

第八章

砷和锌的早期实验研究及其 成果

元素砷是拉丁语 arsenicum 的译音，它是来自于古希腊、古罗马人对雌黄 (As_2S_3) 的称谓。西方化学史家一般都认为最早从化合物中分离出单质砷的是 13 世纪德国炼金术士阿尔伯特 (Aibertum Magnus, 1193 或 1207—1280 年)。他曾用一份雌黄与两份肥皂共热，游离出所谓的“金属雌黄”，但是他对这种物质的性质没有更多的描述。直到 16 世纪，瑞士医药学家帕拉塞斯 (P.A.Paracelsus, 1493—1541 年) 才说明“将古代砷 (砷的硫化物) 与蛋壳共热”而得到的“色如白银”的物质即是所谓的单质砷。

利用含砷矿物在中国有着悠久的历史。西周时期，先民已在染色中使用了雌黄。到了战国，雌黄、雄黄、礬石等含砷矿物已被广泛地用于医疗中。当秦汉之际炼丹术兴起之后，这些被视为有特殊功效的含砷矿物便成为丹家常采用的药剂。这些矿物在煅烧中极易分解，可能因升华而产生氧化砷 (即砒霜)。当氧化砷再与富含碳的物质 (如木炭、油脂、松香等) 混合加热，就有可能析出单质砷。此外，雌黄、雄黄与金属铁、锡等接触并一块被加热时，也有可能游离出砷来。因此，中国古代的一些医药家或炼丹的方士都有可能在自己配药制药实践中分离出单质砷。可惜的是，他们并没有意识到他们发现了一种新物质，也没有对这一发现作客观的介绍。也可能有一些零散的描述，要么已散佚，要么没找到。近年来一些学者的实验研究，对此有了新的发现和新的认识。

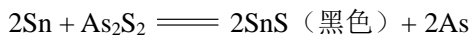
第一节 中国古代是否曾炼得单质砷的实验研究

自然界中，以游离状态存在的单质砷极少，而含砷的矿物却是种类很多，常见的有雄黄、雌黄、礬石、砒石等。雄黄呈红色，粉末为橘黄色，又名鸡冠石，主要成分为 As_2S_2 。雌黄表面橘黄色，常呈不规则块状，主要成分为 As_2S_3 。礬石在矿物学中称毒砂，锡白色或带褐黄色，有金属光泽，不透明，主要成分为 FeAsS ，实为硫砷铁矿石。砒石为氧化砷矿石，呈白色或灰白色，亦有显红、肉红色者，主要成分为 As_2O_3 。

这四种含砷矿物，尤其是雄黄、雌黄在炼丹术肇兴之时已被方士们所器重。他们通过升炼方法精制雄黄、雌黄，丸而食之，希冀长生，故雄黄有一个耐人寻味的隐名：“真人饭”。许多方士对这些含砷矿物的炼制实验，在许多丹书中多有记载。例如，成书于西汉末东汉初的《黄帝九鼎神丹经》之第三丹（近人研究表明该丹升华产品中就含有单质砷）；东汉时已问世的《九转流珠神仙九丹经》之“饵雄黄法”；唐初孙思邈《太清丹经要诀》之“造赤雪流珠丹法”；《千金要方》中的“太一神精丹方”等，要么讲述精制雄黄，要么提取砒霜。到了宋元以后，砒霜便成为百姓熟知的剧毒药了。当把砒霜（或天然砒石）、雄黄、雌黄和动物脂肪（例如，猪脂）、草木药一起放在丹釜中密闭加热，生成的炭质就会把元素砷还原出来，而凝结在上釜内壁上，这种情况在炼丹术中是常常会遇到的。假若以草木药制伏砒霜，就会得到银灰色的晶态砷，当时的丹家称其为“死砒”。在宋元时期的炼丹术中，大量出现了所谓的“死砒”。尽管它在当时的方士眼中，不被看重，只是用来代替砒霜直接点化丹阳银（铜砷合金）。但是，在古代化学中却是意义重大，因为所谓的“死砒”即是游离态元素砷。表明中国炼丹家可能是世界上元素砷的最早发现者。

学者王奎克等在 1981 年最先提出：葛洪在《抱朴子内篇·仙药》中谈及一个“饵雄黄方”，若如法炮制，便可能产生元素砷。依该方子最后一句话，即以猪脂、松脂、硝石三物与雄黄合炼，就有可能得到单质砷。其后，北京大学赵匡华教授和清华大学的郑同都对此做了模拟实验，结果表明，是否产生元素砷，还是生成氧化砷，则要看松脂、猪脂和氧化剂硝石间的比例。硝石多则生成氧化砷（并可能发生爆燃），若硝石少则确实会生成元素砷。依葛洪对产物的描述，此方的反应产物当是氧化砷。

接着，赵匡华等指出，孙思邈《太清丹经要诀》中的“伏雄雌二黄用锡法”所得到的产物中，有元素砷的存在。该丹法云：“雄黄十两，末之，锡三两。铛中合熔，出之，入皮袋中揉使碎。入坩埚中火之：其坩埚中安药了，以盖合之，密固入风炉吹之，令坩同火色。寒之开，其色似金。”依此法他们做了模拟实验，证明在此过程中发生了以下化学反应：



产物中的二硫化锡，是轻飏的金黄色片状结晶，西欧称其为“彩色金”；用 X 射线粉末衍射分析法检测产物，证明其中确实包含元素砷，但是孙思邈似乎未注意到这种银灰色的坚硬晶体，故没有对它进行描述。

宋代以后，炼丹家们经常用草木药来制伏砒霜，这时他们注意到混在产物中的灰白色的晶态砷，称其为“死砒”。宋代丹经《丹房奥论》里说：“砒霜草伏真死，可点铜成银”。丹书《庚道集》中的相关记载则更多、更具体。其卷六就有“葛仙翁见宝砒”和“煅信法”中分别记录了两个“死砒法”的方子。前者谓：“川椒、

苍术、川狼毒、川练子、石韦、紫背虎耳。以信十两为末，一处研匀，入砂罐内，用水鼎（即罐盖）打一盏水，[火煅砂罐，水鼎内]大沸为度。候火消，次日取出。色如银，可以作柜，立可点化”。

