



从蒸馏罐看湖南桂阳桐木岭 遗址炼锌技术

- ◆ 周文丽 (中国科学院自然科学史研究所)
- ◆ 罗胜强 (湖南郴州市博物馆)
- ◆ 莫林恒 (湖南省文物考古研究所)
- ◆ 陈建立 (北京大学考古文博学院)

摘要: 本文通过对蒸馏罐和炉渣的显微组织和化学成分的分析,结合考古发现和文献记载,详细复原桐木岭清代炼锌遗址的炼锌技术。分析发现,桐木岭蒸馏罐各个部位设计合理,冶炼罐可以重复使用;该遗址主要使用含铅的硫化锌矿,焙烧不彻底,也使用可以直接冶炼的氧化锌矿;蒸馏罐在炼锌炉中摆放规范,冶炼和冷凝温度控制较好,技术效率较高。该研究对更好地认识中国古代炼锌技术具有重要的意义。

关键词: 炼锌;蒸馏罐;硫化锌矿;焙烧;蒸馏

Abstract: This paper carried out microscopic observation and chemical analyses of retorts and slag from Tongmuling zinc smelting site of the Qing Dynasty. From the analyses, archaeological finds and historical records, zinc smelting technology of Tongmuling was reconstructed in great detail. The results show that every part of retorts from Tongmuling was well designed, and the pots could have been reused; this site mainly used sulphidic zinc ore with some lead, which was not fully roasted, and some oxidic zinc ore was also directly used; the retorts were properly loaded in the furnaces, the temperatures of smelting and condensation were well controlled and the technology was quite efficient. This research is of great significance to better understanding of the zinc smelting technology in ancient China.

Key Words: Zinc smelting; Retorts; Sulphidic zinc ore; Roasting; Distillation

锌是古代最重要的金属之一,由于沸点低(907℃),在冶炼时易挥发,需要使用蒸馏罐进行蒸馏法冶炼,工艺复杂。中国是世界上最早掌握炼锌技术的国家之一。明清时期锌称作“倭铅”、“白铅”,主要用于铸造黄铜钱币,也有少量锌出口,在国家经济活动中占据十分重要的地位。长期以来,由于缺乏炼锌考古的实物资料,极大地限制了我国古代炼锌技术史的研究。2001年以来,考古工作者在重庆丰都、石柱、忠县和酉阳调查、发掘了30余处明清炼锌遗址^①,在广西罗城、环江调查了5处清代炼锌遗址^②,

并对部分遗址的冶炼遗物进行了科技分析^③,把炼锌史研究从文献和传统工艺调查推进到田野冶金考古的新阶段。

2015年下半年以来,湖南省文物考古研究所联合多家单位对桂阳炼锌遗址进行调查,共发现14处清代炼锌遗址,并对其中的桐木岭遗址进行主动性发掘,发现了国内迄今保存最为完整的清代炼锌作坊,及焙烧炉、炼锌炉、蒸馏罐、矿石、炉渣等一系列炼锌的遗迹遗物,是开展炼锌史研究不可多得的一批考古材料^④。桂阳是清代湖南重要的铸币原料产

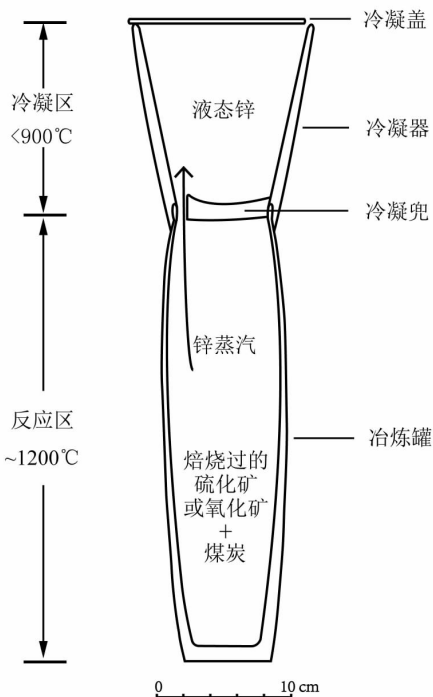
地,炼锌业繁盛于清乾隆年间,晚清传到北边的常宁水口山地区,并设有松柏等土法炼锌厂,相关史料记载十分丰富。

本文将通过对桐木岭蒸馏罐的各个部位和内部炉渣的显微组织观察和化学成分分析,重点考察桐木岭出土蒸馏罐的生产和使用情况,并结合文献记载,深入探讨桐木岭的炼锌技术。选取桐木岭遗址的13个冶炼罐、5个冷凝器和9个炉渣样品,与双霞岭遗址采集的1个冷凝兜样品,进行制样和分析,实验方法如下:用环氧树脂镶嵌,经过多道磨抛,用德国Leica DM6000M金相显微镜观察;再用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(下文简称“扫描电镜”)进行显微组织观察和化学成分分析,所用加速电压15 kV,工作距离11~12 mm。在背散射模式下拍摄显微组织照片。在100倍下,对每个样品做3处面扫描,所得的平均成分作为其整体成分。用北京北达燕园微构分析测试中心的日本理学D/max-rB X射线衍射仪(下文简称“XRD”)对部分样品的矿物组成进行了分析。

