

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.02.018

皖南地区的早期矿冶遗址以及三种合金技术

崔春鹏¹,李延祥²,李辰元²,谭宇辰²,宫希成³

- (1. 中国国家博物馆,北京 100006;
- 2. 北京科技大学 科技史与文化遗产研究院,北京 100083;
- 3. 安徽省文物考古研究所,合肥 230061)

摘要:对皖南地区的早期矿冶遗址进行综合考察研究,发现存在着配制锡青铜、砷青铜、锑青铜的3种合金技术。青铜冶炼流程为两步法,所用铜料、砷料、锑料应来自当地,锡料推测来自长江中游的赣北且主要以锡砂形式添加。研究还发现,以皖南为代表的长江下游是中国早期又一处重要的砷青铜冶金区,其生产流行的资源背景应与该地区缺乏锡矿有关。研究进一步预示长江流域存在着相当规模且独具特色的早期青铜冶金业,而与黄河流域的中原地区有明显区别。

关键词:皖南;锡青铜;砷青铜;锑青铜

中图分类号:K878 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2021)02-0114-09

Early Metallurgical Sites and Three Alloy Technologies in Southern Anhui

CUI Chun-peng¹, LI Yan-xiang², LI Chen-yuan², TAN Yu-chen², GONG Xi-cheng³

- (1. National Museum of China, Beijing 100006, China;
- 2. Institute of Cultural Heritage and History of Science & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
- 3. Institute of Cultural Relics and Archaeology of Anhui Province, Hefei 230061, China)

Abstract: Three kinds of alloy technologies of tin bronze, arsenic bronze and antimony bronze were found in early mining and metallurgical sites in Southern Anhui. The bronze smelting process consists two steps, and copper, arsenic and antimony materials used are supposed to come from local mines. Tin is supposed to come from Northern Jiangxi in the Middle Yangtze River, and it is added mainly in form of cassiterite. It is also found that the Lower Yangtze River, represented by Southern Anhui, is another important arsenic bronze metallurgical area in Early China, and resource background of its popular production should be lack of tin ore in the region. There is a sizeable and unique earlier bronze industry in the Yangtze River Valley, which is obviously different from Central Plains of the Yellow River Valley.

Key words: Southern Anhui; tin bronze; arsenic bronze; antimony bronze

皖南地区是沿江一带以及南北方早期文化交流的重要通道。该区域沿长江向西可达安庆、九江及武昌,东下可至环太湖地区,向北越江准则可达中原

大地。地势上由长江向南依次为洲圩、丘陵与低山区。以铜陵师姑墩遗址为代表的发掘为认识皖南夏商至春秋时期时代框架以及文化面貌提供了重要材

收稿日期:2020-09-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51174034)

作者简介:崔春鹏(1983-),男,山东烟台人,博士,馆员;**通信作者:**李延祥(1962-),男,辽宁铁岭人,博士,教授,博士生导师

料^[1]。师姑墩夏晚期至早商时期受中原文化和江淮地区文化影响较深,西周和春秋早中期则受东南文化影响显著,并且本地因素始终占一定比例。王开等^[2]对师姑墩进行科学研究后认为其青铜冶金活动始自二里头晚期,最为兴盛的阶段在西周中晚期。2013年以来,北京科技大学李延祥团队在包括皖南在内的长江中下游开展的冶金考古工作新发现大批早期冶金遗址(图1)^[3],极大地填补了该区域青铜矿冶文明的空白。为系统揭示皖南地区早期冶金技术特征,本文对该地区的考察成果进行研究,皖南地区早期矿冶遗址考察明细见表1,样品使用扫描电镜进行物相成分以及金属颗粒的分析。

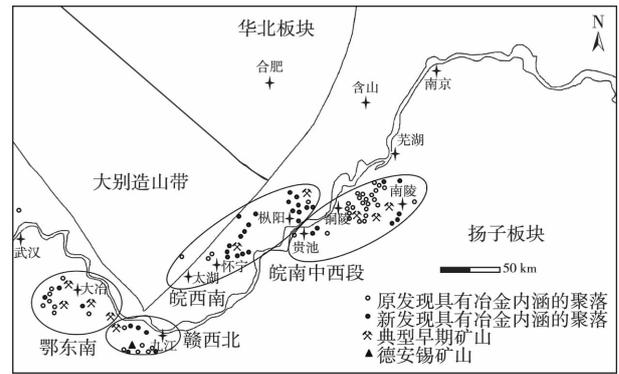


图1 长江中下游早期矿冶遗址概图^[3]

Fig 1 Location of early mining and metallurgical sites in the Yangtze River Valley^[3]

