

# 中国古代的矿物加工技术——传承与发展

王淀佐<sup>1,2</sup>, 姚国成<sup>2,3</sup>

(1. 中国工程院, 北京 100088; 2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 3. 北京科技大学, 北京 100083)

**[摘要]** 介绍了中国古代的矿物加工技术, 包括早期的石器和陶瓦制作, 中国先民使用矿物制作器件, 古代铁矿的矿冶加工利用, 古代的湿法提铜, 古代重选淘洗技术的使用和记述, 古代的浮选技术, 古代铜、铁矿冶生产规模等; 也简要阐述了近现代中国选矿工业的兴起与科技发展, 总结归纳了现代矿物加工科学技术的创新成就。

**[关键词]** 中国古代的矿物加工技术; 传承与发展

**[中图分类号]** TD92 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2009)04-0009-05

## 1 前言

2008年“第二十四届国际矿物加工大会”在北京召开, 这是始于20世纪50年代的矿物加工领域最具权威和影响力的学术会议。在国际矿物加工理事会议讨论大会报告题目时, 提出希望有一个介绍中国矿物加工成就和历史传承的专题报告, 这说明国际国内的专家和同行对我国古代科学技术的光辉成就和传承有浓厚的兴趣。

笔者在这次大会报告内容的基础上, 又加以适当扩充。文章介绍我国古代和近代矿物加工利用技术的起源和发展, 论述矿物加工科技的历史传承和针对我国资源特点的难处理矿物加工科学技术的成就。

## 2 中国古代的矿物加工技术

### 2.1 早期的石器和陶瓦制作

人类发展进入石器时代, 应该是识别、挑选石料并粗略加工制造早期工具的开始。据历史与考古学的研究, 旧石器时代在一万年前, 新石器时代约在一万年至四千年前。在我国考古学中, 包括新石器时代较早的红山文化, 中期的仰韶、大汶口文化和晚

期的齐家、龙山文化等。

大约七八千年前, 我国先民开始掌握制陶技术。古文献曾记载“器用陶匏以象天地之性”, 推想最初是受到土坯经火烧成陶块以及利用自然界匏瓢盛水的启发而制造陶瓶等器具。距今约四千多年的虞舜时, 据史书传说: “舜少贫贱, 造瓦器于河滨, 器皆完整无所损坏”。史料中还有“桀作屋瓦”的记载, 这里桀是夏朝的末代皇帝。考古发掘出土了商朝或更早的素烧制作的白陶, 说明当时已掌握了成品率较高的制陶瓦技艺。春秋时《老子》这一名著记载有“埴埴(yanzhi)以为器”, 就是说的用水调和揉捶黏土成型制陶。陶瓦器用以盛水, 古人称之为瓴, 后来用作屋顶排水的瓦沟, 故有“高屋建瓴”之谓。古籍中还提到陶瓮坚实而易于澧酒之清, 瓦器洁净而利于醢醢(xihai 今之醋、酱类)之荐, 是说明陶器用以提高酒饮和祭祀的等级。

商朝(公元前16世纪—公元前11世纪)废墟出土的釉陶SiO<sub>2</sub>含量已达76.18%, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O含量也都相对降低, 当时制成的白陶含Fe量(1.1%~1.58%)也比常见的天然黏土更低。明朝出版的《天工开物》一书, 记载了传统的“埴泥造瓦, 掘地择取无沙黏土而为之, 百里之内必产合用土

**[收稿日期]** 2009-02-11

**[作者简介]** 王淀佐(1934-), 男, 辽宁凌海市人, 中国工程院院士, 研究方向为药剂分子设计和应用表面化学, 矿物浮选电化学和硫化矿电位调控浮选技术, 有色金属矿生物湿法冶金以及铝土矿的浮选脱硅和有效利用; E-mail: wangdz@cae.cn

色”,说明古人对制陶原料进行探寻、捡选处理的过程。其后又发展到用黏土、长石、石英混合烧制更坚致的瓷器,是中国古代的又一大发明。如唐朝柳宗元的文章就提到瓷器“艺精埏埴,制合规模”,到明朝制瓷技术更趋完善。清朝瓷胎的显微结构测试表明,石英颗粒比前代更细小均匀,是由于对原料经过精细淘洗,显著增加瓷器的白度和透光度。