一、罐的生产

桐木岭的蒸馏罐结构复杂,主体为冶炼罐,是冶炼锌矿石的反应区,上部加冷凝器、冷凝兜和冷凝盖,是冷凝锌蒸汽的冷凝区(图一)。蒸馏罐不同部位的形制、材质和制作工艺都对炼锌技术起着至关重要的作用,影响生产效率。

冶炼罐呈圆筒形,敛口、卷沿、圆唇、微鼓腹、平底,口径4~6厘米,底径6~8厘米,最大腹径8~9厘米,高度约32厘米。罐壁从底部到口部逐渐减薄,底部最厚,口部可薄至2毫米。冶炼罐含67~70%的SiO₂、19~23%的Al₂O₃、4~6%的FeO、约2%的K₂O和1%的TiO₂及不到1%的其它氧化物(表一)。从较高的Al₂O₃含量及较低的熔剂组分含量来看,它们由较



图一 桐木岭蒸馏罐结构及内部反应示意图

为耐火的粘土制成。冶炼罐中存在大量细小的石英颗粒,尺寸从20~50微米到100微米,周围部分熔入陶瓷基体,其中较大的石英颗粒内部存在裂纹(图四)。这些石英颗粒较为细小,应该不是有意掺入,而是来自于粘土本身,经过了粉碎、淘洗等处理。

桐木岭出土了少量未使用的冶炼罐,有的较为完整,如冶炼罐16GTF1:7(图二),口部局部残缺。从罐壁内外表面和罐底内侧明显的螺旋状纹理,判断冶炼罐为轮制而成。它们呈黄褐色和棕褐色,质地坚硬,可见用于冶炼前曾在氧化气氛下经过高温烧成。扫描电镜观察发现,它们的陶瓷基体呈充分到连续的玻璃化结构(图四),由此可推断曾在1100~1200℃

表一 桐木岭蒸馏罐不同部位的平均成分(wt%)

样品	样品数	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	PbO
未使用冶炼罐	3	0.3	0.4	21.7	68.8	0.2	0.5	2.1	-	1.0	-	4.3	0.5	-
使用冶炼罐	10	0.3	0.5	21.1	67.8	0.1	0.5	2.0	0.1	1.1	0.2	5.1	1.1	0.1
冷凝器	5	-	0.3	14.1	44.6	0.8	0.4	0.9	0.4	1.3	0.4	7.3	29.3	0.3
双霞岭冷凝兜	1	-	1.5	11.6	18.3	0.5	3.2	0.4	1.1	0.7	0.9	38.3	11.4	12.1



图二 桐木岭未使用的冶炼罐 16GTF1:7

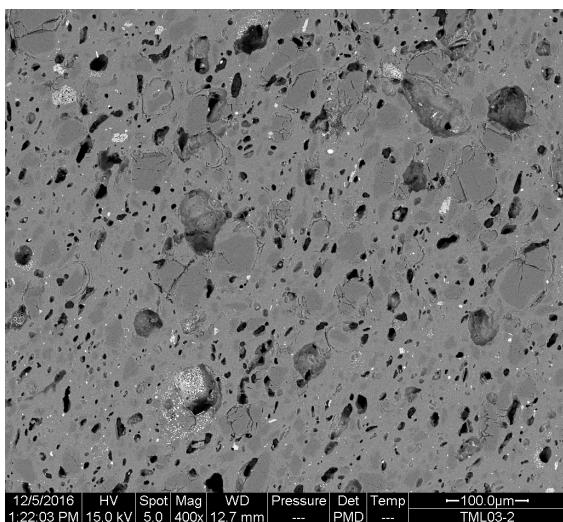


图三 桐木岭使用过的蒸馏罐 16GTF2:27

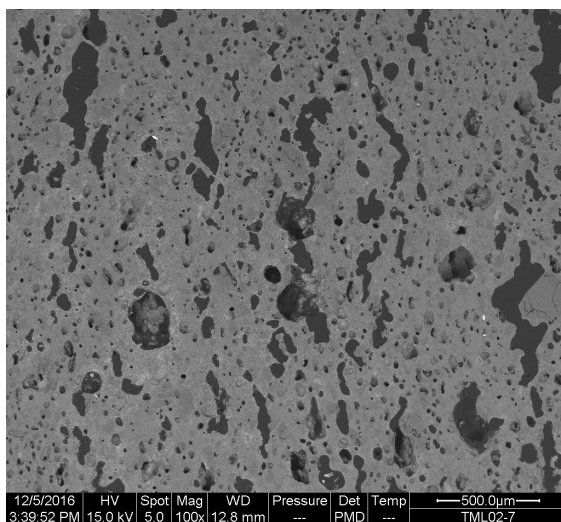
的高温下烧成。

桐木岭和桂阳其它炼锌遗址均未发现制作冶炼罐的遗迹遗物。2016年12月在桂阳飞仙镇塘落虎村发现了一处生产日用陶器和冶炼罐的制陶作坊遗址,所出土冶炼罐与桐木岭大部分冶炼罐类似。塘落虎的冶炼罐为轮制而成,在长条形的陶窑里烧成。桐木岭使用的大量冶炼罐也是在类似塘落虎的制陶作坊生产,再运到炼锌作坊的。