这两个“死砒法”原来都出自于《丹阳术》一书，传世时间大约在南宋时期。这两则“死砒法”，赵匡华都进行过模拟实验，并以X射线粉末衍射分析法对生成的“色如银”的“死砒”作了鉴定，确认它们正是元素砷。赵匡华还做了许多相关的模拟实验。结论是可以肯定至迟在宋代，中国炼丹家已取得并认识元素砷，利用它来点铜成“银”，即丹阳银。

第二节 源于炼丹术的砷铜合金

砷铜是中国古代铜合金的重要品种，一般是指铜砷二元合金，广义的“砷铜”也包括砷含量超过2%的砷锡青铜、铋砷青铜、铅砷青铜及铅锡砷青铜。

中国古代的铜砷合金首先是在试炼人造金银的过程中由方士们发现的。在中国炼丹术中，那些制作“黄金”、“白银”的方术通常称之为黄白术。方士们使用所谓的“点化药”与铜、锡、铅、汞等金属合炼，得到金黄色的合金称之为“药金”；银白色合金称为“药银”。雄黄、雌黄、砒黄就是很重要的点化剂。点化成的含砷铜合金若从颜色来区分则有两种，含砷在10%以下的呈金黄色，方士们称其为“药金”；含砷在10%以上的，呈银白色，方士们称之为“药银”或“丹阳银”。其实前者是砷黄铜，后者是砷白铜。

中国铜砷合金的试炼在炼丹术发展的初始，即西汉初年，即已进行。因为在中国的炼丹活动中，在“假求外物以自坚固”的丹药观指引下，炼制可以饵食的“药金”、“金液还丹”成为重要的探索方向。

西汉淮南王刘安（公元前179—前122年）主撰的《淮南子》中就有“淮南王饵丹阳之伪金”之说。按说丹阳郡是当时产“善铜”的著名地区。所谓“丹阳之伪金”应是丹阳产的精铜经点化而成的黄色“药金”。古代的丹阳郡包括茅山在内，是经久不衰的炼丹圣地。魏晋时期的炼丹大师葛玄、葛洪祖孙，南朝齐梁时炼丹家陶弘景都在茅山炼过丹。葛洪在《抱朴子内篇·黄白》中便明确记载了用雄黄点铜为伪金的真秘。陶弘景在其编的《名医别录》中已说“雄黄得铜可作金”，“以铜为金亦出黄白术中。”当时以雄黄点铜成金是因为当铜砷合金中含砷量较少，故呈黄色。后来由于点化技术的提高或点化药的改进（改用砒石或砒霜），合金中砷含量增加，逐渐出现点化砷白铜的技艺。

出道于茅山，宣称自己得到了大茅君真秘的隋代方士苏元明（道号青霞子）在其所撰的《宝藏论》中就介绍了他制取砷黄铜（伪金）、砷白铜（伪银）的经验：“雄黄若以草伏住者，熟练成汁，胎色不移，若将制诸药成汁添得者，上可服食，

中可点铜成金，下可变银成金。”“雌黄伏住火，胎色不移，鞣熔成汁者，点铜成银。”“砒霜若草伏住火，烟色不变移，熔成汁添得者，点铜成银。若只质枯折者不堪用。”这三段文字由于是炼丹家的术语，比较隐晦难懂，又过于简练，实在难以逐句解释。其大致的意思是：用草灰（含较多碳酸钾）与雄黄或雌黄或砒霜一起加热（即伏火），便可生成不易挥发的砷酸钾，砷酸钾熔化后又与铜末、木炭一起加热熔化，便可生成黄色或白色的砷铜合金（从颜色上看，它们很像黄金、白银）。在《宝藏论》一书中，还列举了当时的假金 15 种、假银 17 种，其中就有雄黄金、雌黄金、雄黄银、雌黄银、砒霜银等。表明当时在丹家的实验中，利用含砷矿物点化铜成假金、假银已很寻常。

从炼制砷黄铜进步到炼制砷白铜，大约在东晋时期；意识到炼制砷白铜使用砒霜作为点化剂较“三黄”要好，大约是在南北朝以后。这是在总结经验基础上而获得的又一进步。在唐肃宗乾元年间（758—760 年）问世的金陵子著述的《龙虎还丹诀》中，对用砒霜点化砷白铜的技艺有翔实的记载。其制法是先先将砒黄、雄黄等加工制成升华的束丝状砒霜，金陵子称其为“卧炉霜”，再用它来点化铜成丹阳铜。原文如下：“取前件霜（卧炉霜），每二两点一斤……丹阳（赤铜）可分作两坩，每坩只可著八两……每一两药（ As_2O_3 ）分为六丸，每一度相续点三丸。待金汁如水（铜熔化成液），以物直刺到坩底，待入尽，即以炭搅之，更鼓三、二十下。又投药，如此遍遍相似，即泻入华池（醋）中，令散作珠子，急用柳枝搅，令碎，不作珠子亦得。又依前点三丸，亦投入池中，看色白未，若所点药不须（疑为“慎”字之讹），将（被）火烧却，其物即不白，更须重点一遍，以白为度。生药点坩甚难，所投点大须在意，冷热相冲，金汁迸出坩，遍遍如此，折损殊多，其坩稍宜深作，若能使金汁如水，点者为上。”

这段文字叙述条理清晰，对试验中的现象描述亦颇生动，对注意事项和操作要点也有周到交代。北京大学赵匡华教授等如法进行了模拟实验，顺利地得到含砷 9.92% 的砷白铜。由此看来，当时的点化砷白铜技术已相当成熟。在点化过程中已去掉那些不必要的药物。