## 2.2 中国先民使用金属矿物制作器件

古文献中记载的黄帝“采铜铸鼎,作宝鼎三,象天地人……”的传说,虽然缺乏确定的年代并有神话色彩,也应当传之有据。西汉司马迁撰写《史记》,曾广搜古文献并实地调查古老传说和遗迹,书中也有“黄帝采首山铜,铸鼎于荆山下”的叙述。夏朝(约公元前 20 世纪)大禹帝“收九州之金,铸九鼎,流传于世,调和滋味,以享上帝”的情况也有文献可征,《左传·宣和三年》提到夏禹“贡金九牧,铸鼎象物……”,表明当时制作的青铜器作为烹具和祭祀器物,象征帝王权威,故后来有“一言九鼎”的成语。

考古学发现了属于我国龙山文化(公元前 2200 年—公元前 2208 年)的河北唐山大城山遗址中的红铜牌,被认为是锤锻产物而非铸造物,故而推想是利用天然铜块制得(但早期堆积炭柴燃烧熔炼孔雀石亦可制得小红铜块)。1978 年在甘肃东乡马窑遗址出土青铜小刀,据碳—14 法测定距今已有 4 700 年,为铸造品,含 Sn 6%~10%。甘肃武威娘娘台古遗址中发现铜器,经现代分析检测,含 Cu 99.6%,以及 Sn, Pb, Sb, Ni 等共 0.4%,是为红铜,考古学家确定属于齐家文化(公元前 2000 年—公元前 1900 年)。据对夏代古城河南登封王城岗遗址和山西夏县(夏朝的都城)东下冯遗址的发掘,发现有炼炉残壁及铸范等,表明四千年前的夏朝已进入青铜时代<sup>[2]</sup>。我国的青铜时代延续夏、商、周三朝约千年以上,除铜和锡之外,还逐步掌握了金、铅、汞、银、铁的冶炼制备。春秋战国时期问世的《山海经》一书记载了 373 种矿物及其分布,《尚书·禹贡》记载了铁、铜、金等 12 种矿产的分布。这些考古发现的年代(新石器晚期)与古文献的记载大体相符,足可比证。在河南安阳(殷朝的国都)考古掘得重达 18.8 kg 的孔雀石铜矿物( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),并混有赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),推断这是当时炼铜的原料矿石。上述各项表明,早在四千多年前,中国人已经能够识别、挑选利用金属矿物。

考古发现商朝前期(公元前 1600 多年)的一件铸铜器物,据测定元素含量为:Cu 91.29%, Sn 7.10%。另一商后期(约三千多年前)的著名青铜铸件“司母戊”大鼎,元素含量为:Cu 84.77%, Sn 11.64%, Pb 7.79%,并含有少量的 Fe, Cr, Zn, As, Si, Ca 等,说明此时古人已掌握了识别、拣选多种矿物合理利用,从而控制合金成分比例,制得高质量的合金器件。

《吴越春秋》一书中卷 III 阖闾内传(公元前 514 年)记载当时的制剑技术:“干将吴人也,能为剑,采五山之铁精,六合之金英”,介绍了探寻收集各种合金矿物,用于制造精良兵器的情况。这里所提到的“铁精、金英”是指各种金属元素及其矿物。出土的越王勾践青铜剑,历经数千年,至今依然闪烁明亮,锋利异常,经检测剑刃含有少量 Cr 等合金成分。陕西临潼秦始皇陶俑坑出土的青铜剑和镞,表面有致密含铬的氧化层,经测定厚度约为 10  $\mu\text{m}$ ,含 Cr 高达 2%。

我国东汉时期,文献记载了镍白铜的制备;晋代葛洪《抱朴子·黄白篇》记载了用雄黄和石胆制备砷白铜(铜砷合金)的方法。宋朝人撰写的《春绪纪闻》一书还介绍了研习炼丹术的道士将白镍矿( $\text{NiAs}_2$ )作为“药料”,加入熔化的铜汁之中制成白铜(烂银),冒充作白银货币使用的情况<sup>[2]</sup>。