冶炼罐的口沿上加有喇叭形的冷凝器,大部分使用过的冶炼罐上部所加冷凝器已残缺,只有少量完整的保留下来。桐木岭出土了两件较完整的冷凝器,一件(16GTL1:43)高15.2厘米,上部口径11.3厘米,外壁可见手工捏制痕迹,内壁有较多白色物质附着;另一件(16GTL1:44)高14.4厘米,上部口径12厘米,与冶炼罐口部接合在一起,外部敷泥(图六),冷凝器内壁有白色物质附着,内部有一块粗锌块



图四 桐木岭冶炼罐 TML03-2 的显微组织



图五 桐木岭冶炼罐 TML02-7 的显微组织

(16GTL1:45)。冷凝器也使用了较为耐火的粘土制成,但是含有较高的FeO和很高的ZnO(21~35%)(表一)。冷凝器烧结严重,存在大量的大小不一的孔洞,玻璃态中存在很多富锌相,主要为硅酸锌(Zn_2SiO_4)和锌尖晶石(Zn_2AlO_4)(图七和图八)。这说明冷凝器容易与锌蒸汽反应,不能耐受锌蒸汽的侵蚀,由此推测它们在使用前未经过高温烧成。从冷凝器的喇叭形及手捏的痕迹,可以推测它们是在炼锌作坊现场制作,直接加在冶炼罐口沿上部,制作比较粗糙;由于冷凝器的需要量大,也可能为模制法成型。

桐木岭仅出土一件较为完整的冷凝兜(16GTF2:25),浅灰黑色,泥质,呈扁圆形,下部内凹,直径为4~4.6厘米、厚1.2厘米,应该曾放置在冶炼罐口沿内部,边缘部位有一长2.2、宽0.6厘米的缺口(图九)。因样品珍贵,本次未对该冷凝兜做检测分析。2015年9月陈建立等在双霞岭遗址调查,曾采集了一件冷凝兜残块(图一〇),一侧有少量缺失,一侧似存在缺口。该样品有较低的 Al_2O_3 和 SiO_2 含量,较高的FeO(38.3%)、PbO(12.1%)、ZnO(11.4%)和 SO_3 (3.2%)(表一)。该冷凝兜为泥质,夹杂有大量细小的煤炭碎屑,推测是用煤粉和泥捏制而成;冷凝兜中还存在一些硫酸铅颗粒(图一一),原因不明。双霞岭冷凝兜应该用煤粉和泥捏制而成,在冶炼罐加好



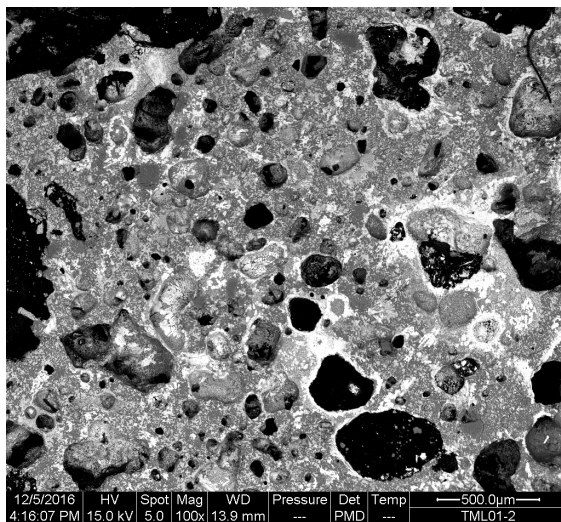
图六 桐木岭冷凝器 16GTL1:44

冷凝器、装好炉料后,直接加在冶炼罐的口沿部位,并在一侧留有缺口以供锌蒸汽上升到冷凝器内。桐木岭冷凝兜是否使用了类似的材质,有待进一步研究。

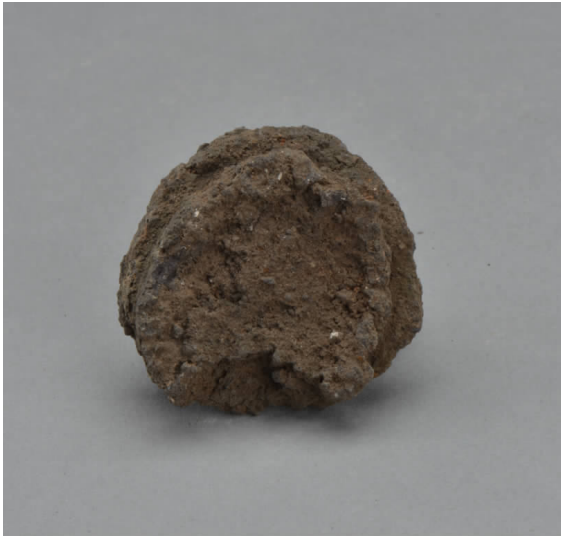
桐木岭出土的冷凝盖均为铁质(16GTF4:10、16GTLX2:10),圆形,边缘一侧有一缺口,直径11~12厘米,厚0.1~0.15厘米,锈蚀严重,上表面附着黄



图七 桐木岭冷凝器 TML01-2 的截面
(上为冷凝器,下为冶炼罐口沿)