北宋末年的何蘧所撰的《春渚纪闻》中有一段“丹阳化铜”的掌故，谓：“薛驼，兰陵人，尝受异人煨砒粉法，是名丹阳者。余尝从惟湛师之，因请其药，取药贴，抄二钱匕相语曰：‘此我一月养道食料也，此可化铜二两为烂银……其药正白，而加光灿，取枣肉为圆，俟熔铜成汁，即投药坩坩中，须臾，铜中恶类如铁屎者，胶著坩面，以硝石搅之。倾槽中真是烂银，虽经百火，柔软不变也。此余所躬亲试而不诬者。”这种炼丹方士的技巧，对于一般文人和百姓仍是奇闻，故说起来不是很清楚，有点难懂。

到了元、明时期，这种以药点化的“白银”——砷白铜逐渐为众人所知，丹经之外的许多著作多有提及，并直接称之为白铜。例如，元人撰（托名苏轼）的《格

物粗谈》就说：“赤铜入炉甘石炼为黄铜，其色如金；砒石炼为白铜；杂锡炼为响铜”。明代宋应星在《天工开物》中说：“铜以砒霜等药制炼为白铜”、“凡红铜升黄（用炉甘石）而后熔化造器，用砒升者为白铜器，工费倍难，侈者事之”。李时珍在《本草纲目》中也说：“铜有赤铜、白铜、青铜……赤铜以砒石炼为白铜。”

人们对砷铜合金的认识还有另一路径，这就是砷铜的冶炼。根据矿床学的成矿原理，金属铜矿的原生矿物都是硫化矿物，而露在地表的硫化矿经过风吹日晒，氧化成各种次生矿物，例如，氧化物、碳酸盐、硫酸盐、碱式碳酸盐、氯化物等矿物。在地表或浅层的氧化矿物首先被发现和利用，在高温下冶炼出铜及铜合金。如果铜的硫化矿伴生有含砷的矿物，砷很容易进入铜中，砷铜合金就会被冶炼而得。对于砷的氧化矿物，在一定的还原气氛下，可直接投入熔融的铜中，很容易得到砷铜合金。因此在铜冶金发展的初期，人们采集地表中的孔雀石等氧化铜矿进行冶炼，当混入含砷的氧化矿时，会得到砷铜合金。

历史上，伊朗的 Susa 和以色列的 Timna 遗址的发现表明，公元前 4000 年左右，砷铜就为人们所使用。随后，砷铜的使用迅速扩展到整个西亚和东欧。通过对 2000 多件近代出土的铜器的研究分析表明，在早期青铜时代（公元前 3000—前 2200 年），砷铜使用十分普遍，超过全部检测样品的 2/3；在中期青铜时代（公元前 2200—前 1600 年），砷铜使用仍很多，约占 1/4 至 1/2 的比例。对环黑海地区的数千件铜器进行分析，发现在早、中期青铜时代，砷铜占有绝对的优势，分别为 70% 和 60%。到了公元前 1600 年，即欧亚大陆的大部分地区已进入以锡青铜为主的晚期青铜时代，砷铜的使用在减少，仅有高加索、顿河流域、伏尔加河流域、外贝加尔地区等地，由于资源的关系，还有一定比例的砷铜存在。

在中国，仅在新疆哈密地区和甘肃的河西走廊发现了公元前 1800 年前的砷铜存在。该地区的确具有富含砷的硫化铜矿，但是至今尚未发现冶炼遗址，无法通过冶炼遗物作进一步分析研究。另一方面，砷黄铜、砷白铜虽然被冠以“药金”、“药银”，一度被方士看好，但是假的终究会被看穿。砷铜合金虽然也光洁灿烂，但它并不实用，以至逐渐被淘汰。原因是多方面的：其一，有很大毒性，在使用中古人早有觉察，唐人辑的《黄帝九鼎神丹经诀》卷十九中就有“杀丹阳毒法”；其二，砷铜性质不稳定，放置日久，其中砷质会逐渐挥发，颜色变黄，并出现斑痕；其三，炼制困难，而且常致操作的工匠中毒。因此传世或出土的青铜文物中，砷白铜极为罕见。

第三节 锌黄铜的历史

锌黄铜（锌铜合金）一直备受器重，因为它具有金黄色而貌似黄金。人类认识和利用金属锌也是从锌黄铜开始的。为什么人类先认识锌黄铜而不是金属锌呢？原

因如下：其一，若以炭还原氧化锌的矿物（自然界主要有菱锌矿，中国古代称之为“炉甘石”，其主要化学成分为 ZnCO_3 ），由于氧化锌还原反应的温度在 1000°C 以上，而金属锌的沸点只有 907°C ，故反应生成的金属锌，它会呈蒸气状态逸出炼炉，飞散跑掉，因此在普通的竖炉中冶炼是很难得到金属锌的，古代的人们也很难意识到它的存在，当然也就很难得到它。例如，我国古代在很早就已掌握炼铅的技术，当遇到铅锌矿时（湖南地区就有大量的铅锌矿），在冶炼出金属铅的同时，也会生成金属锌，但是因为炼炉不是密封的，呈蒸气状的金属锌就会跑掉，所以长期以来人们都没有发现它；其二，锌蒸气化学性质很活泼，一遇空气又会再被氧化；其三，锌蒸气与还原反应产生的二氧化碳在较低的温度下（ $600\sim 700^\circ\text{C}$ ）又会发生逆反应，再度生成氧化锌。以上三点是近代化学家对金属锌研究的成果，古人当然是不知晓的。由此可见，说锌是古代最难冶炼的金属，一点也不过分。

明代宋应星在《天工开物》中说：“凡倭铅（即锌），古书本无之，乃近世所立名色。其质用炉甘石熬炼而成。”“此物无铜收伏，入火即成烟飞去。以其似铅而性猛，故名之曰‘倭’云。”此说很确切，冶炼锌必须在密闭的、上有冷凝收集装置的反应罐中进行。当采用金属铜与氧化锌矿石在一起用木炭还原时，还原出来的锌蒸气会立即溶解到铜中而不致飞散，即宋应星所讲的锌蒸气用铜收伏。这样就可以炼得锌黄铜。故在历史上，人们很早就炼得锌黄铜，而炼得金属锌则远远地滞后。所以锌黄铜的出现并不意味着已掌握冶炼锌的技术。