表1 皖南地区早期矿冶遗址考察明细

Table 1 Investigation details of early mining and metallurgical sites in Southern Anhui

流域	小流域	前人已发现的 早期矿冶遗址	考察中新发现的 早期冶金遗址	考察中尚未发现 冶金现象的遗址	归属地
顺安河	西边河	木鱼山、观音山、红庙、苍屋			铜陵
	红星河	竹丝墩、朗墩、五亩墩、沙包墩、大墩山			铜陵
	新桥河	大/小孤墩、安墩		高墩	铜陵
	干流	罗山头、螺丝墩、磨形山/张及大/小雁墩			铜陵
	相思河	小铜山(采)、万迎山(采)			铜陵
黄浒河	中心河	师姑墩、竹园山、大墩子、夏家墩	神墩	小墩子、陈山	铜陵
	钟鸣河			珍珠寺、下柏、小乔	铜陵
	上游	大工山(采)、金山(采)			南陵、铜陵
漳河	上游		小脚园、粉店、四合塘	林村、酒店、粉店小墩、象山荷花、三里土城、荷花墩、磨盘洲	南陵
	中上游	牯牛山城		荷花墩、天顺坝、湾湖塘、梅竹园	南陵
	中游		吴家墩	船头朱、蒋塘、戴村、磨圆墩、文三、夏村、星火、长墩、任湾、郭村	南陵
	中下游			上石门、建福、张墩、陈墩、郭城寺	南陵
清溪河	平天湖		七星墩	烟墩、章家	贵池
	干流		船形山	晏墩	贵池
	小清溪河			磨形山	贵池
秋浦河	四清河	九方朱		前江烟墩	贵池
	干流			铜锣山、猫骨山	贵池
九华河	五溪河	十字街			青阳
合计	18	29	7	39	4

1 采矿遗址

皖南古矿区以铜陵市为中心,覆盖面积达数百平方千米,其中的铜官山、狮子山、凤凰山、大工山

(图2)四大古矿区最为著名。这些古矿区多见古矿坑、古矿洞^[4],还可见绳纹陶器、印纹硬陶器以及石锤、木铲,时代可至西周,并且与周边冶金遗址关联密切。考察中采集有绳纹陶片以及亚腰状采矿石锤(图3)。



图2 大工山古矿区的早期矿坑
Fig 2 Early mine at Dagongshan mining site

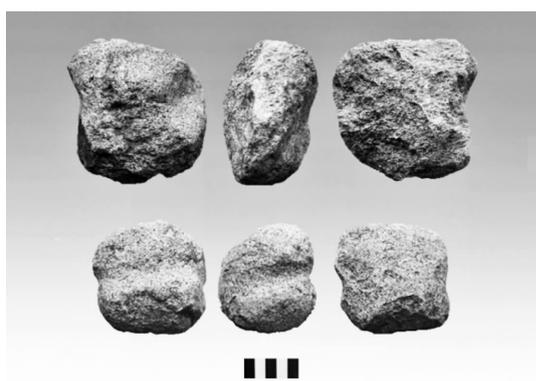


图3 万迎山、小铜山新采集的石锤
Fig 3 Stone hammer at Wanyingshan and Xiaotongshan

2 重要遗址及科学分析

2.1 南陵牯牛山城

遗址位于南陵县籍山镇塘西村,西距漳河约2 km、大工山古矿区10余千米。遗址保护区面积约70万平方米,主要由5个台墩组成,各台墩以水道相隔,并与外围护城河连接(图4),主体年代西周早期至春秋早期。20世纪末安徽省考古所对该遗址进行了发掘,出土遗物特色鲜明,代表了江南先秦一个重要的地方类型,称之为牯牛山文化或类型^[5]。本次样品除采集外,还在县博物馆取得了当年发掘的冶金遗物6件,年代西周前期或更早。发掘的6件样品呈灰褐色非玻璃态,较疏松,有的断面可见铜锈色、铜蓝色风化物。采集的6件样品多呈黑褐色非玻璃态,有的断面可见铜锈色风化物。除发掘样品24489、采集样品24501与冶炼锡青铜有关外,其余样品均与冶炼红铜有关。其中样品24501内不仅可见直径120 μm的锡青铜颗粒,还可见较多Sn-Fe

矿物颗粒,如图5~6所示。牯牛山城址冶金遗物基体成分如表2所示。牯牛山城址冶金产品种类包括红铜与锡青铜。



图4 牯牛山城址景观及样品
(中间样品图片为发掘的冶金遗物)
Fig 4 Guniushan city ruin and samples
(Intermediate sample picture shows the excavated metallurgical relics)