图八 冷凝器 TML01-2 的显微组织



图九 桐木岭冷凝器 16GTF2:25



图一二 桐木岭冷凝盖 16GTF4:10(上表面)

泥,下表面有白色附着物(图一二)。类似的铁盖在重庆和广西的炼锌遗址也有发现。

二、罐的使用

桐木岭使用过的冶炼罐一般表面有少量烧物,口沿部分残留有部分冷凝器(图三)。冶炼罐外部通体糊泥,这样可将小的裂缝盖住。有的冶炼罐底部破裂,罐底外侧有一层糊泥(图一三);有的冶炼罐的口沿套接另一口沿,这可能是由于冶炼罐口沿局部破损,为了能够继续使用它们,故从废弃的冶炼罐上选取口沿部位套接上去,并用泥封固(图一四)。通过糊泥、口沿套接等方法修补后,冶炼罐可以重复使用。另外,有的冶炼罐外表面粘有燃烧后的煤饼和煤块,说明炼锌所用燃料为煤饼和煤块。

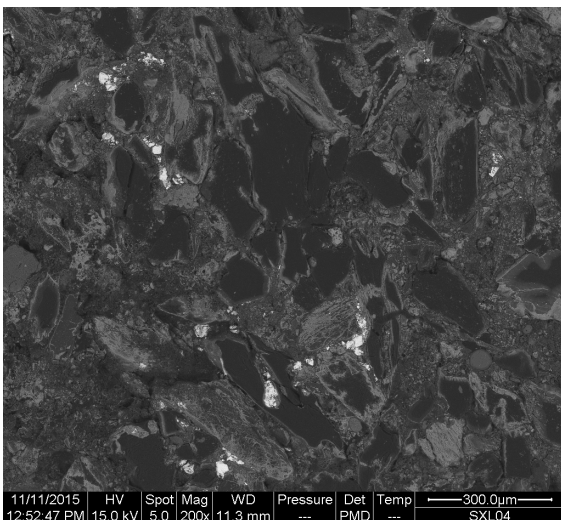
使用过的冶炼罐与未使用过的冶炼罐类似,存在大量的细小的石英颗粒和烧结孔洞,说明它们经历的冶炼温度类似于烧成温度,约为 1200°C ;而部分底部样品的孔洞较大,孔洞沿着罐壁有拉长的现象(图五),说明冶炼温度高于其烧成温度,略高于 1200°C 。使用过的冶炼罐含有平均 1.1% 的 ZnO ,说明它们烧结致密的结构可以有效地抵抗炉渣和锌蒸汽的侵蚀,便于重复使用。

使用过的冶炼罐底部多残留炉渣,呈红褐色,非玻璃态,多孔(图一三)。通过对炼锌渣的分析,可以判断蒸馏罐的使用情况,即所加的矿石和还原剂及冶炼反应等情况。在3个炉渣中(TML02-7,11,4)发现了煤炭残留物,说明炼锌所用的还原剂为煤炭。从化学成分和显微组织上看,炼锌渣可以分为两类:

I类渣,包括TML02-3、4、6、7、9和10共6个样品,为低铁,高铅、锌和硫渣,含 $6\sim 13\%$ 的 FeO , $3\sim 16\%$ 的 PbO 、 $11\sim 15\%$ 的 ZnO 和 $10\sim 15\%$ 的 SO_3 (表二、图一五和图一六)。扫描电镜分析发现这类渣存在较多硫化锌和富铅相(图一七),越靠近罐底的炉



图一〇 双霞岭冷凝兜



图一一 双霞岭冷凝兜的显微组织

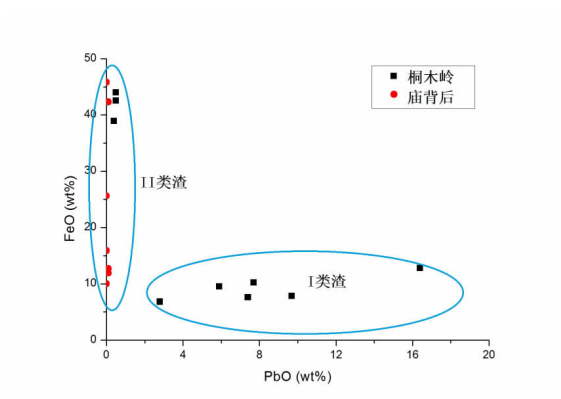
(黑色为煤炭,亮点为硫酸铅)



