第二章　曾塑辉煌的铜合金技术

烧陶所发展起来的高温技术为金属冶炼、熔铸创造了条件。当人们发现那些颜色醒目的“岩石”（天然金属及其矿石）可以烧熔改铸后，冶金技术的发明便是很自然的了。冶金技术的出现是人类继烧陶之后，用化学手段来改造自然、创造物质财富的又一辉煌成就，为社会生产力的发展发挥了革命性的作用，开创了人类社会的新纪元。首先被发现并利用的金属是铜及铜合金。约在新石器时代后期开始了铜及铜合金的冶炼，世界几大文明古国先后进入铜石并用时期，随后进入了铜器时代。冶铜技术的推广和发展直接导致了工具的变革，有了金属工具，使人类应对自然界的劳动的能力显得更为强大，无疑对生产方式和社会生活面貌的改变所产生的影响是很深刻的。可以说，冶金技术的发明把人类生活从野蛮时代带入到文明的殿堂。同时，人们对金属的认识也是从这里开始的。

第一节　铜合金技术的源起

人类使用金属大约是从距今 9000 年的自然铜和自然金开始的。考古学家在西亚地区就出土了 9000 年前的自然铜制品；而由矿物冶炼出金属铜就晚多了。迄今发现最早的冶铜制品也在西亚——伊朗西部的 Zagers 地区。公元前 3500 年，冶铜技术已见于欧洲中部（今南斯拉夫地区）。以后迅速向北传播，欧洲北部至迟在距今 3800 年前进入青铜时代。

最早的铜合金是由共生矿冶炼而得，在西亚和中国情况都是这样。中国仰韶文化晚期（距今约 5000 年）在黄河下游地区曾出土冶炼得到的黄铜（铜锌合金），含锌达 27%。公元前 170 年，罗马人也曾用菱锌矿（碳酸矿石）炼制得黄铜。但随着冶金技术，特别是冶炼温度的提高，锌的挥发和氧化使这一黄铜技术消失。直到 10 世纪后，中国先民采用炉甘石或氧化锌加入铜中才真正掌握了黄铜的生产。

铁在地壳中的藏量为 4.2%，就金属而论，仅次于铝，占第二位，含量远高于铜。铁矿石的分布也比铜矿石广阔。

为什么在世界各地首先发现并利用的金属是铜而不是铁，原因如下。

（1）在自然界有天然铜。人们在利用天然铜的过程中，最先了解到金属的一些性能，例如：质地柔韧，可以锻打成器；在陶质容器中，可以加热熔化；由此进一

步发明了制作陶范、石范把它熔铸成型；在使用一段时间后，又会发现它生锈变绿，变成与自然界中的某些石头（孔雀石、蓝铜矿石）相似的物质，这就为熔炼金属铜准备了感性知识。而自然界中却没有天然铁，即使有一些极罕见的，从天外飞来的陨铁，但它外观更像石头，而且质地坚硬，在那个时代很难对它们进行加工，所以陨铁也不会引起人们的注意。

（2）在远古的技术条件下，炼铜比炼铁容易得多。铜的熔点只有 1083℃，像孔雀石一类的铜矿石容易被炭还原，只需 800℃左右的温度。而铁的熔点达 1537℃，将它从氧化铁矿石中还原出来，显然要难多了。

（3）翠绿色的孔雀石比一般的铁矿石醒目，容易发现识别。加上孔雀石中常有天然铜伴随出现，而人们在拾取金属铜时就发现了孔雀石，在探寻孔雀石时也可以拾取天然铜。尽管红色的赤铁矿粉很早就被用作颜料，但是人们当时无法将它与金属铁联系起来。

人类从使用自然铜发展到熔铸铜、开采铜矿石冶炼铜合金经过了漫长的岁月。也可能是将天然铜加工的红铜器物置于火上烘烤，无意之中，红铜器落入火炭之中，人们发现在加热中，红铜变软，甚至于熔化成一滩铜水。通过从这一发现所得到的启示，人们进而掌握了在陶制器皿中将红铜熔化，并用陶范或石范将熔化的红铜铸模成型。热铸比冷锤赋型更为方便，较少受到原料多寡和器形的限制，所以得到推广和发展。

早在距今七八千年之前，居住在当今土耳其东部的人们就已经能够利用自然铜和孔雀石来制作装饰品和小件工具。此后在西亚很多地区都出现有早期的自然铜制品。中国的考古中，目前尚未鉴定出早期自然铜的制品，但在一些早期遗址，如湖北省天门县石家河文化遗址中，也出土了丰富的孔雀石矿石、小件铜器残片，预示在新石器时代，中国存在着使用自然铜的阶段。

自然红铜与原始冶金所得的纯铜可以用化学手段或金相分析的方法加以区别。一般来说，天然红铜的纯度是相当高的，大多只含微量的锡、铅、锑、镍等金属杂质，其总量少于 0.5%；而用原始技术所冶炼出的纯铜，往往不仅含有较多的与铜矿石［当时主要是孔雀石，其主要成分为 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$］共生的金属元素，如铅、锡、锌、铁等，而且由于冶炼温度不够高，铜与炼渣未能很好地分离，以至于又会夹杂有硅、钙、镁、铝等氧化物。据此，对远古时期遗存的已出土的纯铜器物的判断就有了一个科学的依据。例如，1957—1958 年间，在甘肃武威皇娘娘台齐家文化遗址出土了一批小铜器，近 30 件，包括刀、锥、凿、镯及其他铜器碎片。经化学分析，纯度达 99%以上，其中不含熔渣夹杂物，多数是锻打成器的，也有个别是熔铸的。许多考古学家认为，它们是天然铜的制品。又通过对甘肃广河、永靖、玉门等地的齐家文化遗址、火烧沟文化遗址和山西夏县乐下冯文化遗址、河北唐山夏家店文化遗址等新石器时期文化遗址出土的铜器的分析，发现了一些天然红铜的

制品。这些资料表明，在新石器时代中、后期，我国部分地区的确存在一个铜石并用的时代。随着制陶技术和高温技术的发展，热铸红铜的推广导致冶金技术的发明。从锻打金属到熔铸金属，再发展到开采矿石、冶炼金属，其间必定经历了漫长的岁月。即便在发明金属冶炼技术之后，发展到金属材料在社会生活中发挥重要作用并在生产工具中占主导地位，即进入青铜时代，这也需要一个很长的时期。由此可见，铜石并用时期并不是一个很短的过程。

自然铜往往夹杂在铜矿石之中，在选拣自然铜中必定会连带那些含铜量较高的铜矿石一起采得，再者自然铜生锈变绿，与自然界某些矿石如孔雀石、蓝铜矿等很相似。这些相似或相近的矿石很可能被同时放入陶制器皿中被熔铸。铜的熔点虽有1083℃，而孔雀石等氧化铜一类矿石只要在 800℃左右即可被炭火还原。就是说，铜矿石比自然铜的熔炼更容易。所以可以推断在熔铸自然铜的过程中，人们进而掌握了铜矿石的选择和冶炼。

由于金属矿的共生，人们采用铜矿石冶炼出来的铜相当部分不是很纯的红铜，而是铜合金。但当时的人们不可能知道什么是单一矿、共生矿，也没有合金知识，只是注意到用不同的孔雀石炼出的铜在颜色上有些差异。所以，在冶铜之初，就不自觉地冶炼出铜合金。再者，铜矿石中正是由于含有与铜共生的铅、锡、锌、铁等成分，从而降低了冶炼的熔点，而且冶炼出的铜合金比红铜硬多了，较适合制作成某些工具。就这样，伴随着冶铜技术的发展，铜合金逐渐被人们认识了。

从迄今为止的出土文物来看，我国最早一批原始冶炼的铜制品是属于新石器时代中期的制品。例如，1975 年出土于甘肃省东乡林家一处马家窑文化房基中的一件青铜刀，年代约为公元前 2740 年。经分析，铜刀含有锡，含锡量为 6%～10%。刃口经过轻微的冷锻或戗磨，刀脊部的棱呈斜坡状，推断其为两块范闭合浇铸而成。在同一处遗址的灰坑中，还发现有“碎铜渣”。岩相鉴定其组成有金属铜和铁橄榄石，表明此渣是炼铜的产物，推测它应是用铜铁氧化共生矿进行冶炼，但未能炼出铜的失败遗物。青铜刀中的锡可能来自铜锡共生矿或混合矿，在冶铜时，锡和铜共同被还原而形成铜锡合金。说明约在 5000 年前，中国已经开始了炼铜的实践，虽然锡不是有意识作为合金元素而加入，但毕竟是第一次铸造锡青铜。在世界其他地方，发现最早的含锡 8%～10%的青铜器是出现在两河流域乌尔的一座古墓中的斧和短剑，年代约公元前 2800 年，与中国上述出土的锡青铜刀几乎同时。由此可见，甘肃马家窑文化出土的锡青铜刀在中国乃至世界冶金史上具有重要意义。又例如1973 年在陕西临潼姜寨仰韶文化遗址中出土的一些铜片［见图 2-1(a)］，据分析它是含少量铅锡的铜锌合金，含锌达 20%～26%，它被压在仰韶文化层之下，最迟也应是仰韶文化晚期的制品，距今约有 6000 年之久。1975 年在甘肃永登连城蒋家坪马厂文化遗址出土的残铜刀，距今至少有 4000 年，它们都是青铜制品。此外，在甘肃齐家文化及火烧沟文化遗址、山东龙山文化遗址、山西东下冯文化遗址、河南

偃师二里头文化遗址、内蒙古夏家店下层文化遗址都发现了属于冶炼而成的铜器物，除少数为红铜外，大部分是青铜。特别是 1958 年在甘肃永靖县张家嘴辛店文化遗址和山东诸城龙山文化遗址中，不仅出土了一些红铜碎片，同时还发现有铜炼渣和孔雀石。

上述考古资料清楚地说明，在 4000 年前，中国黄河中、下游地区及内蒙古、青海地区普遍出现了冶铜活动。当时的炼铜活动大多直接采用以孔雀石为主的单一铜矿石，其中不乏杂有其他共生矿。炼出的铜及铜合金在成分上没有一定的规律（见表 2-1）。这些器物多为小件工具和装饰品，材质多样，青铜与红铜并存，锻、铸皆有［见图 2-1（b）～（d）］。其显微组织中有较多夹杂物，铸造疏松，显示出早期铜、铜合金冶炼、制作技术的原始特征。