在我国新石器时代晚期，在炼铜过程中因偶然利用了铜锌共生矿而炼出过锌铜合金，例如陕西临潼姜寨出土的仰韶文化的残铜片就是锌黄铜。这种无意识的偶得与锌铜冶炼工艺的发明和技艺的掌握应是两码事，不能混为一谈。现在一般公认人造锌黄铜在我国最早出现于 6 世纪南朝梁代（公元 502—557 年）。

为了更好地认识锌黄铜的历史，必须对古籍中的“鍮”字的内涵及其演变有所了解。在明代以前的史籍中，常把锌黄铜称作“鍮石”或“鍮石”“鍮铜”，也简称为“鍮”。实际上，古代的“鍮石”并不专指锌铜合金，而是泛指一些金黄色的石头，如黄铜矿、黄铁矿等矿石。后来出现了锌黄铜，在外观上与它们相似，故也称之为“鍮石”，但为了加以区别，就把黄铁矿等叫做“自然鍮”，把锌黄铜叫做“人造鍮”。因此要作出准确的判断，还必须根据对它的描述，加以辨别。

还应该注意的是，在元代以前，锌黄铜并没有被称为“黄铜”，而以“鍮”称之。那时的“黄铜”有多种含义。例如，有的丹书把“雄黄金”、“丹阳金”也称为黄铜。由此可见，在那时黄铜与鍮铜具有不同的含义。

出现在南北朝的鍮铜是自己制造的，还是从域外输入的？这个问题一直存在争论。从目前掌握的客观资料来看，实事求是地说，初时是通过中西（主要是西亚）交流而引入的可能性很大。就世界范围来看，古罗马人最早掌握了锌黄铜冶炼技术，因为在公元前他们已普遍地使用锌黄铜铸造的钱币了。又由于商品的交流，锌黄铜

的冶炼技术推广到中亚波斯和南亚印度大陆。

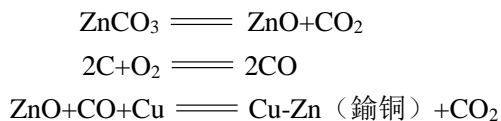
唐初我国高僧玄奘赴天竺求取真经。回国后，他把在西域各国的见闻，特别是各种的寺庙情况都写进了《大唐西域记》这本书中。在介绍“梵衍那国”的大佛像时写道：“王城东北山阿有立佛石像……东有伽蓝，此国先王之所建也。伽蓝东有鎔石释迦佛立像，高百余尺，分身别铸，总合成立。”这样大的佛像至少需要几万斤鎔铜原料，尽管采用分铸法，铸造的规模和难度是可以想像的。类似的鎔铜佛像在羯若鞠阇、婆罗痾斯、摩揭陀等国皆有，表明鎔铜的冶炼和铸造工艺在那里已很成熟。书中还指出印度大陆和中亚波斯诸国都产鎔铜。可见在当时（唐初，7世纪），印度、西域许多地区已有规模宏大的冶炼鎔铜的作坊。

我国在隋唐时期才有较多的鎔铜出现，而且以小件鎔铜器物居多。这时期的著作亦有许多关于波斯鎔和推崇波斯鎔的记载。例如《隋书》（卷八三）记载：“波斯……土多鎔石与金、银、铜、镔铁、锡……帝遣云骑尉李显通波斯，寻遣使随显贡方物。”又例唐初医药大师孙思邈在其专著《太清丹经要诀》中多处提到“波斯鎔”。唐人所辑的《黄帝九鼎神丹经诀》（卷十九）在“杀鎔铜毒法”中明确要“用真波斯马舌色上鎔”。可见隋唐时期有较多的波斯鎔输入我国，连炼丹家都常接触它，并被人们尊为上品。

中国与波斯在公元一二世纪已有相当多的通商往来，鎔铜作为货币或工艺品进入我国是完全可能的，隋唐时期恰是这种交流进入盛行的阶段。有了波斯鎔铜及其生产技艺作为借鉴，我国先民移植或掌握制鎔技术是不难的。

我国直至宋代才出现有关冶炼鎔铜的记载。现存最早记载见于丹书《日华子点庚法》。日华子系五代末宋初的炼丹和医药学家，名字叫大明，福建四明人，日华子是他的道号。宋初开宝年间（968—976年）问世的《日华子本草》虽已亡佚，但其“点庚法”的要点被收录在宋人汇辑的丹经《诸家神品丹法》之中，原文如下：“百炼赤铜一斤，太原炉甘石一斤，细研。水飞过石一两，搅匀，铁合内固济阴干（按：漏记了木炭）。用木炭八斤，风炉内自辰时下火，煅二日夜足，冷取出，再入气炉内煅，急扇三时辰，取出打开，去泥，水洗其物，颗颗如鸡冠色。母一钱点淡金一两成上等金。”

在风炉中，炉甘石、木炭与赤铜间发生如下化学反应：



日华子之后，宋代方士崔昉（字晦叔，道号文真子，宋仁宗时曾在湖南为官）撰写的《大丹药诀本草》（后世称为《外丹本草》），也作了简要介绍：“用铜一斤，炉甘石一斤，炼之即成鎔石一斤半。”及至宋代景德年后，民间以药（即炉甘石）点制鎔铜的活动已相当普遍。因为民间无铜，只好用铜钱作原料点化制鎔铜，皇帝

闻之，甚忧。《宋会要辑稿·食货三四之二一》记载：“景德三年，神骑卒赵荣伐，登闻鼓言，能以药点铜为鎗石，帝曰：‘民间无铜，皆熔钱为之，此术甚无谓也。’诏禁止之。”

以炉甘石点化铜为鎗铜的技术到了明代中期开始有了变化。这就是人们成功地冶炼出金属锌，再用金属锌直接点化铜为鎗铜。从技术上来说方便多了。

第四节 金属锌的冶炼

世界上最早冶炼出金属锌的是亚洲的两个大国：中国和印度。而且他们又是各自独立地发明了炼锌技术。在印度的拉贾斯坦邦阿拉瓦利山区扎瓦尔铅锌矿区，近年来发现了公元 12—19 世纪大规模炼锌遗址。出土有目前世界最早的锌冶金遗物。明代宋应星在其所撰的《天工开物》中，对当时的炼锌工艺作了简明而又清晰的介绍，可以证明中国至迟在明代中期已成功地冶炼出金属锌。然而，中国还没有发现早期的炼锌遗址。有学者认为北宋铸钱使用的“黑锡”就是锌，但未成定论。