图一三 桐木岭冶炼罐底部糊泥

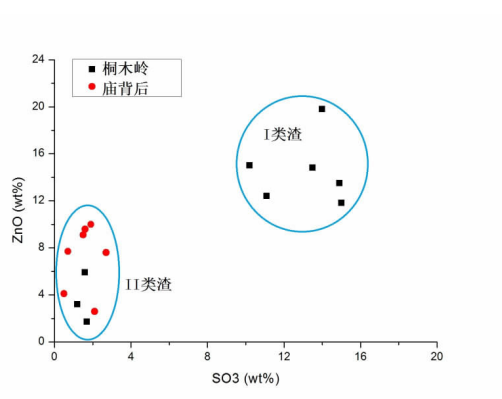


图一四 桐木岭冶炼罐口沿套接现象



图一五 两类炼锌渣 FeO-PbO 含量散点图

渣中富铅相越多,呈不规则聚集形状,通常为三层组织,最中间为金属铅,金属铅外围有铅的氧化物,最外面铅的硫酸盐。XRD 分析发现含有纤锌矿 (ZnS) 和铅矾 (PbSO₄)。这类渣应该是冶炼焙烧过的含铅的硫化锌矿产生的炉渣,焙烧过程中未完全去除硫。硫化锌矿即闪锌矿 (ZnS), 通常含有少量方铅矿 (PbS), 需要先焙烧成氧化物才能冶炼。根据冶金物理化学原理,在焙烧过程中,硫化铅比硫化锌更易氧化,硫化锌较难焙烧彻底,最后焙烧产物中存在少量硫化锌;硫化锌在冶炼过程中无法被还原,同时还原剂煤炭也含有少量的硫,容易与金属锌结合成硫化锌,最后炉渣中会残留有少量硫化锌。另外,在冶炼过程中,氧化铅比氧化锌更容易还原,炼锌需要更强的还原气氛和过量的还原剂,因此氧化铅和氧化锌



图一六 两类炼锌渣 ZnO-SO₃ 含量散点图

全部被还原成金属,金属锌成为蒸汽上升到冷凝器中,而金属铅会留在炉渣中。这类渣中存在的氧化铅和硫酸铅不是炼锌的产物,可能是冶炼生成的金属铅在埋藏过程中形成的。

II类渣,包括 TML02-2、11 和 12 共 3 个样品,为高铁,低铅、锌和硫渣,含约 40%的 FeO,有较低含量的 SO₃ (1~2%)、PbO (<1%) 和 ZnO (3~6%) (表二、图一五和图一六)。这类渣中存在大量的铁的氧化物,少量的硫化锌和金属铁 (图一八)。另外, TML02-1 罐底内存在疏松的炉渣团块,易与罐底分离。由于该炉渣团块较疏松,未做电镜。XRD 分析发现它含有大量石英、方石英、尖晶石,微量赤铁矿、磁铁矿、纤铁矿,也属于这类渣。这类渣与丰都庙背后的炼锌渣成分和物相组成均较为接近^⑥ (图一五和图一六),都是直接冶炼含铁较高的氧化锌矿石,如菱

表二 桐木岭炼锌渣的成分 (wt%)

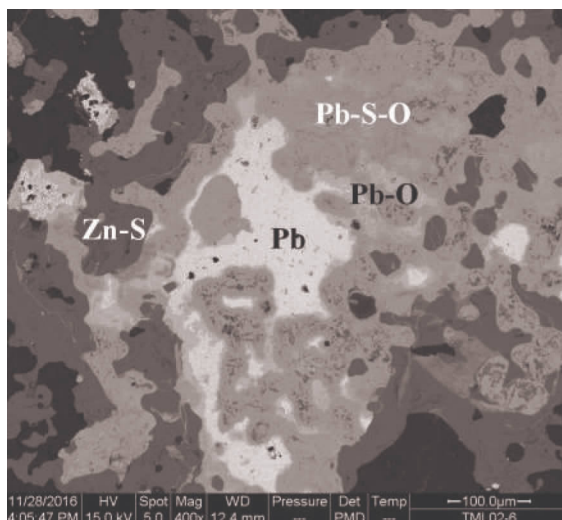
样品编号	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	ZnO	PbO	CuO
TML02-3	1.4	12.3	37.9	0.1	11.1	1.8	2.4	1.2	2.4	9.5	12.4	5.9	1.5
TML02-4	1.8	11.7	31.3	0.2	14.9	1.3	2.6	1.3	4.1	7.6	13.5	7.4	2.3
TML02-6	2.2	9.1	23.7	0.3	13.5	1.0	1.6	1.0	2.3	12.8	14.8	16.4	1.3
TML02-7	2.2	14.0	34.5	—	15.0	1.1	3.2	1.3	5.2	6.8	11.8	2.8	2.0
TML02-9	1.2	11.1	27.0	1.2	14.0	0.8	2.6	1.1	3.6	7.8	19.8	9.7	0.6
TML02-10	3.8	10.4	31.2	—	10.2	1.5	2.3	1.2	4.5	10.2	15.0	7.7	2.1
平均成分 1	2.1	11.4	30.9	0.3	13.1	1.3	2.5	1.2	3.7	9.1	14.6	8.3	1.6
TML02-2	1.4	12.0	34.0	2.3	1.7	1.1	0.4	0.5	0.2	44.0	1.7	0.5	0.2
TML02-11	1.7	13.4	30.1	0.3	1.6	1.4	2.0	1.6	1.1	38.9	5.9	0.4	1.7
TML02-12	5.0	1.0	42.8	0.1	1.2	0.2	1.4	0.3	0.6	42.5	3.2	0.5	1.2
平均成分 2	2.7	8.8	35.6	0.9	1.5	0.9	1.3	0.8	0.6	41.8	3.6	0.5	1.0