锌的冶炼是中国最早的发明,至迟在 10 世纪的五代时期已能炼制。贵州赫章志上有该县妈姑地区在五代后汉(公元 947 年)开始炼锌的记载。明朝的《天工开物》中亦有用炉甘石为原料冶锌的记载<sup>[2]</sup>。

## 2.3 中国古代铁矿的矿冶加工利用

历史学家认为,人类约于公元前一千年进入“铁器时代”。最初是在较低温度(800~1 000  $^{\circ}\text{C}$ )下,铁矿石经固态还原获得“块炼铁”,中国于春秋末年(公元前 6 世纪)开始冶铁并使用生铁,公元前一二世纪发展到利用生铁炼钢,这些都居世界领先<sup>[3]</sup>。

江苏六合桥出土的春秋晚期铁块,是世界上最早的出土生铁。河南辉县固围村战国墓出土过铁锄、铁斧。此时已有冶铁、铸造和铁的实际应用并拥有较高的竖炉装置,也表明开始对铁矿石进行选别处理<sup>[3]</sup>。明朝出版的《天工开物》(1632 年)一书,介绍铁矿资源赋存情况为:“凡铁场……繁生平阳岗埠,不生峻岭高山……不生深穴”,又介绍矿石组

成地貌分为：“质有土铍，碎砂数种……西北甘肃，东南泉州（今之福建泉州）皆铍铁，燕京遵化与山西平阳则皆砂铁”。又说“凡砂铁，一抛土膜即现其形，取来淘洗，入炉煎炼，与铍铁无二”。这是介绍当时铁矿石的擦洗—淘汰重选工艺，表明不仅可用块矿（铍铁），细铁砂也可以用于炼铁原料<sup>[4]</sup>。

## 2.4 中国古代的湿法提铜

湿法炼铜起源于中国。前文提到的《山海经》一书中曾有矿山“酸水”的记载，用胆水（天然硫酸铜）制取铜金属，在西汉时期（公元前 202—公元 8 年）的《淮南万毕术》以及明朝（1368 年—1644 年）的《神农本草经》等古籍中也都有记载。过程是将天然矿产的硫酸铜溶液蒸浓后用铁块置换，制得金属铜，《读史方舆纪要》一书记载“有沟槽 77 处，各积水为池……用木版闸之，以茅席铺底，取生铁击碎，入沟排砌，引水通流浸染，候其色变，锻之则为铜。”可见这是用铁粒还原铜离子为铜粉，通过铺席溜槽重选富集，再经锻打制铜片的选冶加工流程。到北宋大观年间（公元 1107 年—1110 年），岁收铜 660 余万斤（约 3 300 吨），内胆铜 100 余万斤（约 500 吨），占 15 % 以上。据报导，欧洲最早的湿法炼铜出现在 1752 年，比中国晚了 700 多年<sup>[1]</sup>。

由于矿山酸性水（acidic mine drainage）是在浸矿微生物存在下，通过生物化学反应溶解硫化矿及次生矿而形成的，因此古代的湿法提铜，也为现今的生物冶金技术提供了可以借鉴的经验。

## 2.5 古代重选淘洗技术的使用和记述

《天工开物》一书记载的朱砂（HgS）经粉碎和重选制取颜料的过程为“取来时，入巨碾槽中，轧碎如微尘，然后入缸，注清水澄浸，过三日夜，跌取其上浮者，倾入别缸，名曰二朱，其下沉结者，晒干即名头朱也”<sup>[4]</sup>（见图 1）。

图 1 是淘洗朱砂，可见淘洗过程是分为多个阶段完成的。

图 2、图 3 分别显示的是古代淘洗铁矿、锡矿的重选作业。文献还介绍了瓷土的加工过程“将土入臼，舂一日，然后入缸水澄，其上浮者为细料，倾跌过一缸，其下沉者为粗料，细料缸中再取上浮者，倾过为最细料，沉底者为中料”。这些叙述表明，当时采用了多段澄洗，分级与富集作业巧妙结合，反复精选的工艺，为现代选矿流程思路开辟先河。