表 2-1　部分早期铜制品的检测结果

器物名称	出土地点	文化性质	化学成分，含量/%						材料
			Cu	Sn	Pb	Fe	Ag	Zn	
残铜片	陕西临潼姜寨	仰韶文化	65	少	少	少	无	25	黄铜
铜刀	甘肃东乡林家	马家窑文化	大	大	无	少	少		青铜
铜刀	甘肃永登连城	马厂文化	大	大	无	少	无		青铜
铜镜	甘肃广河齐家坪	齐家文化	大	无	少	无	无		红铜
铜斧	甘肃广河齐家坪	齐家文化	大	无	少	无	无		红铜
残铜片	甘肃永清大河庄	齐家文化	96.96	0.02	痕				红铜
铜环	甘肃永靖秦魏家	齐家文化	95	—	5				铅青铜
铜锥	甘肃武威皇娘娘台	齐家文化	99.63～99.87	0.1～0.3	≤0.03				红铜
铜锥	甘肃武威皇娘娘台	齐家文化	99.87	0.1	≤0.03				红铜
铜镜	青海贵南尕马台	齐家文化	90	10					青铜
铜锥	甘肃永靖秦魏家	齐家文化	大	中	中	无			青铜
铜斧	甘肃永靖秦魏家	齐家文化	大	无	少	微			红铜
铜尖	甘肃永靖秦魏家	齐家文化	大	少	少	无			红铜
铜饰	甘肃玉门清泉	火烧沟文化	大	中	无	无			青铜
铜管	甘肃玉门清泉	火烧沟文化	大	少	无	少			红铜
鼻环	甘肃玉门清泉	火烧沟文化	大	中	无	少			青铜
铜泡	甘肃玉门清泉	火烧沟文化	大	无	无	少	微		红铜
铜锤	甘肃玉门清泉	火烧沟文化	大	少	少	少	微		红铜
铜凿	山西夏县东下冯	东下冯文化	大	无	无	无			红铜
铜镞	山西夏县东下冯	东下冯文化	大	中	中	无			青铜
铜牌	河北唐山大城山	夏家店一期文化	99.3						红铜

铜牌	河北唐山大城山	夏家店一期文化	99.97	0.17					红铜

续表

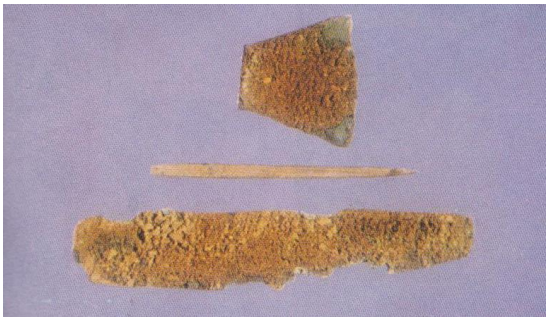
器物名称	出土地点	文化性质	化学成分，含量/%						材料
			Cu	Sn	Pb	Fe	Ag	Zn	
铜耳环	河北唐山小官庄	夏家店下层文化	大	中	微				青铜
铜锥	山东牟平照格庄	龙出文化晚期	大	中	微	少			青铜
铜锥	山东胶县三里河	龙出文化	大	2.12	2.74		22.8		黄铜
铜锥	山东胶县三里河	龙出文化	大	0.35	2.53	0.59	26.4		黄铜

（a）原始黄铜残片

（陕西临潼出土，仰韶文化）

（b）原始黄铜管

（陕西临潼出土，仰韶文化）



（c）齐家文化铜器

（甘肃永靖出土）

（d）齐家文化铜镜

（青海贡南出土）

图 2-1　中国出土的部分早期铜器

原始的冶铜设备也偶有发现。考古工作者在河南省临汝县煤山龙山文化遗址（约公元前 2000 年）曾出土过熔炼铜的泥质炉（不少人曾称其为坩埚）的炉底和炉壁残块，可以估算出原炉直径为 5.3 厘米左右，厚 2 厘米，炉内壁竟附着有六层凝结的铜液，每层厚 0.1 厘米，都属于红铜；另外，在郑州市西郊牛寨村龙山文化遗址中，也曾发掘出熔化青铜的浅炉壁，内壁也附着有熔融层。这些熔炉的内壁，其熔烧程度都明显地比外壁为甚，甚至有的炉子，其外壁没有直接被烧炼的痕迹。这

表明当初冶炼矿石或熔化铜料时，矿石、金属和燃料木炭是一起都被放在炉内熔炼的，所利用的风管也是被插入熔炉内，即采用所谓“内加热法”，而不是从炉外加热，与后世殷商时期使用坩埚熔炼，在埚外面架起柴火、鼓风冶炼的情况不同。不过，这种炉子大概已不是最原始的炼炉了。据研究，最初的炼铜设备是在地面挖个浅坑，坑中逐层堆放木柴、矿石，还原出的铜就沉积在坑底。后来才发展成地上炼炉，但炼铜方式仍是破炉取铜的，即一个炉子只炼一次。煤山出土的那些炉子，有的已熔炼了 6 次，应是冶铜已经有了一定进步的阶段时所用的。所以，我国发明冶铜应当在煤山龙山文化之前至少几百年。

加工制作铜的器物，铸造比锻造要进步，不仅造型可以端正优美，而且生产效率高。我国铜器的铸造工艺大约出现在公元前 2000 年，即新石器时代末期或夏代初期，上述煤山炼炉和郑州牛寨村的熔炉都是证据。在河南省偃师二里头村二里头文化（公元前 21 世纪—前 17 世纪）遗址中发现了不少铸造的爵、斝、铃、戈、镞、刀等，也出土了一些铸造的铜炉和陶范；山西省夏县的东下冯文化遗址中还发现有铸造铜器用的石范。二里头文化遗址出土的青铜礼器是目前所知最早的这类器物，都是多范合铸的，应该说那时已有了较多的经验，即已经有了一段发展时期。河南省登封王城岗遗址还出土了锡青铜鬶残片（公元前 1900 年制品），已属于器形复杂的铸件，上有弯曲的口和流，下有三足鼎立，内有曲线的腹腔和足腔，壁厚仅 0.2 厘米，技术相当先进。特别是要使铜液在 0.2 厘米的范缝中充满范腔，不仅要铜液的流动性好、泥范表面光滑，还需要泥范预热。据此可以推测，这种铸造技艺的出现距今大约已有 4000 多年，所以《墨子》中关于“昔者夏后……陶铸于昆吾”的记载是可信的。

第二节　青铜的“六齐规则”

现有考古资料表明，中国在距今 4000 年前已进入青铜时代。下面剖析一个考古的案例。河南省偃师二里头文化遗址经过 40 多年的考古发掘和研究，目前所知其范围已有 9 平方千米（见图 2-2）。据碳-14 的测定表明，二里头文化层有四期，其年代分别为：一期为公元前 1880—前 1730 年；二期为公元前 1685—前 1600 年；三期为公元前 1610—前 1555 年；四期晚至公元前 1560—前 1529 年。从所测年代来看，一至二期相当于历史上的夏代，三至四期已是商代前期。从考古发掘来看，二期是二里头文化遗址最繁荣的时期。发现的大批大型宫殿基址表明，此时期的二里头可能

图 2-2　河南偃师出土铜爵
（二里头文化）

是夏代王都所在地。

二里头文化遗址中，夏文化遗存非常丰富，除宫殿建筑遗址和各种手工业作坊外，出土了数量很多的陶器，复原和完整器件达 3000 余件。生产工具仍以石器为主，还有骨、蚌制作的铲、刀、镰等。出土和采集的铜器约 200 多件。其中铜礼器有 20 多件，它们是目前我国出现时代最早的铜礼器。北京科技大学冶金与材料史研究所的专家对其中出土的 52 件铜器及 1 件铜渣、1 件铅片进行了成分分析。一期为 2 件：1 件是铜渣，冶炼的是纯铜；另一件是青铜刀（Cu-Sn）。二期为 5 件：1 件斧、1 件残片为红铜；1 件立刀、1 件熔铜块为锡青铜；还有 1 件锥却是砷铜（Cu-As）。三期为 13 件：1 件铅片（含 Pb 95.9%）；1 件纺轮和 1 个式镞为红铜；1 件环首刀和 1 件铜器为锡青铜；1 件锛和 1 件铜器为铅青铜（Cu-Pb）；余下 6 件（3 把刀、1 个式镞、1 件铜器及 1 个熔铜块）为锡铅青铜（Cu-Sn-Pb）。四期为 26 件：红铜 2 件（残片、式刀）；锡青铜 5 件（残片、2 个式镞、2 把式刀）；铅青铜 4 件（式镞、凿、锥、刀各 1 件）；锡铅青铜 15 件（镞 4 个、锥 2 件、鬶 2 件、盉、圈、钩、铜条、铜器、刀、凿各 1 件）。另有 8 件是分期难确定的。它们是红铜锛 1 件，锡青铜 5 件（鬶、爵、锛、钺、铜条各 1 件），锡铅青铜 2 件（爵、刀各 1 件）。由以上的分析资料可以看到，在夏文化中冶炼的铜器不仅不多，而且以红铜和锡青铜为主，而到了商代前期，青铜器明显增多，不仅花式品种增加，而且锡青铜、铅青铜、锡铅青铜同时出现，逐渐以锡铅青铜占据主要地位。

红铜质地比较柔软，既不宜于制作工具，也不适合制造兵器。青铜则不一样，它是铜与锡或铅的合金，具有一定的硬度和坚韧性，可以作工具和兵器；再者，锡或铅的引入可使铜的熔点降低，从而降低了铸造难度，很自然地引导冶铜工艺向着冶炼青铜的方向发展，在人们对锡石或铅矿石（最常见的是方铅矿）有了初步识别后，冶铜技术就由单纯地冶炼孔雀石发展到冶炼孔雀石-锡石或孔雀石-铅矿石的混合物。这个演进的细节，目前尚难说清。根据出土的夏代晚期和商代早期的青铜器物之多、分布之广来判断，这种冶炼孔雀石加锡石、方铅矿的工艺应该在商代早期就已推广了。

采用单一铜矿石冶炼，由于不知矿石的化学组成，很难预料会得到什么结果，这是冶铜的初始状态。当能采用铜矿石，加配锡石或方铅矿来冶炼，至少说明已认识到这是炼铸青铜的重要途径。但是，由于矿石中各种金属含量未知，也很难预知炼出来的青铜的性能。只有先分别冶炼出红铜和金属锡或铅，然后再按一定比例把它们熔铸成具有特定性能的青铜制品，这才表现出青铜冶炼技术进入高一级的工艺水平。我国何时进入这一阶段，尚难做出准确的判断。但是可以根据已有的考古资料做出分析。发展到这一工艺水平至少应具备两个条件：一是人们已完全掌握了冶锡和冶铅的技术，并有一定的生产规模；二是对青铜的性能与铜锡或铜铅配比的依赖关系有一定的认识。按常理，在木柴堆上放上锡、铅矿石，点火燃烧，都能将锡