“倭铅”一词是明代时对金属锌的称谓。宋应星在《天工开物》中是这样介绍的：“凡‘倭铅’古书本无之，乃近世所立名色。其质用炉甘石熬炼而成，繁产山西太行山一带，而荆衡次之……以其似铅而性猛，故名之曰‘倭’云。”

关于倭铅的冶炼，明代宋应星是这样记述的：“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，发火煅红。罐中炉甘石熔化成团。冷定毁罐取出，每十耗其二，即倭铅也。”这段记述应是调查实录。由于宋应星未曾亲自参与生产过程，他的实录出现了疏漏。例如，他没有注意到在炼锌的泥罐中除了炉甘石外，还应有作为还原剂的木炭或煤粉，否则炉甘石还原反应无法发生。又例如泥罐炼锌（见图 8-1），若罐的上、下部受热均衡，基本等温，金属锌就难以冷凝下来。最关键是没有说明泥罐的内部结构，使人难以臆测罐内的反应和冷凝过程。为此，后人对此冶炼过程出现两种看法，有的认为此工艺属于蒸馏法；另有人提出它是“回流法”。后一种观点的根据是锌没有被蒸馏到罐顶而是留在罐中，与反应物混杂在一起。但是，从理论上来分析，后面这种说法难以信服。若属于蒸馏法，则反应过程在罐内又是如何完成的呢？难以想象。

近年来，北京科技大学冶金与材料史研究所的学者通过对我国传统炼锌工艺的实地调查，令人信服地解开了这个谜。在我国滇东北、黔西一带盛产菱锌矿和煤，当地民间至今仍保留着相当原始的炼锌工艺。他们来到了贵州赫章县白果及妈姑地区对现存的土法炼锌作坊进行考察，他们发现由泥制成的炼锌罐（见图 8-2）。



图 8-1 炼锌图（摘自喜咏轩丛书《天工开物》）

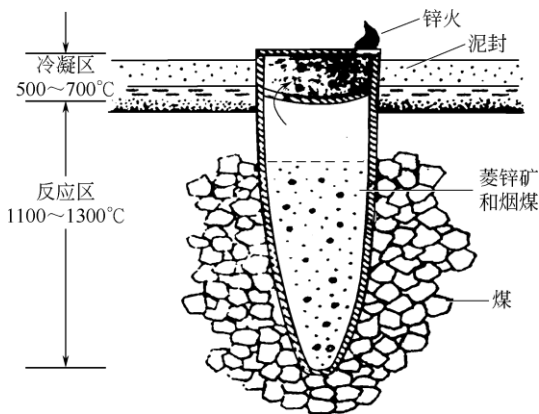


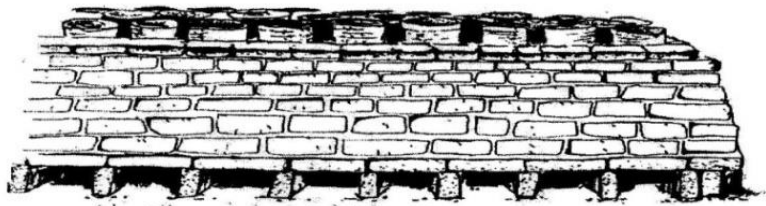
图 8-2 土法炼锌所用蒸馏罐的纵剖面
（摘自《中国大百科全书·矿冶卷》）

其炼锌的步骤和过程大致上是：将菱锌矿粉与煤粉混匀装入反应罐里（不可装满，留 $1/4 \sim 1/5$ 空间）。将多个反应罐并排列在蹲砖上，四周以煤饼垫塞后点火，各

罐间在距离口沿 5~10 厘米处,以泥浆把火封住。等待一定的时间后,在反应罐内的上部用耐火泥做成一个“斗”形隔板镶上,但在其一侧则要留一个通气孔。待反应罐内反应开始后加盖,但盖不可太严,必须在“斗”的通气孔相对的另一侧留出一条月牙形排气孔隙。当反应罐中物料达到 ZnO 的还原温度时,锌蒸气便进入“斗室”,遇盖迅速冷凝,形成液态锌,于是滴下聚集到“斗”中。当然会有少量蒸气要随 CO、CO₂ 气从排气孔溢出,生成 ZnO 而黏结在口沿,工匠们把这种凝结物形象地呼之为“狗耳朵”。一炉料大约需经 8 小时的冶炼,冷却后再将罐夹出,毁斗取锌饼。一个“斗”大约可得一斤纯度在 98% 以上的粗锌饼。这一炼锌的工艺过程与宋应星在《天工开物》中的描述基本一致,具有极大的参考价值。

近年,在重庆市丰都县、石柱县以及广西壮族自治区的环江县等地发现了数十处明末清初的炼锌遗址,其中的丰都县庙背后遗址经发掘发现了与宋应星记载年代接近,坍塌结构相同的冶炼遗存,其坍塌上部的结构可完整地复原,弥补了文献记载的不足。

考古发现,各地的炼锌炉有多种类型,不同的时期有不同的式样。中国钱币博物馆的周卫荣在考察后指出,古代炼锌炉主要有铅炉、马槽炉、爬坡炉、马鞍炉等几种。铅炉是早期的炼锌炉[见图 8-3(a)],最简单;马槽炉是早期铅炉的改进型[见图 8-3(b)],约相当于两个铅炉头碰头的串联;爬坡炉,相当于两个铅炉按一定坡度的并联;马鞍炉,其炉形像马鞍子,在中间隔墙两边以对称方式置反应炉,使用最为广泛。

