

# 談五種礬石與「黑礬」

劉廣定

(臺灣大學化學系，本會會友)

從五色石脂與幾種礬石之化學成分探討「黑礬」究為何物。作者以為即「涅石」

關鍵詞：五色 石脂 礬石 黑礬 含煤黃鐵礦

## 一、前言

中國人因傳統的陰陽五行思想，分類常用「五」以配合「五行」。如金屬有金、銀、銅、鐵、錫五金；人之內臟有心、肝、脾、肺、腎五臟，目、舌、口、鼻、耳五官；味有酸、苦、甘、辛、鹹五味，聲音分宮、商、角、徵、羽五音，顏色則分青、赤、黃、白、黑五色。而且在相生、相剋上彼此有關連。如醫藥服食方面，晉人葛洪的《抱朴子》「仙藥」篇中認為：

若本命屬土，不宜服青色藥；屬金，不宜服赤色藥；屬木，不宜服白色藥；屬水，不宜服黃色藥；屬火，不宜服黑色藥。以五行之行，木剋土，土剋水，水剋火，火剋金，金剋木故也。

此乃因青為木，赤為火，黃為土，白為金，黑為水的緣故。而五臟之肝屬木，心屬火，脾屬土，肺屬金，腎屬水；五金之銀屬金，鐵屬火，鉛（錫）屬水。故如《正統道藏》之丹書《大洞煉真寶經修伏靈砂妙訣》中就說：

銀性戾，服之傷肝；鐵性堅，服之傷肺；鉛性濡滑而多陰毒，服之傷其心。

因此對於某些傳統中醫而言，藥石的顏色是相當重要的。

## 二、五色石脂

中國的「本草」中有「五色石脂」和五種顏色的「礬石」，今先說「石脂」及其化學組成。《列仙傳》卷三有云：

陵陽子明姓竇，漢鍾鄉人。釣魚於涎溪，得白魚，腹中有書，即教子明服食之法。子明遂上黃山，採五色石脂，服之三年，龍來迎去。

《神農本草經》卷一有「五色石脂」：

青石、赤石、黃石、白石、黑石脂等味甘、平，主黃疸，洩利，腸澼，膿血，陰蝕下血赤白，邪氣癰腫，疽痔惡瘡，頭傷癢癢，久服補髓益氣，肥健不飢，輕身延年，五石脂各隨五色補五藏，生山谷中。<sup>1</sup>

但陶弘景《名醫別錄》則分五條敘述。五種石脂藥性不同，用途亦不同：<sup>2</sup>

青石脂，味酸，平，無毒，主養肝膽氣，明目，治黃膽……

<sup>1</sup>王筠默，王恆芬：《神農本草經校註》，吉林科學技術出版社，1988，127頁。

<sup>2</sup>尙志鈞：《名醫別錄》（輯校本），人民衛生出版社，1986年，10-11頁。

赤石脂，味甘，酸，辛，大溫，無毒，主養心氣，明目，益精……

黃石脂，味苦，平，無毒，主養脾氣，安五藏，調中……

白石脂，味甘，酸，辛，無毒，主養肺氣，厚腸……

黑石脂，味鹹，平，無毒，主養腎氣，強陰……

在「黑石脂」條下說明「一名石涅，一名石墨」。

按「涅」義為黑色，伊博恩與朴柱秉認為石脂即 Saxony earth，黃石脂黃色矽黏土，Lithomarge，亦稱 Fuller's earth（漂白土），黑石脂即石墨，白石脂為白高嶺土，赤石脂為紅高嶺土。<sup>3</sup>章鴻釗曾以白石脂為高嶺土（又稱高嶺玉即白堊）。赤石脂為紅高嶺。<sup>4</sup>近人郭蘭忠主編《礦物本草》也以「白石脂」即高嶺土，為含鋁礦物分解產物，主要成分為含水矽酸鋁。含二氧化矽 46.5%，氧化鋁 39.5%，水 14.0%，及、鎂、鈣等雜質；<sup>5</sup>「赤石脂」也是高嶺上的一種，主要成分為水化矽酸鋁及少量氧化鐵、氧化亞鐵、三氧化鉻、二氧化錳等；<sup>6</sup>而「黃石脂」主要化學成分為水化矽酸鋁鉀與氫氧化鐵水合物。<sup>7</sup>