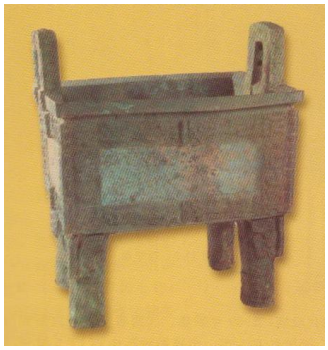
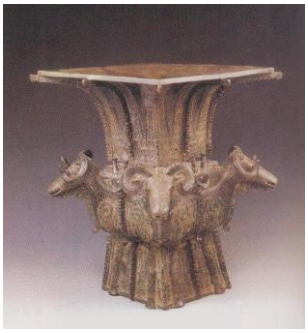
或铅烧熔流出来，更何况在当时冶炼孔雀石的炼炉中，冶锡或铅都非难事。然而，考古资料表明，出土的属于夏代和商代早期的铅制品是极个别的，说明那时的冶铅工艺并不普遍，直到商代后期，在商殷的墓葬中才有较多的铅卣、铅爵、铅觚、铅戈等制品。

金属锡的制品，至今也只在商殷的墓葬中出现过。那时的锡制品出土稀少，倒有一个科学的缘故，因为金属锡在 13℃以下的气温中会自行相变为灰锡（即成粉末状），所以古代金属锡的器物很难留存下来。根据上述情况的分析，我国冶锡、冶铅工艺出现的年代大概是在商代中期。以此类推，将红铜与金属锡或铅合炼青铜的开始年代也应在商代中期。

商代中期开始，中国青铜文化进入一个发展的繁荣时期。通过对相关的考古资料和出土文物的整理、研究，特别是对商代前期郑州二里岗、湖北黄陂盘龙城和商代晚期的河南安阳殷墟出土的青铜器进行的对比研究，可以初步了解商代前、后期在青铜合金技术上的演变、发展的过程。商代前期的青铜器出土地点达 20 余处，分布范围北至辽宁、河北、北京，中到山西、陕西、河南，南抵湖北、湖南、江西。而商代后期的青铜器出土地点增加到 67 处，分布地域进一步扩大，西北至甘肃，东至渤海湾西岸和山东半岛，南抵广西。集中分布在黄河和长江的中下游广大地区。在出土青铜器的种类和数量上，商代较夏代剧增。商代前期仅郑州二里岗一处遗址就出土青铜器 22 种，完整器物 120 多件。既有工具，又有兵器，还有装饰品，特别是出现象征着权力的大型青铜礼器。例如郑州张寨南街发现的 2 件杜岭方鼎（见图 2-3），分别高 100 厘米、87 厘米，重 86.4 千克、64.25 千克。据分析，它们含铜 79%、铅 17%、锡 3.5%。这两个方鼎，造型大方，制作精致，花纹朴实，是我国目前发现的商代早期青铜器中的重器，显示了当时青铜冶铸工艺开始步入成熟阶段。至商代中期就更成熟了［见图 2-4（a）］。黄陂盘龙城遗址出土青铜器种类达 36 种，351 件。商代后期青铜器出土种类、数量较前期又有较大的增加。仅以安阳殷墟为例，据不完全统计，青铜器种类高达 70 余种，出土数量约 5000 余件。最著名的出土青铜器是司母戊大鼎和四羊方尊［见图 2-4（b）、（c）］。司母戊大鼎重达 832.84 千克，含铜 84.77%、锡 11.64%、铅 2.79%。以其厚重、坚实成为古代大型重器之冠，也是世界上迄今出土的最重的古青铜器。四羊方尊以其复杂逼真的选型成为商代精美铸件的典范。它们都反映了商代青铜铸造

图 2-3　郑州张寨杜岭出土方鼎（二里岗文化）

技术的高超水平。

（a）商代中期的方鼎（江西新干出土）　（b）司母戊大鼎（安阳殷墟出土）　（c）商代晚期的四羊方尊（湖南宁乡出土）

图 2-4　商代中、后期青铜器

这种鼎盛状况不仅表现在数量多、产品大而精，分布地域广，还表现在青铜器的种类多和其广泛的应用上。在商代以前，虽然在黄河流域的一些地区已开始推广冶铜工艺，但是那时只能生产锥、环、镞等小件铜器，这些铜器显然不能对生产有多大的促进作用。到了商代情况有了很大变化。出土的青铜器中精美的礼器占据着瞩目的地位，而兵器和农具是数量最大的。商代的青铜兵器有戈、矛、斧、钺、剑、戟及镞，表明商代军队的主要兵器大多已由青铜制造。青铜的农具和工具制作上虽然没有礼器、兵器那么精良，但是它们的需求量很大。如河南偃师二里头商代早期宫廷遗址中发掘出的青铜器中，凿、锥、小刀一类工具占有很大比重。又如郑州商代遗址出土了大量的工具和农具的铸范，其中镢范约占可辨认的铸范的 2/3。尽管由于青铜农具、工具归农奴使用，一般不作随葬品，它又是消耗性器物，然而历年来仍出土了不少青铜铲、镢、镰、斧及犁、铧等。青铜工具、农具的大量生产（见图 2-5），表明它们在发展社会生产力中已占据主导地位，因此在我国传统文化中，商周时期的青铜文化占有重要地位。

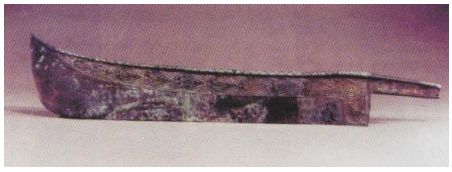


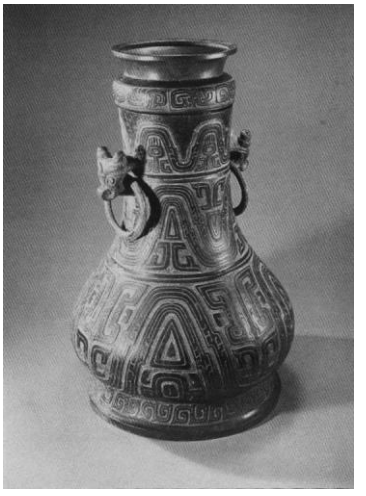
图 2-5　商代晚期的铜刀（江西新干出土）

通过对出土的商代各个时期的青铜器进行化学分析，可以看到在商代早期，青铜器的化学组成是杂乱无章的，铅、锡的含量也较低，这表明当时很可能是以红铜或铜矿石（孔雀石）与锡矿石或铅矿石合炼青铜。有红铜制品，也有锡青铜、铅青铜，铅锡青铜尚不多。到了商代后期，大部分青铜器都是铅锡青铜。它们可以分为两类。一类是铜锡二元合金，其中含铅小于 2%；另一类是铜锡铅三元合金，即含铅大于 2%。在铜锡二元合金中，铜锡的比例大多接近 4:1。而在铜锡铅三元合金中，铜与锡铅含量之比也维系在 4:1，而锡与铅之间似乎没有明显的比例关系。

由此可推测，当时的青铜冶炼已有一定的配方，但是工匠们对铜锡或铜锡铅之比与青铜性能关系仅有肤浅的经验认识，即认识到青铜比红铜实用，因而自觉地冶炼青铜。同时，铜锡之比与铜锡铅之比基本相同，表明当时的人们尚不能很好地区分锡与铅，它们都是银白色的金属。铅的加入很可能是由于中原地区缺乏来源足够的锡。锡铅不分也反映在《周礼·考工记》里，但随着实践的深化，这一不足逐渐得到克服。

西周的青铜文化仍处于繁荣鼎盛时期，青铜器的种类、器形、纹饰及合金成分、铸造技术基本上继承了商代后期的风格和成就，也有一些改进和发展（见图 2-6）。最突出的特点是青铜器上出现了大量铭文，记载着周代重要的事件。西周中期的青铜器较前稍有变化，酒器减少，食具增加，型制、纹饰由繁缛、神秘逐渐转变为简约、凝重。由于青铜器的使用和组合作为身份和地位的象征，与宗法礼制相配合的成组的礼器也已完备，乐器也由编饶发展为编钟和编镈。通过对洛阳北窑、宝鸡弹国和北京琉璃河三个西周墓地出土的青铜器分析和比较，可以看到，在兵器成分上，含锡 7%～15%，铅 0～4%，铜锡二元合金少，铜锡铅三元合金为主。在车马器和杂器上，同样是以三元合金为主，只是铅含量稍增。这说明西周青铜器的铸造已按器物的使用性能来调配合金成分。

（a）陕西扶风出土的青铜大克鼎

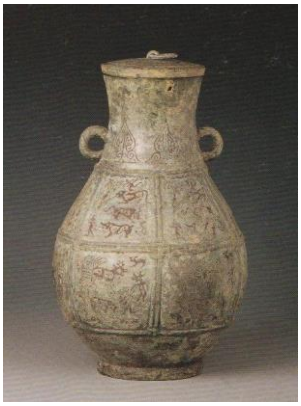


（b）西安出土的青铜壶

图 2-6　西周的青铜鼎、壶

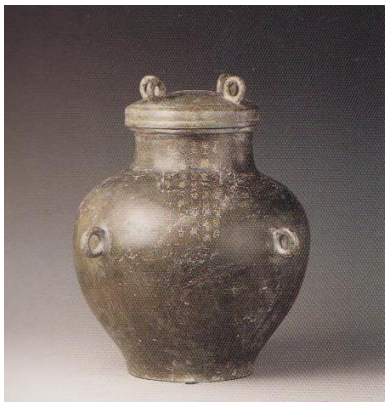
春秋战国时期青铜器的制作技术较商周时期有较大的突破和创新。复杂的器形多采用范铸法铸造器物的主体，用分铸法将附件与主体连接。焊接、铆接、销接等多种方法被巧妙运用。失蜡法用于解决精细、复杂、透空、浮雕、镂孔器物的铸造。镶嵌红铜［见图 2-7（a）］和金银错技术［见图 2-7（b）］的运用，使器物更加华丽。

总之，出土的春秋战国时期的许多精美青铜器反映了当时青铜合金技术的高超水平（见图 2-8）。



（a）嵌红铜的铜壶

（河北唐山出土）



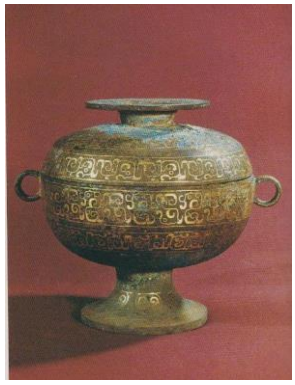
（b）有铭文（错金技术）的铜缶

（国家博物馆藏）

图 2-7　春秋时期的青铜器

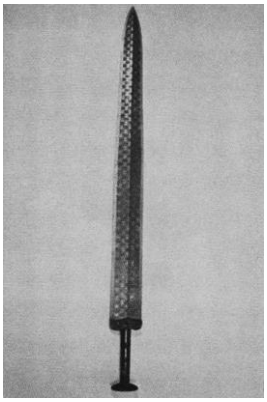
（a）尊、盘

（湖北随州曾侯乙墓出土）



（b）错金豆

（山西长治出土）



（c）越王勾践剑

（湖北江陵出土）

（d）吴王夫差剑

（古越阁藏）

图 2-8　战国时期的青铜器

春秋战国时期的青铜器的成分分析表明，容器、车马器、杂器之类多用铜锡铅三元合金铸造，且含铅量较高。兵器和工具类中，铜锡二元合金占有较大比例。即使是用铜锡铅三元合金，其铅含量也较低。说明工匠们对锡铅加入铜中引起铜合金性能变化的认识已较深刻。特别是对锡的加入量引起青铜硬度的变化掌握较好。工匠们的这些经验在当时就被写进齐国的官书，即《周礼·考工记》。