锌矿 (ZnCO₃) 和异极矿 {Zn₄(H₂O)[Si₂O₇](OH)₂}，产生的炉渣。

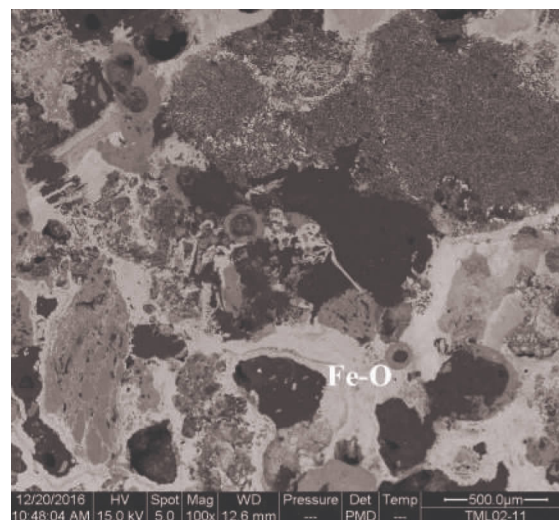
三、从蒸馏罐看桐木岭炼锌技术

《湖南省例成案》记载了清乾隆年间桂阳炼锌炉户对炼锌的原料、原理、流程、产量等的口头描述：“小的们烧炼白铅，砂性坚硬，比炼黑铅费煤炭甚多，

瓦罐铁盖都要钱买，又要煅砂、搥砂、整罐、装炉，比黑铅费的人工加倍。到三五日后，炉座烧裂，还要停炼修炉，人工饭食都是白费。……白铅用罐装砂，每罐一个如茶杯大，罐口才长七寸，每罐正好装砂二三斤，就已塞满。自早上烧起，直到夜里才得透出气来，从旁眼里冲到铁盖，复番跌入土窝，然后揭盖，忙用铁匙撇取，每罐不过撇得二三匙子，其余砂渣都已成灰。每罐不过出毛铅二两五六钱。每烧罐一百个，每



图一七 桐木岭 I 类炼锌渣
TML02-3 的显微组织



图一八 桐木岭 II 类炼锌渣
TML02-11 的显微组织

月约抽税五十斤。”^⑤这是目前发现中国古代最明确的蒸馏法炼锌的文献。桐木岭遗址所采用的炼锌技术与该记载十分相符,结合考古、分析和史料,可以从蒸馏罐、原料、冶炼三方面更全面揭示桐木岭炼锌技术的特征:

1. 蒸馏罐

桐木岭蒸馏罐由冶炼罐、冷凝器、冷凝兜和冷凝盖四个部分组成,每个部位从形制和材质上看都较好地满足了使用性能上的要求,设计较为合理。

冶炼罐是在制陶作坊制成后,运到炼锌作坊的,即“要钱买”。它们为平底、略鼓腹的圆筒形,相对于丰都冶炼罐(高 25~30 厘米,腹径 11~16 厘米,容积约 2 升),较为瘦高,壁较薄,且容积较小,只有 1 升多。桐木岭遗址炼锌炉 L1 旁发现了一堆煤炭和矿石碎块,疑似配制好的原料,现场将该原料装入冶炼罐内,可以装约 2 斤,与史料中“每罐一个如茶杯大……正好装砂二三斤”的记载基本相符。这种相对瘦高、壁薄的冶炼罐,可以更好控制冶炼罐和冷凝器的温度梯度,有更好的导热性,便于热量的吸收。另外,冶炼罐采用较为耐火的粘土、轮制而成,经过高温烧成,能耐受锌蒸汽的侵蚀,可以重复使用,来降低成本。它们采用了与丰都冶炼罐类似的耐火粘土,但未掺入大的石英颗粒,这样不如丰都冶炼罐那样有好的强度、韧性和抗热震性^⑥,较容易在使用过程中破裂。桐木岭工匠巧妙地通过糊泥、口沿套接等方法修补蒸馏罐,即史料中的“整罐”,以便重复使用。

冶炼罐上部所加的冷凝器及口沿内部的冷凝兜,均为现场捏制,阴干后使用。冷凝器为喇叭形,相对直筒形的丰都冷凝器(高约 5 厘米),开口较大,较高,有利于控制冷凝器的温度,提高冷凝效率。

冷凝盖为铁质,也需“要钱买”,也可以重复使用。由于铁有较好的导热性能,铁质冷凝盖可以将热量快速传到空气中,保持冷凝区有合适的温度,利于锌蒸汽的冷凝。

2. 原料

根据对桐木岭炼锌渣的分析,蒸馏罐内所装原料为锌矿石和煤炭。桐木岭采用的锌矿石有两类,一类为硫化锌矿,需要先焙烧,一类为氧化锌矿,可以直接冶炼。

多数蒸馏罐内所加锌矿石是经过焙烧的含少量铅的硫化锌矿。采用硫化矿炼锌需要先焙烧矿石,即“煨砂”。桐木岭遗址共发现 6 条焙烧台,每个焙烧台由 4 或 8 个圆形焙烧炉一线排开,每个焙烧炉前开有炉门,炉壁有受热痕迹,部分炉内可见摆放整齐的燃烧后的煤饼堆积;焙烧区还出土废弃的铅锌矿石,XRD 分析发现其主要含有闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、石英等。焙烧过程中,硫化锌氧化成氧化锌($ZnS+O_2=ZnO+SO_2$),可以起到脱硫的作用,也因热胀冷