### 三、五種礬石<sup>20</sup>

「礬石」即《山海經》中的「涅石」。清嘉慶初年孫星衍輯校《本草經》時以《說文》無「礬」字，故作「涅石」。但《太平御覽》卷九八八引魏人吳普之《吳普草本》已作「礬石」，晉葛洪《抱朴子》「內篇」卷四「金丹篇」有「五靈丹經法」云：<sup>8</sup>

用丹砂、雄黃、雌黃、石硫黃、曾青、礬石、慈石、戎鹽、太乙餘糧，亦用六一泥及神室祭醮合之，三十六日成。

《太平御覽》卷九八五亦有此丹法，但名為「五帝雲丹方」，無「雌黃」而有「礬石」，「太乙餘糧」作「太一禹餘糧」。故知魏晉已有「礬」字。日本醫者森立之據《醫心方》認為應作「礬石」。北京大學趙匡華教授從之。唯據段注《說文解字》，《玉篇》《廣韻》有礬無礬，知礬即礬之譌。實則《醫心方》中「礬」「礬」互見，故知段玉裁之言可信。王筠默、王恆芬輯校之《神農本草經校註》作「礬」似亦似欠妥。唐代之《新修本草》卷三「礬石」條有註云：

謹按：礬石有五種：青礬、白礬、黃礬、黑礬、絳礬。然白礬多入藥用。青黑二礬療疔及諸瘡，黃礬亦療瘡生肉兼染皮用之。其絳礬本來綠色，新出窟未見風者，正如瑠璃，陶及今人謂之石膽，燃之赤色，故名絳礬矣。

宋代《圖經本草》也列五種：

礬有五種，其色各異，謂白礬、綠礬、黃礬、黑礬、絳礬也。白礬則入藥及染人所用者；綠礬亦入咽喉口齒藥及染色；黃礬丹灶家所需，時亦入藥。黑礬唯出西戎，謂之皂礬，染

<sup>3</sup> Read and Park, *Chinese Materia Medica. A Compendium of Minerals and Stones*, 2nd Ed. (1936), pp. 36-38.

<sup>4</sup> 章鴻釗，《石雅》中編。

<sup>5</sup> 郭蘭忠主編：《礦物本草》，江西科學出版社，1995，59-61頁。

<sup>6</sup> 同前書 62-68頁。

<sup>7</sup> 同前書 72頁。

<sup>8</sup> 據王明校釋本 78頁。

<sup>9</sup> 同註 1，123頁。

鬚鬢藥或用之。絳礬本來綠色，亦謂之石膽，燒之赤色，故有絳名，今亦稀見。

到了李時珍的《本草綱目》卷十一則說「不止於五種也」且各有異名。如「白礬」有「白君、雪礬、明礬、雲母礬、波斯白礬」等名，並云：

黑礬，鉛礬也，出晉地，其狀如黑泥者為崑崙礬，其狀如赤石脂有金星者為鐵礬，其狀如紫石英引之成金線，畫刀上即紫赤色為波斯紫礬，並不入服餌藥，唯丹竈及瘡家用之。

方以智《物理小識》卷七則說：

青礬乃煤石所煉者，《本草綱目》未載也。樟樹礬場取煤炭之石，石有銅色，謂之銅石，即以細煤燒而圍之，以礬場水淋其鹹，入釜重煮，冷則成礬……安福出銅炭，即煤中有銅星者也。

這些顏色不同的礬究竟是什麼？章鴻釗認為「白礬」即今之明礬，至於「青礬」，他說：<sup>10</sup>由銅石或銅炭出者是為青礬，可以染黑，故亦謂之皂礬。又即綠礬，煤炭中有銅星者實即礬鐵，非銅也。昔人以其色黃如銅，率稱銅石，又名銅炭，即其物已礬鐵由硫合鐵而成。今之青礬亦有硫有鐵，則礬出於此，其理自合。

也就是說他認為「青礬」即「綠礬」，含硫和鐵。伊博恩與朴柱秉亦以「白礬」乃「明礬」為帶結晶水的硫酸鋁鉀。煅燒後脫去結晶水，是為「枯礬」；「綠礬」是硫酸亞鐵，可用為染料及肥料，但有時醋酸銅亦稱綠礬。「黃礬」為硫酸鐵。<sup>11</sup>