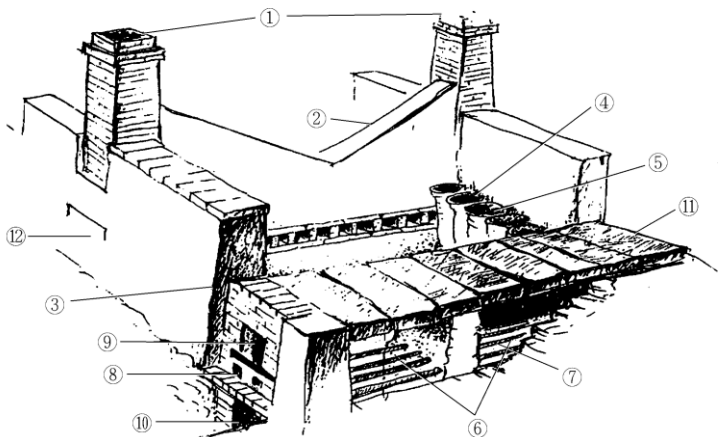


(a) 铅炉



(b) 马槽炉





(c) 马鞍炉

图 8-3 各种式样炼锌炉

典型的马鞍炉构造如图 8-3(c) 所示, 图中: ①烟囱, 高约 3 米, 一侧一个, 两侧烟囱间距 (即炉宽) 约 3.5 米; ②隔墙, 就是鞍子, 将炉子对称分布, 内有通道与烟囱相连; ③反应罐的内膛, 为一平整的夯土台, 一般为 2 平方米; 火焰通风口则要保证炉内火焰由炉膛顺势向上至烟囱; ④反应罐 (又称蒸馏罐或炼锌罐), 是传统炼锌炉的核心; ⑤炉膛; ⑥炉条; ⑦隔墙; ⑧通风口, 一般长 3.5 米×宽 0.4 米×深 1.7 米左右; ⑨加煤口, 也就是火门, 两侧对称, 一边一个; ⑩掏煤灰口; ⑪炉面, 炉膛正上方用砖覆盖好的平面, 是蒸馏过程开始后炉上唯一可站人操作的地方; ⑫烟囱备用口, 用于清理烟囱、烟道。

炼锌罐的制作与制陶差不多, 首先是选料、配料, 选用黑泥 (煤层下面有黏性的一种泥土)、白泥 (当地一种色泽发白, 即含氧化铝较高的黏土)、砂荒 (介于煤层与土层之间的一种砂土, 无燃烧性能), 按 100:50:230 比例混合, 加水调和拌匀成泥坯, 再在慢轮上手制成型。高约 80 厘米, 上口径 3~4 厘米, 底径 20 厘米的锥形状。烘干后再装入窑中, 用煤火烧 8 小时, 柴火烧 15 小时, 即成。

马鞍炉炼锌的具体操作如下:

在冶炼前, 须将锌矿石和还原剂煤敲碎、过筛, 再按一定比例混合拌匀。这混合比例视锌矿的品位而定, 品位越高, 使用还原剂的量就越多, 一般高品位的锌矿每吨配加无烟煤 800 千克; 低品位的锌矿每吨配加煤 500 千克。

通常在平整好的炉膛平台上要安置 60 个炼锌罐, 然后用大小合适的炉渣块充填在炼锌罐之间的空隙中, 再平抹一层稀泥, 使炼锌罐固定并形成隔热带, 使反应过程中炼锌罐上端温度明显低于炉体, 保证锌蒸气能及时冷凝。接着上煤点火, 使整个炉体和炼锌罐预热。向炼锌罐中加入配好的混合原料。经过一段时间的预热之后, 待矿料中的水分和易挥发物质陆续挥发。这时可安装“铅”窝 (即冷凝装置),

用细铁钎将炼锌罐内的矿料捅紧，再加上一层细炉灰，并浇上少量泥浆水；然后在炼锌罐的一侧边缘插一瓦工刀或类似的铁板，用石锤或铁砣打压罐面，使其压紧、下陷而形成凹陷的窝，然后撤出瓦工刀，从而留下一个月牙形的通气口，即成“铅”窝。加盖。盖由类似于罐的加工方法制成，边缘上有一个小缺口，缺口必须与“铅”窝的蒸馏气道在相反的一侧。加盖后，除排气口外，周围必须用泥封好。加煤升温，一般需再烧 20 小时左右。反应完成与否主要是凭经验判定，通常是“夜观火，昼看烟”。即夜里烧到不冒火焰为止，白天烧到不见冒烟为止。炉子熄火后，冷却 5~6 小时（或 7~8 小时，视两侧操作的交替情况而定）后，取出“窝”中的锌块，即得到纯度达 95%~98%的毛“铅”。最后清理炼锌罐和炉子，做必要的修整、备用。马鞍炉是双侧设炉，故可以两侧交替烧炼。一边将要熄火时，另一边开始点火，效率提高是马鞍炉大行其道的主要原因。

毛“铅”的提纯，当地人称作炒“铅”，即使用普通的铁锅来熔化精炼，除去毛“铅”中的杂质，最后得到净化后的锌锭。冶炼时从炉面透气孔中排出的灰渣，约含锌 25%，精炼过程中产生的浮渣，含锌可达 50%，两者都需回收，一般重新拌入矿料回炉。冶炼完毕后，在炼锌罐底常留有少量的银铅合金，也应回收。回收的方法是用水淘洗残渣，即可得到银铅合金的颗粒。一般每炉可从罐底回收数千克的这种颗粒。

上面所述的是我国云贵等地区沿袭至今的传统炼锌工艺，它基本上反映了我国古代炼锌的工艺过程和工艺特点。

中国是最早冶炼出金属锌的两个国家之一，毋庸置疑。然而对于何时冶炼出锌确有争议。自从著名学者章鸿钊 1923 年在《科学》杂志上发表“中国用锌的起源”之后，许多学者通过多种途径努力地探讨这一问题。