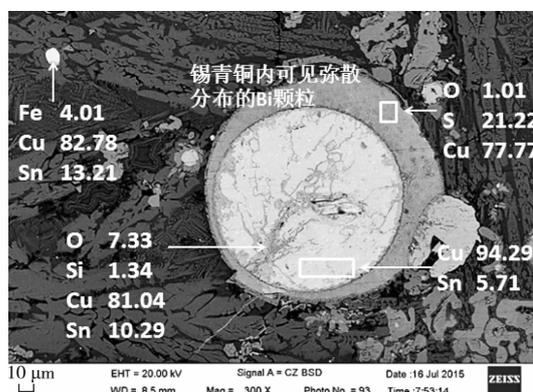


图5 渣样24501较大的锡青铜颗粒
Fig 5 Large tin bronze particle in slag sample No. 24501

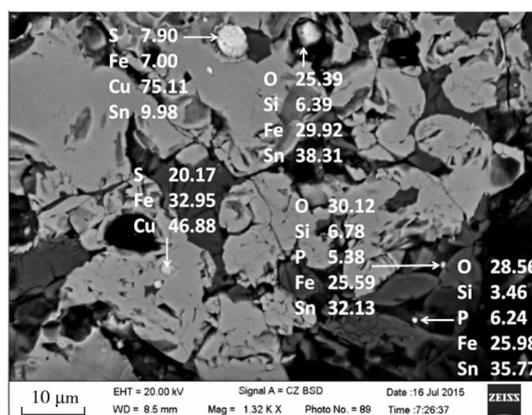


图6 渣样24501较多Sn-Fe矿物颗粒
Fig 6 More Sn-Fe mineral particles in slag sample No. 24501

表2 牯牛山城址冶金遗物基体成分

Table 2 Normalised compositions of metallurgical relics at Guniushan city ruin %

样品简况	属性	样品号	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	FeO	CaO	K ₂ O	S	Cu
发掘	红铜	24490	2.96	1.17	39.6	42.55	12.75	0.97	—	0.61
		24491	12.22	1.14	61.47	21.26	1.83	2.08	0.02	9.93
		24492	11.48	1.36	54.46	23.75	6.03	2.93	—	3.53
		24493	18.3	1.07	68.77	8.61	0.67	2.58	0.06	15.48
		24494	6.94	2.18	42.26	25.53	20.49	2.61	0.04	5.81
采集	锡青铜	24489	1.01	0.51	36.27	59.66	2.38	0.18	0.13	3.88
		24495	7.24	0.84	58.04	25.64	4.41	3.83	0.10	19.63
		24496	2.43	0.93	40.83	45.44	9.12	1.25	0.18	0.80
		24497	6.69	1.81	50.04	40.53	0.43	0.51	0.17	2.61
		24498	0.87	0.38	39.28	59.03	0.29	0.15	—	9.27
采集	锡青铜	24500	4.37	0.76	37.64	51.87	4.53	0.83	—	0.69
		24501	2.16	—	32.51	49.61	13.60	2.12	0.51	2.76

2.2 铜陵木鱼山遗址

木鱼山遗址是皖南早期规模最大的冶金遗址。遗址位于铜陵市天门镇新民村,东、西两侧有河流环绕,西距长江约10 km,西南距狮子山矿区的鸡冠山铜矿约1.5 km,面积近10万平方米。1988年安徽省考古所对其进行发掘^[6],发现当地特色的菱形铜锭以及大量炉渣(图7)。文化遗物可见夹砂红褐陶、印纹硬陶、原始瓷片,主体年代西周早期至春秋,最早的地层经C14测年距今约3015年。炉渣多呈黑褐色非玻璃态,22件炉渣中15件与冶炼红铜有关,主要可见低Fe的红铜颗粒以及冰铜颗粒。2件与冶炼锡青铜有关,样品24207锡青铜颗粒内还含少量的As、Sb、Pb(图8)。考虑到遗址的红铜渣中不含As、Sb、Pb,它们很可能来自锡料。5件与冶炼砷青铜有关,样品24211直径较大的冰铜颗粒内还弥散分布着正在形成的富S砷青铜颗粒(图9)。该遗址应存在红铜、锡青铜、砷青铜冶金活动。木鱼山遗址炉渣基体的平均成分见表3。



图7 木鱼山遗址远景:

(a)菱形铜锭;(b)采集的炉渣

Fig 7 View of Muyushan site:

(a)Rhombic-shaped copper ingots;(b)Collected slag

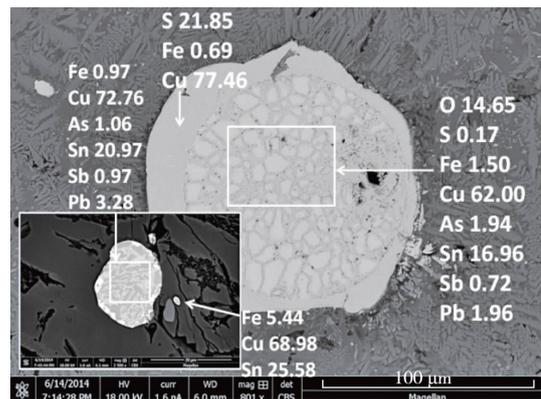


图8 渣样24207含As、Sb的锡青铜颗粒

Fig 8 Tin bronze particles containing As and Sb in slag sample No 24207



图9 渣样24211冰铜内弥散分布着正在形成的砷青铜颗粒

Fig 9 Arsenical bronze particles formed in matte in slag sample No 24211

表3 木鱼山遗址炉渣基体的平均成分

Table 3 Average compositions of slag samples at Muyushan site /%

性质	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	S	Cu
红铜	0.87	7.42	39.02	0.79	16.24	35.67	0.20	1.11
锡青铜	0.81	6.22	38.06	0.97	18.48	35.46	0.19	1.93
砷青铜	1.04	6.73	40.16	1.09	14.00	36.98	0.23	0.82

2.3 铜陵磨形山遗址

遗址位于铜陵市顺安镇沈桥村,西距顺安河约0.5 km,西南距木鱼山约3 km。遗址为台墩型,高出地面近4 m,面积为3 000 m²(图10),年代商周。文化遗产有红褐陶、印纹硬陶片,器型可见鬲足。所检测的红铜渣24221呈黑褐色非玻璃态,断面泛有铜锈色、铁锈色,基体分布有较多富Fe的铜颗粒,有的直径>1.5 mm,形貌图见图11,其中亮白部分为红铜物相,灰色部分为锈蚀的富Fe相,黑色部分为富Fe相优先腐蚀流失现象,颗粒外缘灰白部分为冰铜物相,相应产品可能为富Fe的粗铜锭。24221号样品红铜渣基体成分(%):Al₂O₃ 11.10、MgO 0.54、SiO₂ 36.89、FeO 41.33、CaO 8.58、K₂O 1.56、S 0.73、Cu 0.33。

2.4 铜陵大孤墩遗址

遗址位于铜陵市顺安镇明湖村,北侧紧邻古河道,凤凰山古矿区在其南部约10多千米。遗址为台墩型,高出地面近2 m,面积近8 000 m²(图12),年代商周。古河道一侧的台墩边缘发现有5件炉渣,均呈黑褐色非玻璃态,其中3件为红铜渣、1件为锡青铜渣、1件为砷青铜渣。值得关注的是,锡青铜渣不仅可见红铜、锡青铜颗粒,还可见集中分布的Sn(Cu)矿物颗粒(图13)。表4为大孤墩遗址炉渣基体的平均成分。



图10 磨形山遗址景象
Fig 10 Moxingshan site

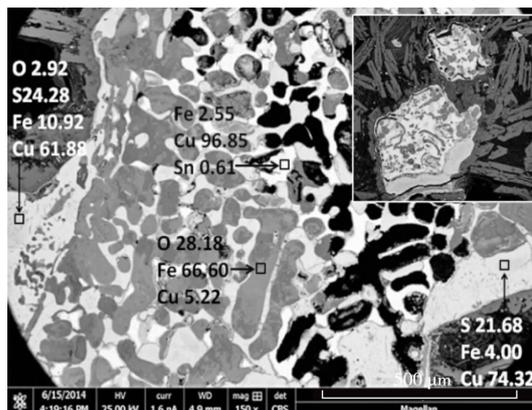


图11 渣样24221Cu-Fe合金颗粒内物相
Fig 11 Cu-Fe alloy particle in slag sample No. 24221



图12 大孤墩遗址景象
Fig 12 Dagudun site

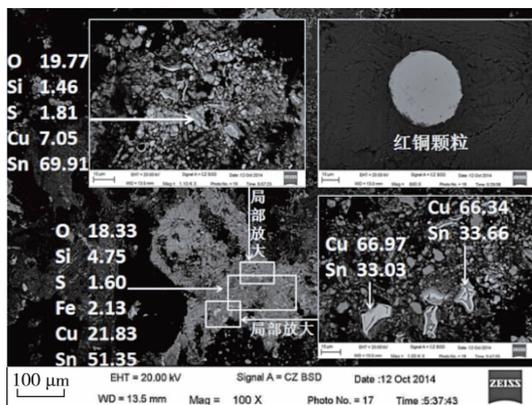


图13 渣样24281锡青铜、Sn(Cu)矿物、Cu颗粒
Fig 13 Copper, tin bronze and Sn(Cu) mineral particles in slag sample No. 24281