近北京大學趙匡華在全面介紹中國古代的礬化學時也確認「白礬」即明礬，化學式為  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ，(或  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ) 在  $200^\circ C$  以上焙燒能脫水成為白色粉末  $KAl(SO_4)_2$ ，即「枯礬」。「綠礬」為硫酸亞鐵  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ，「黃礬」有兩種，其一化學式為  $KFe(SO_4)_2(OH)_6$ ，另一為  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 。「膽礬」為硫酸銅  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  藍色結晶。「絳礬」為綠礬焙燒後的硫酸亞鐵再氧化而成三氧化二鐵 ( $Fe_2O_3$ ) 紅色粉末，「敦煌礬石」則是含膽礬的黃礬。<sup>12</sup> 淡江大學郝俠遂<sup>13</sup> 及上述《礦物本草》書中都同意趙匡華的這些看法，又島尾永康所著的《中國化學史》書中<sup>14</sup> 也提到明礬、綠礬、黃礬三種染料，並以「涅石」為黃鐵礬。

#### 四、「黑礬」試探

由於五色礬石中「黑礬」究是何物，除上引蘇頌《圖經本草》和李時珍《本草綱目》之說法外，未見近人有道及者，因試為探。

首先須說明，中國古時並無現代化學「純化合物」之觀念，「本草」中之「玉石」類多為採集天然產物。「礬石」與現代之「礬」並不一定具有相同定義。如上文所引《新修本草》有「絳礬本來綠色，新出窟未見風者，正如瑠璃」之說，故知「綠礬」可取天然產出，並不經焙燒。

由於「礬石」與「五色五脂」都是「玉石類」的「上品」，與「金類」不同。古人不致將「黑礬」與黑色金屬製品如氧化銅，硫化亞錫等混淆。中國所產礬石原為黑色或煅燒呈黑色的並不

<sup>10</sup> 同註 4。

<sup>11</sup> 同註 3，71-74 頁。

<sup>12</sup> 趙匡華：《自然科學史研究》4 卷 2 期，106-119 頁（1985），《中國科學技術史，化學卷》，506-517 頁，科學出版社，1998 年。

<sup>13</sup> 郝俠遂：《淡江史學》，13 期，195-203 頁，2002 年。

<sup>14</sup> 島尾永康：《中國化學史》，東京，朝倉書店，1995，160-161 頁。

多，且如磁石雖為鐵黑色，但性質與礬石明顯不同，亦不會誤判。前文已可確定「石墨」是「黑石脂」，故也不是黑礬石。《山海經》卷三「北次三經」中記「賁聞之山」「孟門之山」都說「其上有蒼玉，其下多黃堊，多涅石」。據《說文》，「涅，黑土在水中者也」，故「涅石」應指「黑礬石」。按《考工記》已有染黑（緇）之法，《淮南子》「俶身訓」則有「以涅染紺，則黑於涅」之說。曹元宇就說「涅石因能染皂，恐專指綠礬」。<sup>15</sup>吳淑生和田自秉也認為春秋戰國時代染黑的煤染劑是「青礬」，也就是「涅」。<sup>16</sup>至於李時珍所謂「黑礬，鉛礬也」，很可能只是形容其顏色。

前文已述，我國傳統只有「五色」，「青」「綠」是不分的，也因此「綠礬」又稱「青礬」。趙匡華曾說：「現代學者通過地質調查，已弄清楚有一種黃鐵礦常與煤礦伴生，所以它呈黑色」。<sup>17</sup>這應是古代染黑所用「涅石」的來源。由於「綠礬」也是用來染黑的，故又稱「皂礬」。另《神農本草經》中已有許多「青」色的礦石藥都是銅鹽，如空青、曾青、白青、扁青等；《宋會要輯稿》卷四二六九又言「…等處有皂土，堪煎青礬」。故綜合上述可以推測，早期的「涅石」就是唐代起「本草」的「黑礬」，亦即混有煤質的黃鐵礦。唐人所謂五色礬石中的「青礬」乃指後來的「綠礬」。

後記：「本草」中之「黑礬」究係何物，久縈於懷。章鴻釗、曹元宇、島尾永康、趙匡華等諸前輩皆未言及。近同好聚會時郝俠遂會友介紹新作「我國古代礬的使用與製造」，惜亦缺黑礬。遂整理舊藏資料，撰成斯篇，以向同好會友請教。（作者校對）

民國第二壬午十月望日

<sup>15</sup> 曹元宇：《本草經》，上海科學技術出版社，1987年，33頁。

<sup>16</sup> 吳淑生、田自秉：《中國染織史》，上海人民出版社，1986年，63頁。

<sup>17</sup> 前引《中國科學技術史，化學卷》，507頁。