周时期的船形杯功能研究[J]. 文物保护与考古科学, 2012 (1): 26 ~ 31.
- 12 Zhou W, Martínón-Torres M, Chen J, etc. Distilling zinc for the Ming Dynasty: the technology of large scale zinc production in Fengdu, southwest China [J]. *Journal of Archaeological Science*. 2012, 39(4): 908 ~ 921.
- 13 Zhou W, Martínón-Torres M, Chen J, etc. Not so efficient, but still distilled: the technology of Qing Dynasty zinc production at Dafengmen, Chongqing, southwest China [J]. *Journal of Archaeological Science*. 2014, 43(3): 278 ~ 288.
- 14 周文丽, 刘煜, 岳占伟. 安阳殷墟孝民屯出土两类熔铜器具的科学研究[J]. 南方文物, 2015 (1): 48 ~ 57.
- 15 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 (2): 201 ~ 215.
- 16 Liu S. *Gold and Silver Production in Imperial China: Technological Choices in Their Social-economic and Environmental Settings* [D]. London: University College London, 2015.
- 17 陈国符. 中国外丹黄白法考[M]. 上海: 上海古籍出版社, 1997. 186.
- 18 中国人民大学清史研究所档案系中国政治制度史教研室. 清代的矿业 [M]. 下册. 北京: 中华书局, 1983. 382 ~ 383.
- 19 李京华. 《偃师二里头》有关夏代铸铜遗物与铸铜技术的探讨——兼谈报告存在的几点问题[J]. 中原文物, 2004,

- (3): 29 ~ 36.
- 20 梁宏刚. 二里头遗址出土铜器的制作技术研究[D]. 北京: 北京科技大学 2004.
- 21 廉海萍, 谭德睿, 郑光. 二里头遗址铸铜技术研究[J]. 考古学报 2011 (4): 561 ~ 575.
- 22 Tylecote R F. *The Prehistory of Metallurgy in the British Isles* [M]. London: The Institute of Metals 1986. 96.
- 23 河南省文物考古研究所. 郑州商城 1953 ~ 1985 年考古发掘报告[M]. 北京: 文物出版社 2001.
- 24 洛阳博物馆. 洛阳北窑西周遗址 1974 年发掘简报[J]. 文物 1981 (7): 60.
- 25 李京华. 古代熔炉起源和演变[C]//李京华. 中原古代冶金技术研究. 郑州: 中州古籍出版社 1994. 144 ~ 152.
- 26 徐劲松, 董亚巍, 李桃元. 盘龙城出土大口陶缸的性质及用途[C]//湖北省文物考古研究所. 盘龙城 1963 ~ 1994 年考古发掘报告. 北京: 文物出版社 2001. 599 ~ 607.
- 27 河南省文物考古研究所. 新郑监狱春秋铸钱遗址发掘简报[J]. 中国钱币 2012 (4): 46 ~ 56.
- 28 河南省文化局文物工作队. 南阳汉代铁工厂发掘简报[J]. 文物 1960 (1): 58 ~ 60.
- 29 陕西省文保中心兆伦铸钱遗址调查组. 陕西户县兆伦汉代铸钱遗址调查报告[J]. 文博 1998 (3): 12 ~ 31.
- 30 南京博物院, 扬州博物馆, 扬州师范学院发掘工作组. 扬州唐城遗址 1975 年考古工作简报[J]. 文物 1977 (9): 16 ~ 30.
- 31 史耀清. 魅力长治文化丛书——物产寻宝[M]. 北京: 燕山出版社 2005. 28 ~ 39.
- 32 内蒙古自治区文物工作队. 元代集宁路遗址清理记[J]. 文物 1961 (9): 52 ~ 57.
- 33 刘培峰. 山西传统坩埚炼铁技术研究[D]. 北京: 北京科技大学 2014.
- 34 中国社会科学院考古研究所河南二队. 河南临汝煤山遗址发掘报告[J]. 考古学报 1982 (4): 427 ~ 476.
- 35 安志敏. 中国早期铜器的几个问题[J]. 考古学报 1981 (3): 269 ~ 285.
- 36 山西省考古研究所. 塔儿山南麓古遗址调查简报[J]. 文物季刊 1992 (3): 17 ~ 22.
- 37 洛阳市文物工作队. 洛阳东周王城遗址发现烧造坩埚古窑址[J]. 文物 1995 (8): 19 ~ 25.
- 38 洛阳市文物工作队. 洛阳吉利发现西汉冶铁工匠墓葬[J]. 考古与文物 1982 (3): 23 ~ 24.
- 39 潜伟. 铸铁新考[J]. 自然科学史研究 2007 (2): 165 ~ 191.
- 40 刘培峰, 李延祥, 潜伟. 从文献记载追溯坩埚炼铁的源流[J]. 自然科学史研究 2014 (2): 216 ~ 222.
- 41 杨宽. 中国古代冶铁技术发展史[M]. 上海: 上海人民出版社 2004. 80 ~ 84.
- 42 谭德睿, 孙淑云. 中国传统工艺全集·金属工艺卷[M]. 郑州: 大象出版社 2007. 57 ~ 62.
- 43 Wagner D. B. *Science and Civilisation in China*. Volume 5: *Chemistry and Chemical Technology*. Part 11: *Ferrous Metallurgy* [M]. Cambridge: Cambridge University Press 2008. 38 ~ 46.
- 44 范百胜. 山西晋城坩埚炼铁调查报告[C]//中国科学院自然科学史研究所技术史研究室. 科技史文集. 第 13 辑. 上海: 上海科学技术出版社 1985. 143 ~ 149.
- 45 Zhou W. The origin and invention of zinc-smelting technology in China [C]// La Niece S, Hook D, Craddock P T. *Metals and Mines: Studies in Archaeometallurgy*. London: Archetype 2007. 179 ~ 186.
- 46 胡文龙, 韩汝玢. 从传统法炼锌看我国古代炼锌技术[J]. 化学 1984 (7): 59 ~ 61.
- 47 许笠. 贵州省赫章县妈姑地区传统炼锌工艺考察[J]. 自然科学史研究 1986 (4): 361 ~ 369.
- 48 梅建军. 近代中国传统炼锌术[J]. 中国科技史料 1990 (2): 33 ~ 37.
- 49 Craddock P T, Zhou W. Traditional zinc production in modern China: survival and evolution [C]// Craddock P T, Lang J. *Mining and Metal Production Throughout the Ages*. London: British Museum Press 2003. 267 ~ 292.
- 50 重庆市文化遗产研究院, 丰都县文物管理所. 重庆丰都炼锌遗址群 2004 ~ 2005 年发掘报告[J]. 江汉考古 2013 (3): 70 ~ 86.
- 51 李大地, 白九江, 袁东山. 炼锌考古探析[J]. 江汉考古 2013 (3): 113 ~ 122.
- 52 李大地, 肖碧瑞, 杨爱民. 忠县临江二队炼锌遗址发掘简报[C]//四川大学博物馆, 四川大学考古学系, 成都文物考古研究所. 南方民族考古. 第 10 辑. 北京: 科学出版社 2014. 345 ~ 368.
- 53 Liu H, Chen J, Li Y, etc. Preliminary multidisciplinary study of the Miaobeihou zinc-smelting ruins at Yangliusi village, Fengdu county, Chongqing [C]// La Niece S, Hook D, Craddock P T. *Metals and Mines: Studies in Archaeometallurgy*. London: Archetype 2007. 170 ~ 178.