战国末年，秦国宰相吕不韦集合其门客合编的《吕氏春秋》曾记载说："金柔锡柔，合两柔则刚。"说明人们已清楚地认识到铜和锡的性质在合炼前后所发生的变化。然而更能反映当时人们这一认识的当属《周礼·考工记》。《考工记》是古籍中重要的科技文献，作者不详。据清朝人考证，认为它是春秋末年齐国人关于手工业技术的记录。到了西汉，河间王刘德见战国时代一些学者编写的《周官》中，"冬官司空"已佚，就把《考工记》补上。西汉末年学者刘歆改《周官》为《周礼》。从此《考工记》便成为《周礼》的一个组成部分而流传至今。由此可见，《考工记》中的"六齐"规律实际上是春秋时期位于黄河下游的齐国的冶金工匠们关于冶铸青铜合金时铜锡配比的经验总结。

所谓"六齐"即指配制青铜的六种方剂。《考工记》的记载如下：

"金有六齐，六分其金而锡居一，谓之钟鼎之齐；五分其金而锡居一，谓之斧斤之齐；四分其金而锡居一，谓之戈戟之齐；三分其金而锡居一，谓之大刀之齐；五分其金而锡居二，谓之削杀矢之齐；金锡半，谓之鉴燧之齐。"

这段文字是中国也是世界上最早、最有历史意义的关于合金配比的科学文献。对此文献，众多学者进行了深入的讨论，他们或从文字考义上，或更多的是对商周特别是春秋战国的青铜器的分析研究中以验证其可靠性、权威性及获其正确的解释。到目前为止，对它的解释仍未统一，主要有两种看法。两种看法的分歧焦点在于对文中"金"字的理解。

“金”字在古代曾是金属的通称，而在该文献的第一句“金有六齐”中，“金”是泛指青铜，对此大家意见是一致的，但是对于其后六句话中的“金”字意见就不同。

较早一种认识是该“金”也是指青铜。按此认识，六齐之说的合金配比应为：

合金名称	含铜量	含锡量	铜锡比
钟鼎之齐	$\frac{5}{6}\times100\%=83.3\%$	$\frac{1}{6}\times100\%=16.7\%$	5:1
斧斤之齐	$\frac{4}{5}\times100\%=80.0\%$	$\frac{1}{5}\times100\%=20.0\%$	4:1
戈戟之齐	$\frac{3}{4}\times100\%=75.0\%$	$\frac{1}{4}\times100\%=25.0\%$	3:1
大刃之齐	$\frac{2}{3}\times100\%=66.7\%$	$\frac{1}{3}\times100\%=33.3\%$	2:1

续表

合金名称	含铜量	含锡量	铜锡比
削杀矢之齐	$\frac{3}{5}\times100\%=60.0\%$	$\frac{2}{5}\times100\%=40.0\%$	3:2
鉴燧之齐	$\frac{1}{2}\times100\%=50.0\%$	$\frac{1}{2}\times100\%=50.0\%$	1:1

另一种解释是“金”字为红铜，六齐的合金配比则为：

合金名称	含铜量	含锡量	铜锡比
钟鼎之齐	$\frac{6}{7}\times100\%=85.7\%$	$\frac{1}{7}\times100\%=14.3\%$	6:1
斧斤之齐	$\frac{5}{6}\times100\%=83.3\%$	$\frac{1}{6}\times100\%=16.7\%$	5:1
戈戟之齐	$\frac{4}{5}\times100\%=80.0\%$	$\frac{1}{5}\times100\%=20.0\%$	4:1
大刃之齐	$\frac{3}{4}\times100\%=75.0\%$	$\frac{1}{4}\times100\%=25.0\%$	3:1
削杀矢之齐	$\frac{5}{7}\times100\%=71.4\%$	$\frac{2}{7}\times100\%=28.6\%$	5:2
鉴燧之齐	$\frac{2}{3}\times100\%=66.7\%$ $\frac{1}{2}\times100\%=50.0\%$	$\frac{1}{3}\times100\%=33.3\%$ $\frac{1}{2}\times100\%=50.0\%$	2:1（金一锡半） 1:1（金锡各半）

对于这两种解释，若按现代的冶金学和金属学知识来看，金属锡引入铜中生产铜合金，降低了铜的熔点，对于冶铸有着重要的意义，特别对于浇铸薄细精巧或浑厚凝重的青铜器尤为重要。当加入锡逐步增至 30%时，青铜的熔点显著下降，而30%以后熔点的变化就不明显了。

青铜中的锡可以增大合金的硬度，当含锡从 15%增至 30%，硬度急剧增加；增到 32%时，合金的硬度达到了极大值。当含锡在 15%～20%，合金具有较大的坚韧性和抗撞击强度，不易折断。若经过退火处理，则锡的百分比可增加到 25%，否则因锡含量的增大而使合金变脆。仅从上述性能来看，六齐的第二种解释似乎较合理。然而判定六齐的真实性和权威性还必须从实际出发，即从大量出土的商周时期青铜器的分析结果来认识六齐。众多学者对商周时期青铜器的分析结果表明，出土的商周青铜鼎彝器的锡含量有一个相当大的变动幅度，与两种解释都有较大的差距。钟的锡含量倒有点接近第一种解释。部分斧斤之齐也似与第一种解释较一致。戈戟之齐与鼎齐一样谈不上有某种配比的规律。部分大刃的合金配比看来与第二种解释较符合，而削杀矢之齐的锡含量都比两种解释的低得多。鉴燧之齐中的锡含量与第二种解释较接近。通过以上对商周青铜器的成分剖析，可以得到以下认识。

（1）在诸侯各据一方的历史背景下，受原料、资源分布不匀，交通运输、贸易往来不便，工艺技术实难交流等因素制约，人们配比炼铸青铜制品很难遵循同一规则，所以对出土的商周时期各类青铜器金属成分的剖析结果与六齐有一些差距是很自然的。

（2）无论从六齐来看，还是从分析各类商周时期青铜器金属成分来看，人们已认识到熔炼不同用途的青铜器应有不同的金属成分配比，而且已有一个粗线条的轮廓，这是肯定的。由于技术经验缺乏交流，特别是当以利用废旧青铜器为原料时，人们对合金配比掌握也只能是粗线条的。在当时能取得这样的认识应该说已是很不简单。

（3）商周青铜器中普遍存在铅，六齐之中的锡应包括锡和铅，这是因为当时依然存在锡铅不分及以铅代锡的状况。当时人们对金属的区分主要依据某些物理性能，恰恰在某些物理性能上，锡与铅较为相近，因此在实际冶铸中，有锡则用锡，少锡则用铅代之。在合金组成中，总是以铜与锡、铅总含量相配比。

（4）六齐规律的确是那些冶金工匠在实践中摸索出来的经验。可从《考工记》中另一段记载加以证明。这段记载是描述青铜冶炼时，工匠对火候的观察记录：“凡铸金之状，金与锡黑浊之气竭，黄白次之；黄白之气竭，青白次之；青白之气竭，青气次之，然后可铸也。”这段记录是说在铜和锡熔化过程中，先产生黑浊的气体，随着温度升高，先后产生黄白、青白和青色气体，到此即可浇铸了。这一记录是符合科学的，因为在物质加热时，由于蒸发、分解、化合等作用而生成不同颜色的气体。开始加热时，铜料附着的碳氢化合物燃烧而产生黑浊之气。

第三节　硫铜矿的冶炼及其工艺

孔雀石由于颜色醒目，容易识别，加上它属于氧化型矿，冶炼简便，所以很早就被人们利用。但是，这种矿物在地壳中储量较少。因为它是含铜硫化物经空气氧化所产生的易溶硫酸铜与碳酸盐矿物（如方解石）相互作用的产物，所以一般只存在于含铜硫化物矿床的氧化带中，虽处于地表或浅层，容易采掘，但矿层一般较薄，采掘难以持久。

在自然界中，铜元素主要以硫化铜形式存在，其主要的矿藏为辉铜矿、黄铜矿和斑铜矿。辉铜矿的主要成分是 Cu_2S，呈铅灰色；黄铜矿主要成分为 $CuFeS_2$，呈黄铜的黄色，常与黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、斑铜矿、辉铜矿、方解石、石英共生；斑铜矿的主要成分为 Cu_5FeS_4，呈暗铜红色，常与黄铜矿、辉铜矿共生，实际成分变动很大。这三种铜矿的冶炼，较孔雀石、蓝铜矿复杂，难度也较大，因此采用它们来冶炼铜相对来说就晚多了。

在古代，冶炼上述三种铜矿石的工艺，一般至少要分两步走。第一步是通过氧化焙烧，除去其中的一部分硫和铁（生成 FeO、SiO_2 炼渣和 SO_2），使矿体中的硫化铜大部分转化成 Cu_2S 及一些 Cu_2O，即在此过程中会生成冰铜，也就是 xCu_2S-$yFeS$ 的烧结物，反应大致如下：

$$2CuFeS_2 \xlongequal{} Cu_2S+2FeS+S$$
$$Cu_2O+FeS \xlongequal{} Cu_2S+FeO$$
$$2FeS+3O_2+2SiO_2 \xlongequal{} 2FeO\cdot SiO_2+2SO_2$$
$$2FeO+SiO_2 \xlongequal{} 2FeO\cdot SiO_2$$

第二步是冰铜吹炼，在竖炉中以木炭燃烧还原上述氧化焙烧料，而得到金属粗铜。反应大致如下：

$$2C+O_2 \xlongequal{} 2CO$$
$$2Cu_2S+3O_2 \xlongequal{} 2Cu_2O+2SO_2\uparrow$$
$$2Cu_2O+2CO \xlongequal{} 4Cu+2CO_2\uparrow$$
$$Cu_2S+2Cu_2O \xlongequal{} 6Cu+SO_2\uparrow$$
$$2FeS+3O_2 \xlongequal{} 2FeO+2SO_2\uparrow$$
$$2FeO+SiO_2 \xlongequal{} 2FeO\cdot SiO_2\text{（炼渣）}$$