## 2.6 古代的浮选技术

净化加工矿质中药材（雄黄、雌黄、滑石、朱砂



图 1 朱砂碎选过程

Fig. 1 The process for making vermilion (HgS) pigment by grinding and gravity concentration



图 2 淘洗铁砂

Fig. 2 The gravity separation for iron ore in river

等)时，常在淘洗过程配以各种药用植物共同浸煮，这除了发挥这些植物本身的药物作用之外，它们所含有的有机酸、醇、酮及各类烃油质，也会发生类似浮选分离中药剂的作用。在明朝李时珍《本草纲目》等古典医药著作中多有叙述。例如代赭石（即赤铁矿）的加工过程为“凡使研细，以蜡水重重飞过，水面上有赤色如薄云者去之”；又如雄黄的加工“雄黄以甘草，紫背天葵，地胆，碧棱花……细削入坩锅中煮三伏时，滤出，捣如粉，水飞澄去黑者，晒干



图3 锡石的重选分离

Fig. 3 The gravity separation for tin ore (cassiterite  $\text{SnO}_2$ ) in river

再研用”；再如云母的加工过程是“每一斤用小地胆草，紫背天葵，生甘草，地黄汁各一镒，于瓷锅中安置，下天池水二镒煮七日夜，以水猛投其中搅之。浮如蜗涎者即去之，如此三度淘尽”，可见这些过程都极似今之薄膜或泡沫浮选。

淘洗砂金时，有所谓“鹅毛刮金”的方法，在鹅羽毛上蘸以植物油，用来黏捕砂中微细金粒，也从古一直沿用至近世。又据《天工开物》一书记载，一种巧妙回收废旧器物所含之微细金、银的过程为：“凡金箔黏物，他日敝弃之时，刮削火化，其金仍藏灰内，滴清油数点，伴落聚底，淘洗入炉，毫厘无差”<sup>[4]</sup>。这种选择性油团聚 (selective oil agglomeration) 技术，古代已被作为高效工艺采用，这可能是浮选工艺的最早的应用和论述。比后来的 1860 年英国人的硫化矿浮选专利要领先 200 多年。

## 2.7 中国古代铜、铁矿冶生产规模

《周记·考工记》提到“矿人掌凡金玉锡石……”表明古代已经设有掌管矿业的官员。湖北大冶铜矿山的采选遗址，属于三千多年前的商代后期，一直延续到西汉，共一千多年。从地表遗存炉渣共约五六万吨估算（类似现代鼓风机炉的炉渣，含铜约为 0.7%），产铜总量应不少于 8 万~12 万吨。

前文已经提到，一千多年前的北宋时期年产铜已达 3 000 多吨。据史学家估计，封建社会阶段最高时年产铜可近万吨。

如前所述，人类约于公元前一千年进入铁器时代。起初是制造“块炼铁”。中国于春秋末年（公元

前 6 世纪）开始制铁，江苏六合桥出土的铁块，为世界最早。河南辉县战国墓出土了铁锄铁斧，说明已有冶铁铸造及使用生铁。在公元前 1 世纪—公元前 2 世纪炼钢与实际使用，都居于世界领先。在河南巩县及江苏分别出土了西汉和东汉的冶铁遗址。汉朝武帝时（公元 119 年）已有政府官办铁业，全国共设 48 名铁官，其下管辖有炼铁厂。据《新唐书》记载，唐宪宗元和年间（约公元 800 年），官办炼铁年产已达千吨，宋英宗治平年间（公元 1065 年—1067 年），仅官办产铁量约在 8 000 吨之数。至清末民初，钢铁年产量高时接近 10 万吨<sup>[3]</sup>。

## 3 近现代中国选矿工业的兴起与科技发展

### 3.1 重力选矿厂

湖南水口山铅锌矿采掘和淘洗铅锌矿的历史很长，至 1909 年建成机械化选矿厂，采用跳汰机和摇床进行选矿，到 1952 年又建成浮选厂，处理旧时堆积的重选尾砂以及之后处理原矿石。

江西钨矿（钨矿物为高比重之黑钨矿）于 20 世纪初被发现，以西华山开发最早。1918 年钨砂产量突破万吨，居世界第一。至 1953 年起，陆续建成大吉山矿等机械化重选厂。