缩的原理,利于进一步地破碎成颗粒状。据松柏土法炼锌厂的记载,焙烧时“炉内下装木炭,上铺煤及锌砂,叠互约八层,然后封闭炉门,留气孔,燃烧约七日,取出捶碎,再如前法烘之,共烘三次,约二十日”^⑧。这说明焙烧共需三次,每次焙烧后要“捶砂”。桐木岭遗址发现一个铁锤(BT3:3),应该是碎矿工具;炼锌炉 L2 旁的坑 K11 底部有一块岩石,中间有人工捶击的凹陷痕迹,应该是用于碎矿的石砧。硫化锌矿的焙烧十分困难,即使经过约二十天的焙烧也无法完全脱硫,少量的硫最后会进入炼锌渣中。

少数蒸馏罐内的炉渣与丰都的炼锌渣相似,使用了含铁量较高的氧化锌矿石。这种矿石无需焙烧,只要进行破碎和手选,即可入罐冶炼。桐木岭遗址炼锌炉 L2 旁的一个坑 K11 内灰色的剥落物中存在大量异极矿和少量菱锌矿,也说明使用了氧化锌矿。

3. 冶炼

冶炼开始的第一步就是“装炉”。桐木岭遗址的炼锌炉为长条形,炉室建在炉床上,炉室由炉栅、侧墙、端墙组成。先在炉栅之间放入煤饼,煤饼之间加入散煤,并在上面加入托垫。将装好原料的蒸馏罐放置于炼锌炉的炉栅之上,蒸馏罐之间也加入煤饼碎块和煤块,在冷凝盖周围敷抹黄泥,起到隔热和控制温度的作用。从炉栅的长度和炉栅上放置冶炼罐的痕迹可知,每个炉栅上可放置 3 个蒸馏罐,炼锌炉通常有 40 条炉栅,可放置 120 个蒸馏罐;有的炼锌炉分两节,每节放置 120 个蒸馏罐,两节炉可交替使用。清代桂阳炼锌“每烧罐一百个,每月约抽税五十斤”,说明政府为了更好地对桂阳炼锌进行抽税和管理,对炼锌炉的规格进行了统一。松柏土法炼锌厂也使用这样的双节炼锌炉,“每格置炼罐三,每炉共置百二十双”。

炼锌炉点火后,冶炼罐内进行还原反应,煤炭不完全氧化形成的一氧化碳,氧化锌与一氧化碳反应生成金属锌($ZnO+CO=Zn+CO_2$),冶炼需要较高的还原气氛和约 1200℃ 的高温。冶炼需要一天,“自早上烧起,直到夜里,才得透出气来”,还原而成的锌呈蒸汽,上升到温度低于 900℃ 的冷凝器中冷凝成液态锌,即“从旁眼(即冷凝兜的缺口)里冲到铁盖(即冷凝盖),复番跌入土窝(即冷凝兜)”。冶炼结束后,打开铁盖,“忙用铁匙撇取,每罐不过撇得二三匙子”的液态锌,精炼后浇铸成锌锭。桐木岭遗址也发现了铁勺、精炼灶和精炼铁锅。冶炼结束后,取出蒸馏罐,取出内部的炉渣,经过修补后可再次使用。炼锌炉经过“修炉”,修补或替换炉栅和炉壁,可反复使用。

桐木岭冶炼氧化锌矿石的炉渣中 ZnO 含量较低(平均 3.6%),说明有较高的锌的回收率。而冶炼焙烧过的硫化锌矿的炉渣中 ZnO 含量较高(平均 14.6%),这是由于焙烧后的硫化矿还含有少量硫和

铅,硫会以硫化锌的形式存在炉渣中,降低锌的回收率;而铅部分形成金属铅,部分会进入炉渣基体,易造成炉渣玻璃化,不利于锌蒸汽的逸出。这类炉渣需要在蒸馏罐未冷却时,即将内部的炉渣倒出或用工具取出,清理不及时就会出现废罐现象。

四、结语

本文从蒸馏罐的生产和使用的角度,结合考古、分析和史料,复原了桐木岭的炼锌技术,不仅印证了乾隆年间桂阳炼锌技术的记载,还进一步揭示了史料中未记载的技术特征。研究发现:(1)桐木岭蒸馏罐有四部分组成,各个部位设计较为合理:冶炼罐采用较为耐火的粘土、轮制而成,经过高温烧成,但由于壁薄、未加掺和料,较容易破裂,桐木岭工匠通过糊泥、口沿套接方式以重复使用它们;冶炼罐上部的冷凝器呈喇叭形、较大,与冷凝兜和冷凝盖形成冷凝区,有较高的冷凝效率。(2)从蒸馏罐内的炉渣分析可见,桐木岭主要使用含铅的硫化锌矿,先焙烧、后冶炼,焙烧不彻底,降低了冶炼效率;桐木岭也使用氧化锌矿,这种矿石不需要焙烧,可以直接冶炼。(3)蒸馏罐在炼锌炉摆放规范,以煤炭和煤饼为外加热的燃料,冶炼罐内加入锌矿石和煤炭,冶炼温度高达1200℃,反应生成的锌蒸汽上升到温度低于900℃的冷凝器内(图一),冷凝成液态锌,用铁勺舀出后精炼。