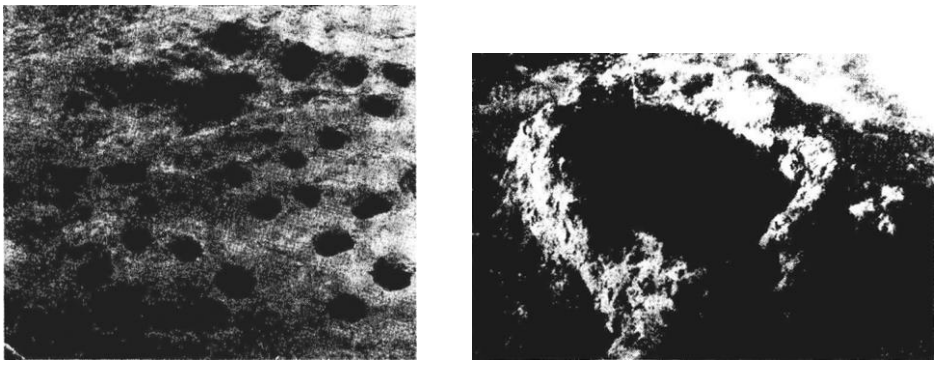
在古代的技术条件下，用硫化铜矿所冶炼出的金属铜中，往往会含有明显量的铁和硫，以及由共生矿物引入的砷、铅、锡、锌、银、锑等，还有残余的冰铜和氧化焙烧的中间产物。另外在焙烧炉的炼渣中还会检验到冰铜残渣及以上共生元素。因此，目前就是通过对古炼铜遗址出土的铜锭、炼渣和遗址附近的残剩矿石，来判断该遗址当年所采用的矿石及冶炼工艺。我国古代的冶铜技术究竟在什么时候已进步到能冶炼硫化铜矿，至今仍没有明确的定论。随着冶炼遗址的考古发掘工作不断取得新进展，这个时期也逐步在提前。从迄今取得的资料看，我国大约在春秋时代，个别地区曾实践过冶炼硫化铜矿的技术。

1987 年，北京科技大学冶金与材料史研究所的李延祥、韩汝玢等对内蒙古昭乌达盟赤峰市林西县大井古矿冶遗址的发掘和研究表明，它属于夏家店上层文化，相当于春秋早期。在该遗址中，当年的工匠曾用石质工具较大规模地开采了铜、锡、砷共生硫化铜矿石，矿石经焙烧后直接还原熔炼出含锡、砷的铜合金。该遗址在赤峰市林西县官地乡，铜矿区的矿石主要类型为含锡石、毒砂（FeAsS）的黄铁矿-黄铜矿，少量为黄锡矿。遗址发掘中出土多座炼炉以及炉渣（炼渣）、炉壁、矿石，对当时的冶炼技术提供了相当丰富的实物资料。在 8 个炼区中，发现 4 座多孔窑式炼炉和 8 座椭圆形炼炉（见图 2-9）。

多孔窑式炼炉应当是焙烧炉，距采矿坑很近。从采集到的炉渣中发现，有白冰铜（Cu_2S）的颗粒。推测焙烧的过程是这样的：首先在山坡较平坦处挖一个直径约为 2 米的炉坑，坑内先铺一层木炭，其上堆放矿石，再以草拌泥将矿石堆封起来（目的是减少热量损失）。在封泥上留有若干圆形排烟（SO_2）孔和鼓风口。点燃木炭并鼓风入内后，焙烧反应即开始进行。由于焙烧反应是放热反应，因此当矿石热到起火温度就无需再补充燃料，焙烧反应便可持续下去。

椭圆形炼炉则是还原熔炼炉，有拱形炉门，以排放铜液和炼渣。炼炉周围发现有炼渣、木炭，表明木炭是燃料兼还原剂。炼渣中 SiO_2、FeO 和 CaO 的含量总和

占到 80%～90%，可以推断出这种炼渣的熔点在 1100～1200℃，炼渣里夹有石英石颗粒，表明冶铜时可能已利用了石灰石做助熔剂。在炼渣中残余的金属颗粒已形成合金，一些有代表性的合金颗粒经化学分析，含铜约 70%，锡约 20%，砷约 5%。这是我国迄今发现的最早开采、冶炼硫化铜矿遗址。



（a）多孔窑式炼炉　　（b）椭圆形炼炉

图 2-9　多孔窑式炼炉及椭圆形炼炉

迄今发现的另一个先秦冶炼硫化铜矿石的地区是春秋时的楚地，今安徽省铜陵地区。自 20 世纪 70 年代以来，曾在该地区的贵池县徽家冲、铜陵市木鱼山和凤凰山、繁昌县孙村乡犁山、南陵县江水冲等处的古铜矿冶遗址出土数量相当多的铜锭以及一些炼炉和炼渣，冶炼时间都在西周到春秋晚期。铜锭皆菱形，表面粗糙，多呈铁锈色。北京大学赵匡华、陈荣等对其中铜陵、繁昌出土的铜锭进行了检测，它们都含有冰铜白硫体（$2Cu_2S \cdot FeS$）、氧化焙烧的中间产物（$Cu_{1.93}S$）O_2 以及 Sn、$CuFeO_2$ 等；对一些炼渣也进行了检测，发现其含有 20%～30%的铁及 10%～20%锡，并含明显量的银和铋，可初步证明这些铜锭是用冰铜冶炼的，即早在春秋时期那里已开采冶炼硫化铜矿了。

考古工作者还在新疆地区和山西中条山发现了战国时期的冶铜遗址。通过对这两处遗址中采集到的炉渣的检测，初步判定它们都使用了硫化矿冶铜技术。据推测，在全国范围内，普遍开采、冶炼硫化铜矿，当在汉代。古籍中关于开采、冶炼硫化铜矿的记载则是更晚，而且非常有限。主要的两则都是在明代。

明代人陆容（1436－1494 年）所撰《菽园杂记》在卷十四中有一段关于当时炼铜的记述。原文如下：

“每炉铜一料，用矿二百五十箩（每三十余斤为一个箩。虽矿之出铜多少不等，大率一箩可得铜一斤），炭七百担，柴一千七百段，雇工八百余。用柴炭装叠烧两次，共六日六夜。烈火亘天夜，则山谷如昼，铜在矿中既经烈火，皆成茱萸头，出于矿面。火愈炽，则熔液成骏（砣）。候冷，以铁锤击碎，入大旋风炉，连烹三日三夜，方见成铜，名曰生烹。有生烹亏铜者，必碓磨为末，淘去龙浊，留精英，团成大块，再用前

项烈火，名曰“烧窖”。次将碎（块）连烧五火，计七日七夜。又依前动大旋风炉，连烹一昼夜，是谓成“钪”。钪者，粗浊既出，渐见铜体矣。次将钪碎，用柴炭连烧八日八夜，依前再入大旋风炉，连烹两日两夜，方见生铜。次将生铜击碎，依前入旋风炉炸炼，如炸银之法。以铅为母，除滓浮于面外，净铜入炉底如水，即于炉前逼近炉口铺细砂，以木印雕字，作处州（按：处州相当于今浙江丽水、青田、龙泉一带）某处铜，印于砂上，旋以砂壅印，刺铜汁入砂匣，即是铜砖，上各有印文。每岁解赴梓亭寨前，再以铜入炉炸炼成水，不留纤毫滓杂，以泥裹铁勺，酌铜入铜铸模匣中，每片各有蜂窠，如京销面，是谓十分净铜，发纳饶州永平监应副铸”。

这是一份难得的资料。陆容，成化二年进士，曾授南京主事，终居浙江参政。该书是他著书的记事书之一，部分内容可能录自南宋陈百朋的《龙泉县志》（已失传），反映的是宋代处州地区的冶铜技术。文中名曰“生烹”及“钪”者，皆为焙烧产物，其中包含冰铜。将它们击碎，连柴炭一起入大旋风炉进行还原冶炼，得到的“生铜”应当是粗铜，再数次入旋风炉冶炼，才能得到成品铜，最后再铸为印有标记的铜砖。我国古代有所谓“三十炼铜”、“百炼铜”之说，看来就是指反复精炼的铜。

根据上述文字，拟将当时浙江处州冶炼黄铜矿的流程示于图 2-10。

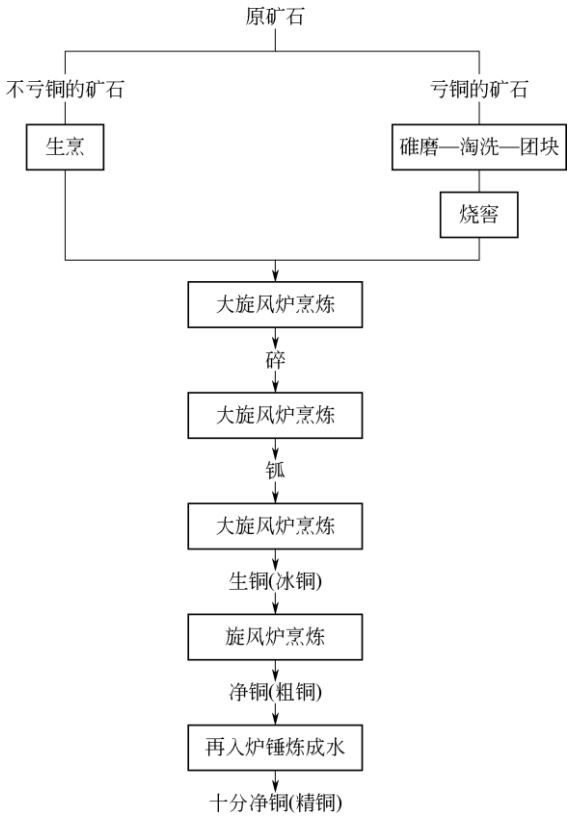


图 2-10　明代浙江处州铜矿冶炼流程图

注：本图根据《菽园杂记》卷十四文字记载绘制

处州铜矿是含铜约为3.3%的黄铜矿，若按现代的标准来衡量，是很好的富矿。当时处理这种矿石，在焙烧后还要经过三次粉碎、三次旋风炉烹炼，才能炼出生铜（冰铜）。能掌握这种复杂的炼铜流程是古代工匠的劳动结晶。通过考古的研究资料和宋明时期文献记载的冰铜冶炼工艺，可以认为这一工艺至迟在唐代业已成熟了。

另一份较重要的文献是宋应星在《天工开物》中关于铜矿开采和冶炼的记述。这段记载虽然较简略，但是它明确地记载了铜铅、铜银共生矿的冶炼，并附有一幅形象精美的插图（见图2-11）。