- 54 黄全胜,梁兴权. 广西罗城古代炼锌遗址群初步考察[J]. 广西民族大学学报(哲学社会科学版),2012,(5):140~245.
- 55 黄全胜,李延祥,梁福林,等. 广西环江红山古代冶炼遗址初步考察[J]. 中国矿业,2012,(6):120~124.
- 56 Huang Q. Recent investigation on zinc production in Southern China: large-scale distilling zinc at Huangjinzhen site during the 18th century [C]. Nara: Proceedings of BUMA VIII 2013. 179~183.
- 57 Fan A, Jin Z, Liu Y, etc. OSL chronology of traditional zinc smelting activity in Yunnan province, southwest China [J]. *Quaternary Geochronology* 2015,(30):369~373.
- 58 莫林恒. 湖南省桂阳县矿冶遗址调查简介 [DB/OL] (2015-10-14) [2015-5-28]. http://www.hnkggs.com/show_news.aspx?id=1086.
- 59 韩汝玢,柯俊. 中国科学技术史·矿冶卷[M]. 北京:科学出版社,2007. 316~317.
- 60 Xie P, Rehren Th. Scientific analysis of lead-silver smelting slag from two sites in China [C]// Mei J, Rehren Th. *Metal-lurgy and Civilisation: Eurasia and beyond*. London: Archetype, 2009. 177~183.
- 61 定窑考古队. 河北曲阳涧磁村定窑遗址 [DB/OL] (2010-06-12) [2015-5-28]. http://www.china.com.cn/culture/2010-06/12/content_20250706.htm.
- 62 李京华. 冶金考古[M]. 北京:文物出版社,2007. 71~72.
- 63 李延祥,许宏. 二里头遗址出土冶铸遗物初步研究[C]//中国社会科学院考古研究所考古科技中心. 科技考古. 第2辑. 北京:科学出版社,2007. 59~82.
- 64 周文丽,刘煜,岳占伟. 先秦铸铜遗址出土熔铜与鼓风器具的发现和认识[C]//中国社会科学院考古研究所. 夏商都邑与文化(一):“夏商都邑考古暨纪念偃师商城发现30周年国际学术研讨会”论文集. 北京:中国社会科学出版社,2014. 394~417.
- 65 岳占伟,荆志淳,刘煜,等. 殷墟陶范、陶模、泥芯的材料来源与处理[J]. 南方文物,2015,(4):152~159.
- 66 Martínón-Torres M, Rehren Th. Post-medieval crucible production and distribution: a study of materials and materialities [J]. *Archaeometry* 2009, 51(1): 49~74.

Discovery and Study of Metallurgical Crucibles in Ancient China

ZHOU Wenli¹, LIU Siran², CHEN Jianli³

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

2. Institute of History of Metallurgy and Materials, USTB, Beijing 100083, China;

3. School of Archaeology and Museology, PKU, Beijing 100081, China)

Abstract Crucibles were important tools in ancient metallurgical activities, but the study of crucibles in China is still in its infancy. By summarising historical documents on crucibles, this paper found that it was the alchemists of the Eastern Han Dynasty who first used crucibles; from the Song Dynasty, crucibles were mostly used for gold and silver smelting; and some crucibles called *guan* and *tong* were also used for copper melting, as well as zinc, lead and iron smelting. In addition, according to archaeological evidence, there were two types of crucibles: casting crucibles for melting copper and iron, which could be further divided into three subtypes; and smelting crucibles for smelting iron, zinc and lead. This paper then introduces common methods to study crucibles, and elaborates how the analysis of crucibles and crucible slag could solve issues surrounding metallurgical techniques, and the efficiency and organization of production.

Keywords crucible, casting, smelting