湖南锡矿山锑矿，自清朝光绪年间（1875 年—1908 年）开始锑的采淘冶炼。第一次世界大战时期，年产量在 2 万吨，居世界首位。19 世纪 50 年代之后建成现代技术的浮选厂。

云南锡矿开采较早，光绪 15 年（1889 年）云南个旧生产的锡进入国际市场，年产量达 1 300 多吨，1913 年始建选矿，至 1939 年产量突破万吨。

云南铜矿采选冶历史悠久，清代 1726 年—1858 年百年间，年产铜保持在 6 000 吨上下。20 世纪 50 年代之后陆续建成浮选厂<sup>[2]</sup>。

### 3.2 浮选厂

始于 1935 年前后，在中国东北地区先后建成杨家杖子钼矿、青城子矿等铅锌矿、华铜和石咀子铜矿等，规模均在日处理矿量 100~500 吨左右。在内地较早建立的浮选厂有湖南水口山铅锌矿和安徽铜官山矿，均于 1952 年投产。

中国的铁矿业于清朝后期逐步兴起。先后开采大冶、鞍山、本溪、宣化、当涂—繁昌等铁矿以及湘潭、东平锰矿，主要是开采利用富矿。之后陆续发展建设了利用现代重选、磁选、浮选技术的选矿厂<sup>[1,3]</sup>。

### 3.3 中国矿产资源的特点和现代矿物加工科学技术的创新成就

20世纪50年代初期新中国成立之后,现代选矿工业和技术大幅度发展。中国矿产资源禀赋特点是“贫、小、细粒和复杂共生”,因此难选,也因而对选矿技术提出更高要求。长期以来,我国科技人员传承发扬优秀历史文化遗产并学习海外的技术成就,攻克了一系列的技术难关,针对资源特点,形成了有特色的并取得高指标的矿物加工技术。主要成果包括:a. 复杂共生资源的综合加工利用:例如复杂共生有色金属矿产,铁矿-稀土共生和铁矿-钒钛共生资源的加工处理技术;b. 重选,磁选,浮选,湿法提取联合流程的铁矿,有色矿以及非金属矿加工技术;c. 细颗粒高效重选、磁选、浮选以及分级,筛分和碎磨设备的研制开发;d. 高效浮选药剂的研究开发和分子设计理论;e. 浮选电化学和电位调控浮选研究和技术应用;f. 贫有色矿、黄金矿的生物

提取;g. 高硅一水硬铝石的选矿脱硅-管道溶出技术。

近年来,矿物加工和资源有效利用,又面临新的挑战,绿色环保、清洁生产和节约资源能源,降低消耗以及安全生产的要求更高,富矿、易加工矿资源日趋减少。我国的生产企业、研究单位和高等学校组成产学研联合攻关,在这些方面不断取得新的进展,取得了令国际同行瞩目的成就。

#### 参考文献

- [1] 张子高. 中国化学史稿[M]. 北京:科学出版社,1964
- [2] 刘学新. 当代中国的有色金属工业[M]. 北京:中国社会科学出版社,1990
- [3] 周传典,张仁弟. 当代中国的钢铁工业[M]. 北京:当代中国出版社,1996
- [4] 明·宋应星. 天工开物[M]. 广州:广东人民出版社,1976
- [5] 其余引述,散见于《左传》,《周礼》,《史记》,《新唐书》,明·陆容《菽园杂记》以及明·李时珍《本草纲目》

## The mineral processing in ancient China

Wang Dianzuo<sup>1,2</sup>, Yao Guocheng<sup>2,3</sup>

(1. Chinese Academy of Engineering, Beijing 100088, China; 2. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China; 3. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

[Abstract] This is an overview paper about mineral processing in ancient China, the main contents include the minerals and metals used by ancient Chinese people; the scale of ironmaking and copper metallurgy in ancient China; copper extraction by hydrometallurgy, the application and record of gravity separation and flotation technologies in ancient China; and the final is the establishment of recent and modern mineral processing industry in China.

[Key words] mineral processing in ancient China; evolution and innovation