图2-11　铜砂冶炼（录自《天工开物》）

其文如下：“凡铜砂，在矿内形状不一，或大或小，或光或暗，或如鍮石（指黄铜矿），或如姜铁（大概指黄铁矿石）。淘洗去土滓，然后入炉煎炼，其熏蒸旁溢者为自然铜（即还原出的金属铜），亦曰“石髓铅”。凡铜质有数种：有全体皆铜，不夹铅、银者，洪炉单炼而成；有与铅同体者，其煎炼炉法，傍通高低二孔，铅质先化，从上孔流出，铜质后化从下孔流出。东夷铜（指日本国的铜矿）又有托体银矿内者，入炉炼时，银结于面，铜沉于下”。

明代以后，云南成为中国的主要产铜地，其所产之铜，人们称之为“滇铜”。檀萃《滇海虞衡志》、吴其濬《滇南矿厂图略》、王文韶《续云南通志》、黄钧宰《金壶七膜》、严中平《清代云南铜政考》较详细地记载了清代云南的炼铜技术。

清代云南开采各种品位的氧化、硫化铜矿石。当时用“溜”来计量矿石的贫富，一百斤矿石能炼10斤铜的为一溜。含铜十溜的矿石叫“自来铜”、“天生铜”，即自然铜，不必经过冶炼，可直接作为铜料使用。也有把自然铜加到冰铜冶炼过程中以提高冰铜品位的记载。自然铜以下各种矿石按品位高低依次称为“彻矿”、“白锡腊”、“紫金锡腊”、“红锡腊”、“油锡腊”、“绿锡腊”、“蓝头锡腊”、“墨绿”、“黄

胖绿”、“豆类绿”、“穿花绿”、“松绿”、“大亚子”、“黄金箔”等十几种。“黄金箔”品位虽低，但储量大。这些矿石分别相当于赤铜矿、黑铜矿、孔雀石等氧化矿石和辉铜矿、斑铜矿、黄铜矿、含铜黄铁矿等硫化矿石。

针对不同品位的矿石采用不同的冶炼流程。一般先选矿，凡夹石的要捶成细碎粒，带土的淘洗干净。然后是配矿，品位高的配品位低的，也可以配白石；品位低配品位高的，也可以配黄土。配好的矿石称为“带石”。带石配合得好坏直接关系到冶炼的成败，是整个冶炼流程的关键工序。高品位的矿石，其脉石以硅为主；低品位的矿石，其脉石以铁为主，若配合不当，即便是最好的矿石也不能熔化，只能使矿石凝结在一起，成为废品“和尚头”。最好的彻矿如配合得当，经一次炉火便炼成净铜称为“一火成铜”。但是“一火成铜”的富矿石是非常难得的。一般矿石都要先经过焙烧，才能入大炉炼铜。

冶炼用的炉子叫做“大炉”，用土筑成，大约高 1 丈 5 尺，底长 9 尺，底宽 2 尺多，炉体往上收缩，炉壁厚 1 尺多，内壁用胶泥和盐抿实，叫做“塘炉”。这种炼炉有四个门：一是“火门”，是加矿石和木炭的入口；二叫“金门”，是放出铜水的出口；三叫“风口”，是连接风箱的孔道；四叫“红门”，用来观察炉内冶炼情况。冶炼时，先把矿石和木炭相间装入大炉，然后点火燃烧并开始鼓风。鼓风的风箱是木制的，长 1 丈多，直径 2 尺多。大炉冶炼除了要配矿适宜外，火力也要适当。鼓风用力不能太猛，过猛则炭、矿下陷炉底。鼓风太慢，则火力不到之处矿石不能熔化而胶结于炉壁，叫做“生膀”。一架风箱需要三人推拉，每小时便要轮换 1 次。普通 6 人组成一班，每班工作 6 小时。

矿石经过烧炼熔化后，沉于炉底，连同炉渣一起放至炉门前的渣坑中。揭取前先把炉渣扒出，看到上面的冰铜后，再用米汤、泥浆、清水浇泼铜液表面，使之凝结成层，钳夹出来投入水中，便成铜饼。最初所揭出一二层饼仍含炉渣，称为“毛铜”。三四版之后杂质减少，叫“紫板铜”。冰铜要返回前面焙烧工序中，毛铜和紫板铜要用大炉精炼方可成为“蟹壳铜”。每百斤紫板铜可炼得蟹壳铜 80 斤，蟹壳铜含铜达 90%，是当时云南生产的最纯的红铜了。

除“彻矿”之外，其他铜矿石都要在窑中焙烧后才能入大炉冶炼。焙烧窑的外形像馒头，大小不一，小的只有 1 尺多高，大的有五六尺高。焙烧时把柴炭和矿石相间堆垒起来，用泥封住，上留排烟口即可开始焙烧。炼炉则有将军炉、纱帽炉、蟹壳炉等几种。所谓将军炉上尖下圆，像顶头盔。纱帽炉上方小圆，像个纱帽。这两种炉高 2 丈多，宽 1 丈多，其他和大炉相近。蟹壳炉则是上圆下方，高 1 丈，宽为高的二分之一。较易冶炼的铜矿石，先在窑里焙烧 2 次，再入大炉冶炼 1 次，成为“黑铜”。黑铜再入蟹壳炉冶炼 1 次，便成蟹壳铜。比较难炼的，要先在窑焙烧 1 次，然后配以“带石”放入大炉炼成冰铜，再放入小窑中焙烧若干次，然后再入大炉炼成紫板铜，最后入蟹壳炉炼成蟹壳铜。如此反复冶炼，一千斤矿石用炭一千

多斤才能得铜一百斤。焙烧所用烧料主要为新鲜木柴，间以木炭，这样火力才能持久。如冶炼中的燃料全部为木炭，木炭火力因木质而变，松木炭、杂木炭火势猛烈，栗木炭火势均匀，枯木烧成的炭火力减半。蟹壳炉必须只用松木炭。

图 2-12 是根据《清代云南铜政考》第 63 页文字记载而演示的清代云南铜矿冶炼流程。

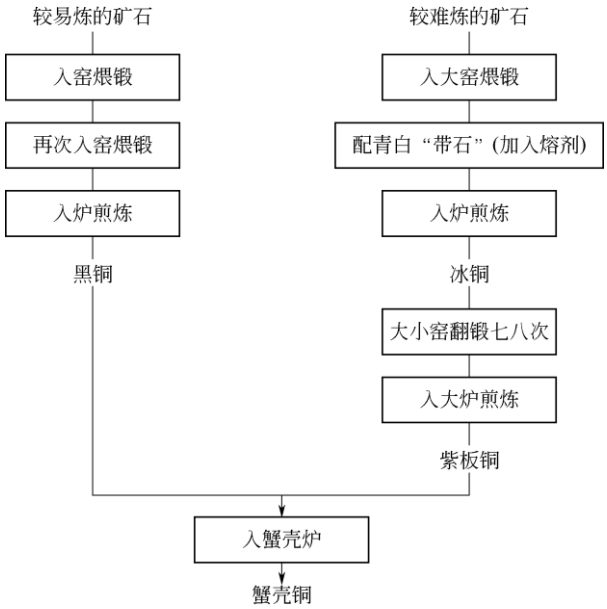


图 2-12　清代云南铜矿冶炼流程（据《清代云南铜政考》文字演示）

第四节　中国首创的胆水炼铜技术

在我国冶金史上，除了火炼法以外，还有一种独创的“胆水炼铜法”，曾盛行于两宋时期。这种方法的原理就是利用化学性质较活泼的金属铁从含铜离子的溶液中将铜置换出来，再经烹炼，制得铜锭。所利用的原料是天然的胆水。原来在自然界中的硫化铜矿物经大气中氧气的风化作用，会慢慢生成硫酸铜，因为它色蓝如胆，古代称其为胆矾或石胆。再经雨水的浇淋，溶解后汇集到泉水就成了“胆水”。当泉水中的硫酸铜浓度足够大时，便可汲来，投入铁片，取得金属铜，所以这方法叫“浸铜法”。我国是最早采用此方法炼铜的国家，这是世界化学、化工史上的一项重大发明，是现代水法冶金的先声。

对铁置换铜的化学现象的观察和认识早在西汉初期就开始了。西汉淮南王刘安（公元前 179—前 122 年）所主编的《淮南万毕术》（今仅存残篇辑录本）已提到“白青得铁，即化为铜”。“白青是指孔雀石一类矿物。东汉编纂的《神农本草经》也记

载：“石胆……能化铁为铜。”这一“奇特”的现象受到历代炼丹家的注意，东晋的葛洪、南朝齐梁之际的陶弘景还通过实验观察，进一步发现像曾青（蓝铜矿）、鸡屎矾（含硫酸铜的黄矾）等物质也有这一功能。在当时，人们对这一化学现象普遍有一个错觉，误以为是铁接触到这些含铜物质后转变为金属铜，因此在炼丹家的心目中，这些物质就成了“点铁成金”的点化药剂了。

唐代时炼丹家们把这种“点化”而得的铜，美其名曰为“红银”，在炼丹术的活动中开始有用“浸铜法”来获取“红银”。唐代后期的炼丹家金陵子在其所撰的《龙虎还丹诀》中就记载了他利用 15 种含铜的物质来炼制“红银”的实验。其中“结石胆砂子法”的操作要领如下：将水银和少量的水放在铁制平底锅中加热，到水微沸，投入胆矾，于是铁锅底便将硫酸铜中的铜取代出来，在搅拌下生成的铜会与水银生成铜汞齐，而使铁锅底重新露出铁表面，得以使置换反应继续进行下去。当生成的铜-铜汞齐足够多了，便会凝结成砂粒状，被称为“红银砂子”。将“砂子”取出，置于炼丹炉中加热，蒸出水银，便得到“红银”了。

金陵子居然对这个化学反应做过定量研究。他说：“余青各称诸色，分明记录。一度煮结，挡欠五两，红银只得四两半，故都是铁，不虚也。”他仍错误认为红银是铁受“药力气感化”而变成“上上精华铁”——红银。看来唐代炼丹家对这种“浸铜法”已普遍有所了解。

到了五代，这种浸铜法逐渐发展成为一种生产铜的方法（见图 2-13）。当时的南汉人轩辕述在其《宝藏畅微论》中提到：“铁铜，以苦胆水浸至生赤煤，熬炼而成黑坚。”