章鸿钊根据他对一些传世的莽钱的检测结果和对《汉书·食货志》等古籍的注释，把我国炼锌的起源提前到西汉。后来的许多学者在深入研究后，都不赞同章鸿钊的观点。原因有三：其一是对历代钱币的成分研究已取得充分的数据，表明自先秦直到明代中叶，没有普遍含锌的一种钱币，只有个别的一些钱币偶尔含有一点锌，可能是由于利用铜锌、铅锌共生矿或用了回收的鎗铜器才偶尔引入；其二是属于两汉到明代中期的出土文物，没有确切是金属锌的器物，而相关的文献也没有金属锌的可靠实录；其三是章鸿钊所检测的传世莽钱，明清时伪造者甚多，故对分析结果不敢采信。

《宋史·食货志》有一段记载：“蔡京主行夹锡钱……其法以夹锡钱一折铜钱二，每缗用铜八斤，黑锡半之，白锡又半之。”据此章鸿钊推测“白锡”可能是金属锌。恰好化学家王璠检测了部分宋代钱币的化学成分，其中有一枚蔡京当权时发行的“绍圣钱”中含锌达 13.15%，铅（黑锡）含量约为铜的一半，白锡又恰好是铅的一半。这一分析结果似乎印证了章鸿钊的推测。为了这一推测，近年来许多学

者搜集了不少“绍圣钱”进行检测，结果无一枚含锌有明显量（大多数含锌未超过0.1%，少数几枚含锌量也在0.66%以下），古钱币学家朱活最近也论证指出蔡京时的“绍圣钱”是铁币，而不是铜钱。《宋史·食货志》中的记载不准而造成后人误解。王璠所测的“绍圣钱”要么是伪币，要么可能在铸币时引入回收的镉铜而造成的个别现象。

1925年曾远荣在解读李时珍的《本草纲目》时，提出该书“金石部·铅”条中有：“《宝藏论》云：铅有数种，波斯铅坚白为天下第一……倭铅可勾金。”由此推测我国在五代时已炼出金属锌。而校对《本草纲目》的刘衡如曾指出，李时珍在援引古籍时经常批改增删。《宝藏论》是五代时南汉人轩辕述所撰《宝藏畅微论》的简称，成书于乾亨二年（公元918年）。核对《康熙字典》及清初陈元龙所撰《格致镜原》所援引的《宝藏论》有关文献，可以肯定原文无“倭铅可勾金”之句，这句是李时珍根据当时有了新名色的倭铅而补加的。

1955年，英国学者里兹（E. T. Leeds）发表论文“中世纪中国的锌币”，声称他分析了一批中国明代自永乐到崇祯年间的钱币，这些钱币都是用纯锌铸造的，其中有些含锌高达98%以上。于是他说：“这种暗灰色钱币的铸造在1402年出现，经由永乐和宣德，即16世纪中期，直到17世纪的前40年。”也就是说明朝都在不断地铸造金属锌的钱币。这一结论令人惊讶，因为明朝各种年号钱币的配方，正史中几乎都有明确记载，材料都属于铜基合金，对此中国学者都是很熟悉的。至今分析的明朝各时期发行的钱币中，从未发现一枚纯锌币。里兹所分析的应该是一批伪币，有可能是明末人铸造的一些冥钱，因为它们颜色铅灰，质地柔软，作赝品欺世都无可能。里兹对中国古币史缺乏了解，发生这个错误是可以谅解的，至于中国学者不加分析地人云亦云，并加以引用就成问题了。

澄清上述炼锌史上一些有过较大影响的观点是必须的，是对历史客观的尊重。长期以来，许多人都认为中国是世界炼锌技术的发源地。通过近年来各国学者的共同努力，特别是英国和印度学者的深入考察、考证，可以实事求是地说，印度是世界上最早炼锌的国家。这个结论论证充分，令人信服。

1957年英国著名化学史家帕廷顿（J. R. Partinton）指出：古印度医学家闍罗迦（Caraka，大约生活在公元100年）和炒闻（Susruta，大约生活在公元200年）的梵文集作（现存6世纪版本）都谈到过类似锌的物质。在公元1200年成书的古印度著作《味宝集论》有蒸馏法炼锌的叙述。所以他认为炼锌术可能起源于印度，但这种技术之后在那里失传了。1980年第15版修订重印本《简明不列颠百科全书》也认为：“印度冶炼家似乎早在13世纪就已制备出锌。”英国当代冶金学家泰利柯特（R. F. Tyiecote）在其所著《冶金史》（1976年）中，较详细地提到印度的炼锌技术：“在10—16世纪之间，印度拉贾斯坦邦乌代普尔的扎沃附近曾生产过大量的锌，有可能是金属锌。最近已经发现成堆的小蒸馏器和由它们砌成的墙。这是一些

尖头、椭圆形的陶管，长 25 厘米，直径 15 厘米。这些蒸馏器一端开口，一端封闭，其中插放着 2.5 厘米的残管。看来其中有一件或更多的蒸馏器曾用木柴或木炭炉剧烈加热过。炉显然用鼓风机鼓风，并使管的一端伸出炉外，以便锌蒸气能够冷凝，就像现代的卧式蒸发器一样。蒸馏器装入锌矿和木炭。看得出来，金属是从伸出的一端收集的。很可能这是中国所用的烧煤或无烟煤的工艺。据估计，扎沃的蒸馏器堆说明此处曾提炼过 10 万吨的金属锌。”可惜的是，泰利柯特没有确切说出印度炼锌技术的起始年代。