2.5 铜陵神墩遗址

遗址位于铜陵市钟鸣镇崔家冲,西距师姑墩遗址近1.5 km,南距大工山、凤凰山古矿区约10余千米。遗址坐落在土岗形成的小盆地中,台墩型,高出

地面5~6 m,面积约14 000 m²(图14),年代商周。文化遗物有灰陶、印纹硬陶、原始瓷片,器型可见鬲、罐以及原始瓷钵、碗。所检测的2件炉渣呈黑褐色非玻璃态,其中1件多见红铜颗粒,另1件不仅可见锡青铜颗粒,还可见较多Sn-Fe矿物颗粒(图15)。表5为神墩遗址炉渣基体成分。

表4 大孤墩遗址炉渣基体的平均成分

Table 4 Average compositions of the slag samples at Dagudun site

性质	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	FeO	CaO	K ₂ O	S	Cu
红铜	7.48	1.03	34.95	38.91	16.61	1.02	0.10	1.05
锡青铜	5.88	1.14	37.84	44.07	9.32	1.75	—	0.97
神青铜	7.11	0.90	32.59	43.29	15.02	1.09	0.87	0.12



图14 神墩遗址远景

Fig 14 View of Shendun site

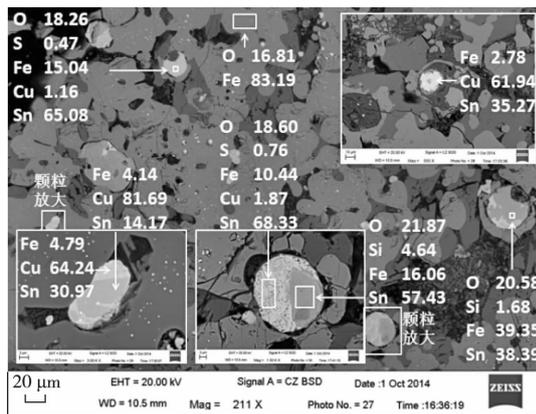


图15 渣样24238锡青铜、Sn-Fe矿物颗粒
Fig 15 Tin bronze and more Sn-Fe mineral particles in slag sample No. 24238

表5 神墩遗址炉渣基体成分

Table 5 Normalised compositions of slag samples at Shendun site

性质	样品号	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	S	Cu
红铜	24244	0.85	6.89	27.87	1.66	12.59	50.15	0.46	1.49
锡青铜	24238	0.77	5.28	21.76	0.80	4.57	66.82	1.30	0.43

2.6 池州船形山遗址

遗址位于池州市里山街道清溪村,北距长江约10 km。遗址处于丘陵谷地的前端,台墩型,高出地面近8 m,面积近8 000 m²(图16),年代西周至春秋。文化遗物可见夹砂红褐陶、原始瓷片。所发现的2件炉渣呈灰褐色非玻璃态,断面疏松并可见铜锈色、铜蓝色风化物。炉渣基体含Si较高,其中1件多见红铜颗粒,另1件多见锡青铜颗粒(图17),说明遗址中还存在着锡青铜冶金。表6为船形山遗址炉渣的基体成分。

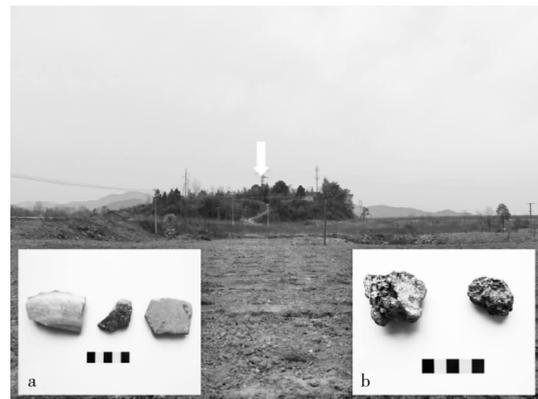


图16 船形山遗址远景:(a)文化遗物;(b)炉渣

Fig 16 View of Chuanxingshan site:

(a)Clay pottery, primitive porcelain; (b)Slag

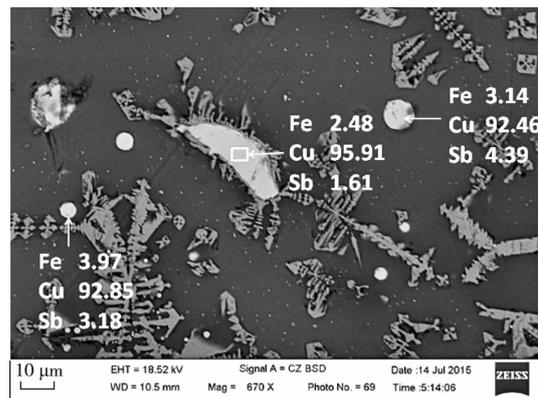


图17 渣样24287弥散分布的锡青铜颗粒

Fig 17 More antimony bronze particles in slag sample No. 24287

表6 船形山遗址炉渣的基体成分

Table 6 Normalised compositions of slag samples at Chuanxingshan site

性质	样品号	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	S	Cu
红铜	24288	0.68	11.65	70.45	2.95	1.78	12.49	0.09	13.53
锡青铜	24287	1.24	9.20	45.88	2.49	5.16	36.03	0.32	3.88

3 讨论

综合田野工作,可以认为皖南地区早期冶金遗址的主体年代为西周至春秋。而从师姑墩的发掘来看,上限可至夏商之际。根据炉渣所夹杂金属颗粒的成分判断,皖南地区冶金产品包括红铜、锡青铜、砷青铜、铋青铜4类。基于这批炉渣的物相成分与长江流域其它地区相似^[3,7],以及红铜渣数量明显多于与合金化有关的炉渣(考察所得的143件样品13件与As合金化相关,23件与Sn合金化相关),青铜冶金工序应为两步法:首先生产红铜并排出红铜渣,进而向含有Cu液的炉内添加Sn、As或Sb料冶炼青铜并排出青铜渣。红铜生产的矿石应来自本地,凤凰山、大工山、狮子山、铜官山四大古矿区就在皖南^[5]。而本文磨形山红铜渣24221可能与当地常见的菱形铜锭(木鱼山、江木冲、徽家冲等遗址均有发现)的生产存在着一定关联。经分析这些菱形铜锭为铜铁合金^[8],如2件贵池徽家冲的菱形铜锭分别含Cu 60.68%和59.35%,其它组分为Fe。作为红铜生产的成型制品,随着未来对更多菱形铜锭的分析将会有新的发现。

锡青铜生产所添加的锡料判断为锡砂(SnO₂、Sn-Fe矿物、Sn-Cu矿物),这是考虑到同1枚锡青铜渣中经常遇到锡青铜、锡砂颗粒共存的现象,如本文的牯牛山城、木鱼山、神墩遗址。皖南的锡料推测来自距离较近的赣北,依据基于以下几方面:1)矿山地理视角,目前安徽境内未见锡矿的报道,长江中下游锡产地只有赣北^[9]。且赣北有着诸多冶金考古发现,如瑞昌铜矿采矿时代可至中商^[10],石灰山等多处遗址还发现陶、石范^[11]。进而联系到赣北一带处于长江水系以及南北文化交流的路口,长江中下游还普遍发现以夹砂红褐陶、印纹硬陶、原始瓷为代表的共性文化遗物,说明皖南的锡料与赣北的原生锡矿存在密切关联。2)特征元素视角,赣北锡矿区例如张十八矿山共生Sn、As、Cu、Sb,红花尖、烂泥坊矿山还含Sn-Sb矿带^[9]。而皖南的大型冶金遗址木鱼山锡青铜颗粒内也可见As、Sb(图8),红铜渣中则不见该类组合的元素,从而为探究锡料来源提供了有益视角。3)地球化学视角,研究发现距离江西越近,青铜冶金中Sn信号越明显^[3]。皖南Sn料的成色品位、与锡青铜冶金相关的炉渣比例、含Sn信号的遗址比例均不及赣北、鄂东南甚至皖西南。

砷青铜冶金在皖南地区早期青铜生产中地位重要。除师姑墩外^[2],皖南还发现8处砷青铜冶金遗

址(木鱼山、夏家墩、大墩子、大孤墩、小孤墩、沙包墩、小脚园、七星墩)^[3]。该砷青铜冶金区的发现意义重大,说明皖南是国内除西北之外又一处冶炼砷青铜的地区^[12]。关于砷料的矿物工艺,由于各遗址红铜渣与铜矿石均不含As,As应有独立的来源,且与富As的皖南矿区有关^[13]。另外,由于皖南缺乏锡料且成色不足并会产生工艺难题^[3],而砷青铜性能又与锡青铜相近^[14],可能是当地砷青铜冶金兴起的技术因素。