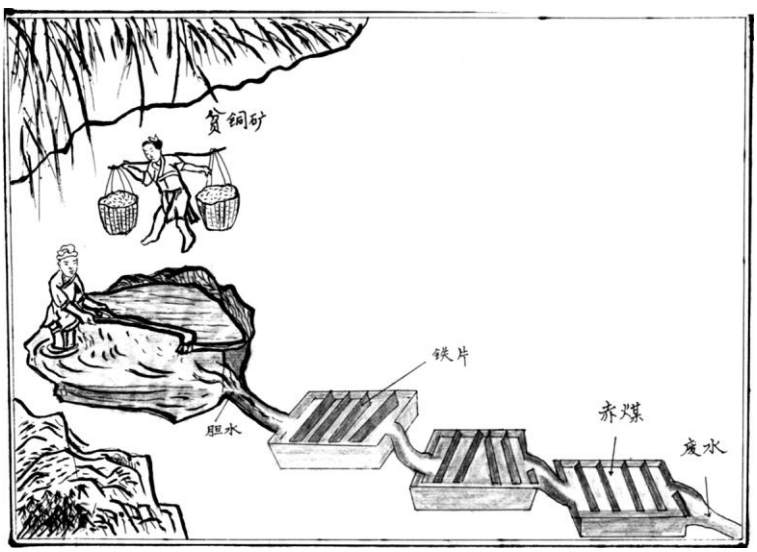


图 2-13　图解胆水炼铜工序

到了北宋时期，逐步出现了规模相当宏大的胆水冶铜工场。宋太平兴国年间成书的《太平御览》（卷九八八）“药部·白青”条已提到“取矾石、白青分等冶炼台铁，即成铜矣。”在哲宗元佑、绍圣及徽宗崇宁年间，这种生产达到了高峰。据《宋会要辑稿·食货三四之二五》记载，北宋徽宗建中靖国元年负责江南炼铜业的官员游经曾统计当时胆水浸铜的地区，主要有 11 处，即韶州岑水（今广东翁源县）、潭州浏阳（今湖南浏阳）、信州铅山（今江西铅山县）、饶州德兴（今江西德兴县）、建州蔡池（在今福建建阳附近）、婺州铜山（今浙江永康县）、汀州赤水（在今福建长汀县附近）、邵武军黄齐（今福建邵武市附近）、潭州矾山（今湖南浏阳附近）、温州南汉（今浙江温州永嘉附近）、池州铜山（今安徽铜陵附近）。其中规模较大，生产持续时间较长的是信州铅山、饶州德兴、韶州岑水三处。据《宋会要辑稿·食货三三之十八》记载了崇宁年间东南潼川府、湖南、利州、广东、浙东等九路的铜产情况，谓“铜场岁收租额（当指崇宁二年）总七百五万七千二百六十三斤八两（以火法冶炼为主）。内计饶州兴利场胆铜五万一千二十九斤八两；信州铅山场胆铜三十八万斤；池州铜陵县胆铜一千三百九十八斤；韶州岑水场胆铜八十万斤；潭州永兴场胆铜六十四万斤；婺州永康县胆铜二千斤”。也就是说，崇宁初六个胆铜场的定额约为 187 万斤，占当时东南诸路、州铜产量的 25%左右，约占全国铜产量的 12%，数量是相当可观的。

在北宋元丰、元佑年间（1068－1094 年），在江西饶州府有一位生产胆铜的技术能手，名叫张潜，总结了这种经验，写成《浸铜要略》一书。据宋代王象之的《舆地纪胜》记载：“饶之张潜通方伎，得变铁为铜之片法，使其子诣阙献之，朝廷行之。饶之兴利、韶之岑水，皆其法也。” 可见此书对宋代胆铜业的兴起、发展影响很大。可惜它已佚传。到了元代，该书著者后裔将此书献于朝廷。元末明初，危素为此书作《浸铜要略序》。从这个“序”中可知，此书主要记述张潜创办兴利胆水浸铜工场和宋代生产胆铜的经验，称赞浸铜法具有“用费少而收功博”的优点。

通过北宋年间三个规模较大的胆铜场，可以窥视北宋胆铜生产的大致状况。

（1）信州铅山场。北宋时期的沈括在《梦溪笔谈》（撰于 1086－1093 年）记载：“信州铅山县有苦泉，流以为涧。挹其水熬之，则成胆矾，烹胆矾则成铜。熬胆矾铁釜，久之亦化为铜。”所以，至迟在元祐年间那里已经试行浸铜法生产，大概已有了小型的作坊了。而在“绍圣元年，其利渐兴。” 在绍圣三年（1096 年）正式建成胆水浸铜场。《读史方舆纪要》卷八十五记载：“广信府铅山县锁山门……宋时为浸铜之所，有沟漕七十七处，兴于绍圣四年。”《宋会要辑稿·食货三四之二五》记载：“崇宁元年（1102 年）户部言：游经申，自兴置信州铅山场胆铜以来，收及八十九万八千八十九斤八两。”于是在次年规定其岁额为三十八万斤。

（2）饶州兴利场。《读史方舆纪要》（卷八十五）谓：“饶州府德兴县大茅山……铜山在县北三十里，唐置铜场处。山麓有胆泉，土人汲以浸铁，数日辄类朽木，刮

取其屑，煅炼成铜。”据《浸铜要略序》介绍说：“盖元祐元年，或言取胆泉浸铁，取矿烹铜。其泉三十有二，五日一举淡者一，七日一举洗者十有四，十日一举洗者十有七。”说明了兴利场的泉数及各泉所含胆矾浓度的相对差异。据《皇宋中兴两朝圣政》（卷十二）记载：“元祐（1086－1094 年）中始置饶州兴利场，岁额五万余斤。”它大概是兴建最早的胆水浸铜场。

（3）韶州岑水场。据《读史方舆纪要》（卷一百）记载：“翁源县，岑水在县北，源出羊迳，一名铜水，可浸铁为铜，水极腥恶，两旁石色皆赭，不生鱼鳖、禾稼之属，与曲江县胆矾水同源异流。”故知岑水场在今翁源县。岑水场也是在张甲建议下，依其父张潜推荐的浸铜法兴建的。建场亦当在元祐至绍圣年间，崇宁中岁产胆铜额度为八十万斤。

关于宋代的浸铜工艺，也有一些文献记载。从记载来看，各铜场因地制宜，各有创新，并不断在改进。例如，铅山场在初时采用的方法，明代谈迁的《枣林杂俎》（中集）谓：“铅山县西七里铜宝山，有貌平坑，石窍中胆泉流出，浸铁可为铜。又鹅湖乡，去县治七十里，有沟漕七十所，取本地水积为池，随地开沟，碎铁铺之，浸染色变，锻则为铜。”《读史方舆纪要》的记载更翔实，谓：“有沟槽七十七处，各积水为池，随地形高下深浅，用木板闸之，以茅席铺底，取生铁击碎，入沟排砌，引入通流浸染，候其色变，锻之则为铜，余水不可再用。”用这种方法让还原出的铜沉积在茅席上，将席取出，即可收集“铜煤”，似乎很方便。实际上，必然有残余的碎铁与“铜煤”混在一起，烧炼时铁将混入铜中，影响了铜的质量。

《宋会要辑稿》“食货之三”则介绍了另一种工艺。“浸铜之法：先取生铁打成薄片，曰为锅铁，入胆水槽，排次如鱼鳞，浸渍数日，铁片为胆水所薄，上生赤煤，取出刮洗，钱（赤）煤入炉烹炼，凡三炼方成铜。其未化铁，却添新铁片，再下槽排浸。”这种方法较少地使碎铁引入赤煤，有益于胆铜质量的提高，可以说是前面方法的改进。《宋史·食货志》（卷一三三）中记载，采用这种方法，在绍兴十三年（1143 年）时，“大率用铁二斤四两得铜一斤”，并指出是根据饶州兴利场和铅山场的记录，表明这是铅山场后期（南宋时）所采用的工艺。

据南宋人张端义的《贵耳集》（下卷）记载，乾道年间韶州岑水场每年用百万斤铁，浸得二十万斤铜，即每斤铜需耗铁五斤，与饶州、信州相比，要超出一倍了。不过这时岑水场已是采用“淋铜法”了。除了浸铜法以外，游经在崇宁元年（1102 年）提出利用胆土的煎铜法：“古矿有水处为胆水，无水处为胆土。胆水浸铜工少利多，其水有限；胆土煎铜，工多利少，其土无穷……胆水浸铜，斤以钱五十为本；胆土煎铜，斤以钱八十为本，比之矿铜（将铜矿石火法冶炼），其利已厚。”

由于浸铜法依赖胆泉，在天旱之年无法生产，所以才发展出煎铜法，即所谓“水有限，土无穷”。胆土应是开采铜矿时的碎矿渣及硫铜贫矿经风化氧化后而变成的硫酸铜与土质的混合物，即金陵子所说的“土绿”之类。因此，为取得胆土，则先

开采硫铜贫矿，堆积起来，使之风化氧化，然后再置于盆中，用水浸出胆水，再浸渍铁片。当然，在经开采过的老铜矿区，想必也常可直接掘到这类胆土。宋人洪咨夔曾作《大冶赋》，对此法有所描述。据《宋会要辑稿》“食货三四之二八”记载，“韶州岑水场措置创兴是法”，始于政和五年，到了乾道八年（1172 年）时，那里“增置淋盆槽四十所，得铜二万斤”。可估算出每所盆槽平均年产铜 500 斤左右。

在金人南侵，赵宋偏安江南以后，铜坑冶从此一蹶不振，到了绍兴末年（1162 年）南宋所领江南十州岁产铜仅 26.3 万斤，才及元丰元年（1078 年）的 1.8%，即使与崇宁初年（1102 年）江南地区产铜额比较，也只有 3.7%。而乾道元年（1165 年）胆铜产量为 212770.3 斤，虽只及崇宁初年的 11.4%，但却占当时南宋铜产量的 80.8%，可见胆铜生产在南宋时期具有特别的重要意义。

胆铜在南宋时期主要用来铸币。从南宋钱币的检测来看，其中含铁量高达 1% 以上，较北宋铜钱中含铁高出一二十倍，说明胆铜质量是不高的。《宋史 • 食货志》也说：“端平元年（1234 年）以胆铜所铸之钱不耐久，旧钱之精致者泄于海舶。中严下海之禁。” 到了南宋后期，胆水浸铜生产便完全没落了。在元代，据《元史 • 顺帝本记》记载，至正十二年（1352 年）曾恢复饶州德兴三处的胆铜生产，此后的胆铜生产始终规模不大，浸铜之所，逐渐废弃，淋铜生产法也渐趋终结。及至明代，胆铜生产又曾一度有所恢复，《明史 • 地理志》说：“（江西）德兴县北有铜山，山麓有胆泉，浸铁可以为铜；铅山县西南有铜宝山，涌泉浸铁，可以为铜；（浙江）上杭县有金山，上有胆泉，浸铁能为铜。”铅山胆水炼铜旧址见图 2-14。又携《明史 • 食货志》记载：“宣德三年九月，免江西德兴、铅山浸铜丁夫杂役。二县铜产浸铜五十余斤。”但总的来看，明代胆铜生产在铜冶中已不占重要地位，所以《天工开物》对此法已不再介绍。胆铜业衰退，究其原因，有资源枯竭的问题，但含铁过多，质地虚脆，精炼又费时费工，在经济上也不划算，这恐怕也是重要原因。