桂阳的硫化锌炼锌技术繁盛于乾隆年间,晚清传到常宁水口山,直至20世纪30年水口山还在使用。在桐木岭及桂阳其他炼锌遗址还发现一种矮胖的冶炼罐,与明末宋应星《天工开物》中“升炼倭铅”图中蒸馏罐和重庆明代冶炼罐相似,其年代或可早到明代晚期。《天工开物》也曾提到“凡倭铅……其质用炉甘石熬炼而成,繁产山西太行山一带,而荆、衡为次之”,这里的“衡”为衡州府,明代桂阳属于衡州府,很可能明末桂阳存在炼锌活动。因此,湘南地区的炼锌技术可能从明清到20世纪有着延续和传承,在中国古代炼锌史上有着重要地位。未来将深入开展对湘南地区炼锌遗址群的调查和研究,结合相关史料,考察锌矿、煤矿和制罐粘土的产地、制罐作坊、原料和产品的运输、生产组织和管理等多个方面,以期复原湘南明清至民国时期的炼锌业的整体面貌。

致谢:本文得到中国科学院自然科学史研究所“科技知识的创造与传播”项目课题《中国古代坩埚冶炼技术研究》(Y621011003)和中国科学院青年促进会项目《晚期中国铜器调研》(Y624012001)的资助。感谢湖南省文物考古研究所、郴州市文物管理处、桂阳县文物管理所、桂阳县县委政府对本工作的大力支持,感谢黄兴和肖亚对本工作的帮助。

注释:

①a. 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》,《江汉考古》2013年第3期;b. 李大地、白九江、袁东山:《炼锌考古探析》,《江汉考古》2013年第3期。c. 重庆市文化遗产研究院:《忠县临江二队炼锌遗址发掘简报》,《南方民族考古》(第十辑),第345~368页,科学出版社,2014年。

②a. 黄全胜、梁兴权:《广西罗城古代炼锌遗址群初步考察》,《广西民族大学学报(哲学社会科学版)》2012年第5期;b. 黄全胜、李延祥、梁福林、谭家乐:《广西环江红山古代冶炼遗址初步考察》,《中国矿业》2012年第6期。

③a. Liu, H., Chen, J., Li, Y., Bao, W., Wu, X., Han, R., Sun, S., Yuan, D., 2007. Preliminary multidisciplinary study of the Miaobeihou zinc-smelting ruins at Yangliu village, Fengdu county, Chongqing, in: Niece, S. L., Hook, D. R., Craddock, P. T. (Eds.), Metals and Mines: Studies in Archaeometallurgy. London:Archetype, pp. 170-177. b. Zhou, W., Martínón-Torres, M., Chen, J. and Liu, H., 2012. Distilling zinc for the Ming Dynasty: the technology of large scale zinc production in Fengdu, southwest China. Journal of Archaeological Science 39 (4), pp. 908-921. c. Zhou, W., Martínón-Torres, M., Chen, J. and Li, Y., 2014. Not so efficient, but still distilled: the technology of Qing Dynasty zinc production at Dafengmen, Chongqing, southwest China. Journal of Archaeological Science 43 (3), pp. 278-288. d. Luo, W., Li, D., Mu, D., Bai, J. and Xiao, B., 2016. Preliminary study on zinc smelting relics from the Linjiangerdui site in Zhongxian County, Chongqing City, southwest China. Microchemical Journal 127, pp. 133-141. e. 张雨桐:《十八世纪广西河池地区两处冶铅遗址的调查与研究》,广西民族大学硕士学位论文,2016年。

④a. 莫林恒、陈建立:《中国矿冶考古的新突破——湖南省桂阳县桐木岭遗址考古发掘取得重大成果》,《中国文物报》2016年12月30日;b. 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、郴州市文物管理处、桂阳县文物管理所:《湖南桂阳县桐木岭矿冶遗址发掘简报》,《考古》2018年第6期。下文中涉及桐木岭遗址考古发现的资料也引自这两篇文章。

⑤《湖南省例成案》,《户律仓库·钱法》,卷十六,《桂阳州白铅渣一项照旧禁止出售,行令厂员严加稽查,如有私卖及夹带、偷漏,立即分别究治》。杨一凡编:《湖南省成案选编(甲编)》,社会科学文献出版社,2014年。

⑥Zhou, W., Martínón-Torres, M., Chen, J. and Liu, H., 2012. Distilling zinc for the Ming Dynasty: the technology of large scale zinc production in Fengdu, southwest China. Journal of Archaeological Science 39 (4), pp. 908-921. 下文中涉及丰都炼锌的资料也引自该文。

⑦强度是材料在外力作用下抵抗破坏的能力,韧性是材料在塑性变形和断裂过程中吸收能量的能力,抗热震性是材料在承受急剧温度变化时抗破损能力。这三个性能是指征坩埚机械性能的重要参数。

⑧梅建军:《近代中国传统炼锌术》,《中国科技史料》1990年第2期。下文中有关松柏土法炼锌的资料也引自该文。