船形山遗址是除鄂东香炉山之外^[7],再一次在长江中下游发现铋青铜冶金活动。铋青铜冶金在东西方早期研究中并不常见,已有研究涉及到冶炼工艺与矿石来源。如法国La Cappitelle遗址(公元前3千纪)除所发现十余枚炉渣均为铋青铜渣外^[15],还可见黝铜矿(Cu₁₂Sb₄S₁₃)矿石,冶炼工艺与孔雀石中添加黝铜矿有关。高加索地区自青铜时代早期(3300BC~2100BC)就有使用铋青铜(1%~20% Sb)的传统^[16],青铜时代晚期(1500BC~1150BC)变得更为流行。而格鲁吉亚还发现可能始自公元前19世纪开采的铋矿,所得铋料主要有2种:辉铋矿(Sb₂S₃)与黝铜矿[(Cu,Fe)₁₂Sb₄S₁₃]。截至2009年,安徽省金属铋的储量约为1.8万t^[17],矿山主要分布在皖南的青阳、东至县,原生矿石以辉铋矿(Sb₂S₃)为主,氧化矿石以铋华(Sb₂O₃)为主。这里的铋矿与船形山相距数十千米,能够为铋青铜冶金提供较便利的矿料支撑。还需要强调,由于香炉山、船形山发现的铋青铜渣数量较少,因而未必能代表当地早期冶金技术的主体面貌。

4 结语

皖南地区早期存在着配制锡青铜、砷青铜、铋青铜的3种合金技术。本研究无疑进一步增强对于长江中下游青铜产业格局的理解。近年来,北京科技大学李延祥团队开展包括皖南在内的长江中下游早期矿冶遗址考察研究,发现不只牯牛山这样的大城,许多中小型遗址上也生产青铜,有的还能铸造礼容器。这种简约的产业格局不同于冶铸分离、王权严控下生产礼容器的中原地区,在当地未能发挥出犹如中原体系的社会效力,两者的文化背景也有所出入。但需注意,遗址上文化标识物的时代适值长江中下游区域性文化的活跃时期,其复杂社会日益加深、系统整合相对较强等时代特征可能与当地冶金技术的平稳发展关联密切。另外,限于目前皖南地区的考察研究具有区域或时代的不均衡性,未来的工作尚