1993 年，北京科技大学冶金与材料史研究所的梅建军发表了论文“印度和中国古代炼锌术的比较”。这篇论文对印度古代炼锌技术作了最翔实、最完整的论述。文章的结论是：“近年来，英国和印度的学者在印度西北部拉贾斯坦邦乌布代尔附近的扎瓦尔村发现了一处古代炼锌遗址，并做出了深入研究。结果表明，印度是世界上最早炼锌的国家。”在该论文中首先介绍了印度现存的有关文献，指出一本成书在 7—8 世纪的印度炼金术著作“*Rasaratnakare*”简略地记述了炼锌工艺。大意是：将锌矿同羊毛、黄油等混合，装入密封的坩埚中，加热后即生成一种外观似锡的物质。类似的记载还见于 12 世纪问世的炼金术著作“*Rasarnavam*”。12—13 世纪编写成炼金术著作“*RasarprakasusdhArkara*”对炼锌技术的描述略为翔实：将炉甘石与树脂、盐、煤灰、硼砂和酸果汁等混合，装入管状的坩埚中，坩埚口用另一只倒立的坩埚密封住，然后放入加热。当矿石熔化，蓝色火焰转为白色时，用火钳将坩埚夹出，并令口端朝下地放在地上，这样，一种有锡光泽的物质流出来，冷凝后收集，即可使用。14 世纪编写成的“*RasaratnasamuchChaya*”是一部内容极为丰富的炼金术著作，其中就收录了古印度炼锌技术的重要文献，有关的描述如下：用黏土制作成坩埚（蒸馏罐），坩埚口接一根长约 20 厘米或 30 厘米的空心管，与坩埚相接的管口像喇叭一样敞开。将锌矿粉与紫胶、糖浆、白芥末、泡碱和硼砂等物混合，用牛奶或奶油搅和，揉成小球，烘干。然后放入坩埚，加以强热。所得产物具有金属锡的外貌。倾倒在一块大石板上，即可取用。加热的装置是把一个盛水的容器放在一个称作 *Koshthi* 的装置中，再把一个带孔的盘板放在其上，而将坩埚倒立着固定在盘上，然后在坩埚四周及其上方以木炭火加热，并以鼓风升温。结果是产物金属锌便滴入盘下容器中的水里，收集起来便可以使用。

在印度扎瓦尔古代炼锌遗址的发现与上述著作中对坩埚和炼炉的描述有着惊人的相似。

近年来，由英国大英博物馆和印度巴罗达大学等单位组成的一支联合考察队对该遗址进行了系统的发掘，出土了 7 座未经扰动的炼锌炉，炉内还原样地放置着数十个蒸馏罐。这一重要发现清楚地揭示出印度古代炼锌的技术、设备及生产规模。冶炼炉用砖砌成，呈平头金字塔形。炉内由四块带孔的大砖板隔成上、下两部分，上部为燃烧高温区，放置蒸馏罐，以 6×6 形式排列，罐身固定在隔板上，细长的

罐颈向下穿过隔板上的大孔伸入冷凝区，实际上就是冷凝器，其下放置承接液态锌的容器；隔板上另有一些小孔，其作用是为炉体上部的燃烧提供空气，同时让炉灰落下。蒸馏器呈长罐瓶状，实际由罐身和颈两部分构成；罐身呈圆柱形，长约 25~30 厘米，直径为 10~15 厘米；罐颈为带喇叭口的细管，长约 20 厘米。罐身、罐颈均用黏土制成。把矿石和燃料（兼还原剂）装入罐身后，即插入一根细木棍，然后将罐颈的喇叭口接在罐身上，接口处用黏土密封好，再把罐倒立着插入炉内的隔板上。这时，罐内插入的木棍正好把罐颈口堵住，可阻止炉料落下（见图 8-4 右）。在蒸馏罐四周放置燃料，然后点火加热，当达到一定高温时，炉料发生反应，木棍也随之燃烧、炭化、坠落，使罐内的炉料中间形成一条通道。当锌蒸气还原出来后，即由此通道下行进入罐颈，冷凝成液体，向下流入收集容器。经实验研究，印度古代炼锌的温度为 1000~1200℃，冶炼时间大约 4~5 小时。

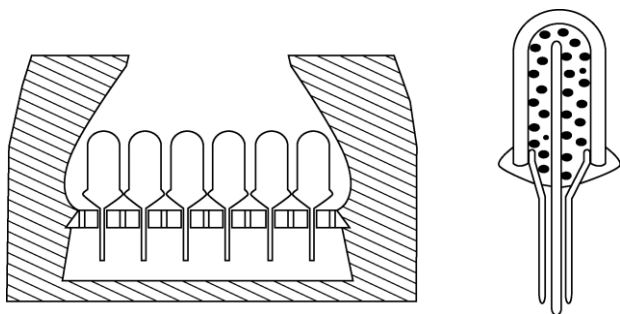


图 8-4 印度古代炼锌蒸馏罐

（据梅建军“印度和中国古代炼锌术的比较”一文改绘）

经 C-14 测定，并经树轮校正，扎瓦尔遗址的年代，上限为公元 1025—1280 年，下限可到 19 世纪初。从现存的炼炉遗迹看，14 世纪的炼炉数量比以前有显著增加；从废蒸馏罐堆积的情况判断，扎瓦尔的炼锌业从 16 世纪开始进入商业性的大规模生产，并持续到 19 世纪。该遗址发现的锌产品，其纯度达 98.99%。

对照中国传统的炼锌工艺不难发现，两国古代的炼锌技术存在着明显不同。印度的古代炼锌技术的反应罐是倒置的，即开口向下，每炉分上下两室，上室为高温反应区，下室为低温冷凝区。中间为一带孔的箅，通常由 4 块能完全对合的平面砖组成，一块砖上置 9 个反应罐，共计 36 个罐。与中国古代使用的马鞍炉有很大差别。印度古代炼锌使用的是硫化矿石，焙烧氧化后才能进行冶炼。反应罐中盛氧化矿石、白云石、木炭粉作矿料，罐中插一中空陶管。冶炼时，在隔板上燃烧木炭加热，反应罐中的白云石分解析出 CO_2 与木炭形成 CO ，将锌还原形成锌蒸气，蒸气又通过陶管向下进入温度较低的隔板下冷凝成锭。这过程与中国古代炼锌中，锌蒸气向上进入“铅”窝冷凝成锌块有明显差异。鉴于上述工艺上各自特点，可以认为印度和中国古代炼锌技术是各自独立发展起来的。



据 1917 年别发洋行出版的《中国百科全书》记载，当时在广东发现过一些带有“万历十三年乙酉”（1585 年）铭文的锌锭，纯度达 98%，很可能是当时供出口的。1872 年在瑞典哥德堡港附近打捞出一艘中国 1745 年驶往欧洲的沉船，船上就载有纯度为 99% 的锌锭。中国炼制的金属锌从 16 世纪末至 19 世纪，和印度一样一直出口西方，对欧洲科技和经济的发展有独特的作用。