需进一步深化完善以及引入更多的科技手段。

致谢:由衷感谢铜陵市博物馆唐杰平、南陵县博物馆王陵华、贵池市文管所赵建明等诸位先生在田野考察中的大力支持与热忱帮助。

参考文献

- [1] 安徽省文物考古研究所. 安徽铜陵县师姑墩遗址发掘简报[J]. 考古, 2013(6):3-21.
Anhui Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology. Excavation report of Shigudun site in Tongling county, Anhui province [J]. Archaeology, 2013(6):3-21.
- [2] 王开, 陈建立, 朔知. 安徽铜陵县师姑墩遗址出土青铜冶铸遗物的相关问题[J]. 考古, 2013(7):91-104.
WANG K, CHEN J L, SHUO Z. Relevant issues on bronze casting ruins of Shigudun site in Tongling county, Anhui province [J]. Archaeology, 2013(7):91-104.
- [3] 崔春鹏. 长江中下游早期矿冶遗址考察研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
CUI C P. Investigation and study on early mining and smelting sites in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016.
- [4] 崔春鹏, 李延祥, 陈建立, 等. 安徽铜陵夏家墩遗址出土青铜冶金遗物科学研究[J]. 考古, 2020(11):91-105.
CUI C P, LI Y X, CHEN J L, et al. Scientific analysis on the bronze smelting relics from Xiajiadun Site in Tongling county, Anhui province [J]. Archaeology, 2020(11):91-105.
- [5] 安徽省文物考古研究所. 南陵县牯牛山周代城址[M]//中国考古学会. 中国考古学年鉴(1999). 北京: 文物出版社, 2001:182-183.
Anhui Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology. Guniushan city ruin during the Zhou Dynasty in Nanling county [M]//Archaeological Society of China. Annals of Chinese Archaeology (1999). Beijing: Cultural Relics Press, 2001:182-183.
- [6] 杨立新. 安徽沿江地区的古代铜矿[M]//安徽省文物考古研究所. 文物研究(第八期). 合肥: 黄山书社, 1993:194-203.
YANG L X. Ancient copper mines along the Yangtze River in Anhui Province [M]//Anhui Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology. Heritage studies(8). Hefei: Huangshan Press, 1993:194-203.
- [7] 李延祥, 崔春鹏, 李建西, 等. 大冶香炉山采集炉渣初步研究[J]. 江汉考古, 2015(2):93-100.
LI Y X, CUI C P, LI J X, et al. Primary study on the slag from Xianglushan Site in Daye, Hubei province [J]. Jiangnan Archaeology, 2015(2):93-100.
- [8] 汪景辉. 安徽古代铜矿考古调查综述[M]//安徽省文物考古研究所. 文物研究(第八期). 合肥: 黄山书社, 1993:204-210.
WANG J H. A summary of ancient copper mines survey in Anhui Province [M]//Anhui Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology. Heritage studies(8). Hefei: Huangshan Press, 1993:204-210.
- [9] 江西省地质局 916 大队. 江西德安曾家垅锡矿[R]. 北京: 全国地质资料馆 72233 号, 1986.
Geological Survey of Jiangxi Province. Zengjialong Sn deposits in Dean county, Jiangxi province [R]. Beijing: National Geological Archives of China, 1986.
- [10] 江西省文物考古研究所铜岭遗址发掘队. 江西瑞昌铜岭商周矿冶遗址第一期发掘简报[J]. 江西文物, 1990(3):1-12.
Jiangxi Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology. First excavation report of the Tongling mining and smelting site in Shang and Zhou Dynasties at Ruichang county, Jiangxi province [J]. Cultural Relics of Jiangxi, 1990(3):1-12.
- [11] 江西省文物工作队, 德安县博物馆. 江西德安石灰山商代遗址试掘[J]. 东南文化, 1989(专辑 1), 13-25.
Jiangxi Provincial Team of Cultural Relics, Dean County Museum. Trial Excavation of Shihuishan site in Shang Dynasty at De'an county, Jiangxi province [J]. Southeast Culture, 1989(Z1):13-25.
- [12] 李延祥, 陈国科, 潜伟, 等. 敦煌西土沟遗址冶金遗物研[J]. 敦煌研究, 2018(2):131-140.
LI Y Y, CHEN G K, QIAN W, et al. Research of the metallurgical remains in the Xitugou site at Dunhuang [J]. Dunhuang Research, 2018(2):131-140.
- [13] 肖细元, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题[J]. 地理研究, 2008(1):201-212.
XIAO X Y, CHEN T B, LIAO X Y, et al. Regional distribution of arsenic contained minerals and arsenic pollution in China [J]. Geographical Research, 2008(1):201-212.
- [14] 崔春鹏, 李延祥, 潜伟. 近年国外早期砷铜冶金的研究进展[J]. 中国国家博物馆馆刊, 2020(9):147-160.
CUI C P, LI Y X, QIAN W. Research progress abroad in recent years in early arsenic-copper metallurgy [J]. Journal of the National Museum of China, 2020(9):147-160.
- [15] AMBERT P, BALESTRO F, LAROCHE M, et al. Technological aspects of the earliest metallurgy in

France; 'Furnaces' and slags from La Capitelle du Broum (Peret, France) [J]. The Journal of the Historical Metallurgy Society, 2013(1):60-74.

- [16] DILLIS S, HAM-MEERT A L, LEEMING P, et al. Antimony as a raw material in ancient metal and glass making: Provenancing Georgian LBA metallic Sb by isotope analysis[J]. Science & Technology of Archaeological

Research, 2019(11):1-15.

- [17] 吴礼彬, 柳丙全, 虞积荣, 等. 安徽省锑矿资源潜力分析及成矿远景区[J]. 国土资源情报, 2011(2):40-44.
WU L B, LIU B Q, YU J R, et al. Potential analysis and prospecting zones of the antimony resource in Anhui province[J]. Land and Resources Information, 2011(2):40-44.

~~~~~  
(上接第 71 页)

- [11] 孙会兰, 涂赣峰, 毕诗文, 等. 七铝十二钙的合成及其在高碳钠铝酸钠溶液中的溶出性能[J]. 轻金属, 2007(11):17-19.

SUN H L, TU G F, BI S W, et al. Synthesis of seven-aluminum twelve calcium and its dissolution performance in high-carbon sodium aluminate solution [J]. Light Metals, 2007(11):17-19.

- [12] TODA Y, MIYAKAWA M, HAYASHI K, et al. Thin film

fabrication of nano-porous  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal and its conversion into transparent conductive films by light illumination[J]. Thin Solid Films, 2003, 445(2):309-312.

- [13] CHATTERJEE A, NISHIOKA M, MIZUKAMI F. A periodic first principle study to design microporous crystal  $12\text{MO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  for selective and active O radicals encaging[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 390(4/5/6):335-339.