图 2-14　江西铅山胆水炼铜场

第五节　享誉中外的中国镍白铜

根据现代金属学，镍白铜应指铜镍二元合金，中国古代生产的镍白铜实际上还包括一些含锌的铜镍锌三元合金。因为其呈银白色，为区别于红铜、青铜而称其为白铜或镍白铜。

为什么说中国镍白铜享誉中外？镍白铜自古就是我国云南的特产。最早的有关记载是东晋常璩所撰的《华阳国志》卷四：“螳螂县因山名也。出银、铅、白铜、杂药。”古螳螂县在今云南会泽、巧家和东川一带。这里所提的白铜有可能就是铜镍合金，因为该地区自古就富产铜矿石，而在其西边邻近的四川会理地区有镍矿，两地之间有驿道相通。会理镍矿所在地至今有古矿洞，里面可发现有大量废弃的矿石，当地鹿厂铜矿山脚下仍有大量的古代矿渣。据有关方面对该处镍矿的成分分析表明，精矿和富矿含镍都在 3.5%左右，含铜在 2%左右。据此推测，当时炼制出来的白铜应是镍白铜。因缺少那个时代（两晋南北朝）的白铜实物，当时能否炼出白铜尚待进一步研究。唐宋时期已生产白铜应是没问题的。

镍白铜作为一种类似白银一样的珍贵金属，通过丝绸之路传到了欧洲。在 16 世纪的欧洲文献中就有关于中国镍白铜的记载，18 世纪下半叶，白铜大量输入欧洲，他们用白铜制作的餐具、烛台等成为上层社会竞相争夺的家庭炫富的标志性用品。法国耶稣会传教士杜赫尔德（J. B. DuHalde）于 1735 年曾撰巨著《中华帝国全志》。其中谈到：“最突出的铜是白铜……它的色泽和银子没有差别……这种铜只有中国生产，亦只见于云南一省。”1775 年英国刊物《年纪》（Annual Register）曾提到：英国东印度公司驻广州商人勃烈“在去世以前曾将中国内地某矿中所发现的铅矿（当时还不知道有镍元素）样品寄赠 Gray’Inn（伦敦法学院之一）的 John Ellis。在去年夏季有船从中国驶抵英伦，他（勃烈）又附寄了他自云南得到的白铜，并详细说明制造白铜器皿的方法，目的是要在英国……从事实验和仿造中国白铜。”于是，在欧洲的一些化学实验室开始了仿制白铜的研究。19 世纪上半叶，英、德两国相继仿制出中国的镍白铜。1823 年英国人托马斯（E.Thomason）首次公布他制出的质地与中国白铜相似的合金。与此同时，德国普鲁士工业促进会设奖，鼓励研制中国白铜。1824 年德国汉尼格（Henninger）兄弟成功仿制出中国白铜，名为“德国银”，成为广泛应用的商品。1833 年英国伯明翰开始生产“德国银”，伦敦建立了精炼厂。可见中国镍白铜在欧洲促进了镍白铜的研制和建立了产业。在仿制中国白铜的同时，以英国为首的西方资本主义国家通过多种手段，特别是通过东印度公司贩运鸦片到中国，拼力地掠夺中国的金银和白铜等财富。

白铜在中国同样是相当贵重。《旧唐书·舆服志》记载：“自余一品乘白铜饰犊牛车。”一品大员的车饰才能用白铜。白铜的价格在银铜之间，应该指出，银铜合金也是白色的，价格当然不薄。另外，往铜中掺入较多的锡、铅，也可能成为显白色的青铜，但是它质地硬脆，与镍白铜还是有区别的。

唐宋时期关于川、滇白铜的记载极少。现存的这时期白铜实物倒有二件。一件是国家历史博物馆所藏的“库银”，该物上有铭文：“大宋淳熙十四年造”，可知它造于 1187 年（见图 2-15）。经分析，其为铜镍锌三元合金，平均含镍 8.9%，锌 29.9%，铜 48.4%，还有少量的铁和铅。另一件是出土于西安半坡遗址仰韶文化扰乱层中的

白铜片。也属铜镍锌三元合金，其含镍 16%，锌 24%，铜 60%。据考古学家夏鼐先生推断，其年代不早于宋徽宗时期（1101—1125 年）。

图 2-15　中国国家博物馆藏库银（镍白铜）

镍白铜的大量生产和应用，从文献记录来看始于明代而盛于清代。明代的记载渐多，但往往是只言片语。例如，万历中问世的《事物绀珠》（1585 年）谓：“白铜出滇南，如银。”《明一统志》载：“宁番卫出白铜。”宁番卫即今四川冕宁县。清代有关镍白铜的记载就相当多了。从记载中可以判定雍乾时期起，白铜矿冶业步入鼎盛期。清代嵇璜所撰《清朝通典 • 食货八》谓：“康熙二年（1663 年）令四川黎汉（应作黎溪）、红卜苴二洞白铜旧厂听民开采，输税九年。”《会理县志》称：“黎溪厂产白铜，于乾隆十九年（1754 年）额设每双炉一座，抽小课白铜五斤，每煎获白铜一百一十斤，内抽大课十斤。每年额报双炉二百一十六座，各商共报煎获白铜六万三千二三百斤。”又称：“立马河（即今力马河）、九道沟、清水河俱点白铜……清水河、九道沟之白铜或硐老山空，或水穴河没，不能按图索骥也。”可知会理县是当时镍白铜之重要产地，有立马河、九道沟、清水河、黎溪等矿区，其中黎溪厂自乾隆十七年（1752 年）收为官营开采后，竟有炼炉 216 座之多，年产白铜达 37 吨。关于滇白铜的记载，则更为翔实。据《云南通志》卷十一（清 • 乾隆元年刻本）的记载，云南生产镍白铜至迟始于清代雍乾之世。定远县（今牟定县）有妈泰、茂密和大茂岭等白铜矿，大姚县有茂密白铜矿，定武直隶州（今武定县）雷马山出白铜，其后发展规模相当大，如大茂岭白铜厂年产最高额曾达 25 吨。又据光绪二十七年（1901 年）刻本《续云南通志》（卷四十三）说：“茂密白铜子厂，大姚县属，发红铜到厂，卖给硐民（矿工），点出白铜。每一百一十斤抽收十斤，照定价每斤三钱（银），变价以充正课（税）。炉多寡不一，每炉每日抽白铜二两六钱五分。”这里提到的白铜是用红铜点化而成，可见当时冶炼白铜的方法是将红铜与镍矿、木炭合炼，还不是利用共生矿石合炼出的。

清嘉庆甲子（1804 年）檀萃所辑《滇海虞衡志》（卷五）“志器”对当时滇白铜的矿冶及其手工业之盛况则有生动的描述：“白铜面盆惟滇制最天下，皆江宁（南京）匠造之，自四牌楼（昆明的金马碧鸡坊）以上皆其居肆。夫铜出于滇，滇匠不能为大锣小锣，必买自江苏；江宁匠自滇带白铜下，又不能为面盆如滇之佳，水土之故也。白铜别器皿甚多，虽佳亦不为独绝，而独绝者唯面盆，所以为海内贵。”云南白铜制品，如面盆、香炉、烛台等在市场上很受欢迎。

关于镍白铜的冶炼工艺，文献就不多。除《续云南通志》稍有提及外，何东铭辑的《邛崃野录》谓：“白铜由赤铜升点而成，非生即白也。其法用赤铜融化，以白泥升点。”文中的“点”是炼丹术中常用的术语，文字虽少，但却明确地表明，

白铜是用一种含镍的“白泥”点化而成的。“白泥”是一种原始的含镍矿粉，还是某种加工富集产物，有待进一步考证。鉴于云南含镍矿石即使是精选的富矿，含镍也不过 5%，且非白色，所以它大概是后者。

北京科技大学冶金与材料史研究所的梅建军教授等人通过实地调查，结合不多的文献资料，对云南镍白铜的冶炼工艺做出了科学的阐述。首先是在 20 世纪 30 年代，十分关注云南镍白铜冶炼工艺的地质工作者采访了两位清末冶炼白铜的技师，并将技师的讲述记录下来，汇集在《西康之矿产》一书。书中有关镍白铜的冶炼过程如下：“取炉厂大铜厂之细结晶黑铜矿与力马河镍铁矿各半混合，收入普通冶铜炉中冶炼。矿石最易熔化，冷后即成黑块，性脆，击之即碎。再入普通煅铜炉中，用煅铜法反复煅九次。用已煅矿石七成与小关河镍铁三成，重入冶炉中冶炼，即得青色金属块，称为青铜，性脆，不能制器。乃以此青铜三成，混精铜七成，重入冶炉，可炼得白铜三成，其余即为火耗及矿渣。”根据实地调查所取得的认知，综合上述文献，梅建军等对云南镍白铜冶炼的传统工艺做出如下讲解（见图 2-16）。

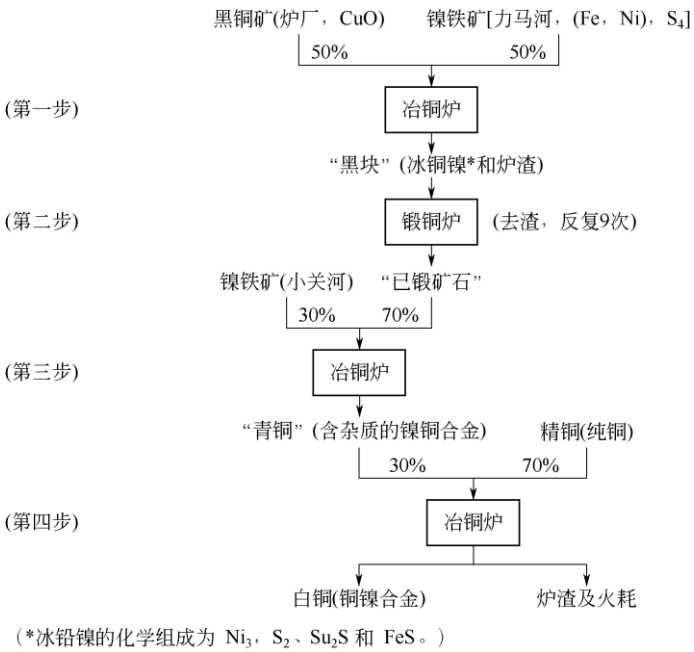


图 2-16　镍白铜冶炼流程图（选自：《自然科学史研究》，1998 年 1 期，梅建军等文）

镍白铜冶炼过程分四步进行。第一步把镍铁矿［力马河镍矿石的主要成分为（Fe, Ni）$_9S_8$］与黑铜矿（主要成分为 CuO）按 1:1 混合，投入冶铜炉，经过氧化焙烧和初步冶炼而得到黑色的“块状物”，可能是冰铜镍（Ni_3S_2 • Cu_2S • FeS 的熔合物）与炉渣的混合物。第二步，把黑块投入锻铜炉中，反复 9 次煅烧，氧化除去绝

大部分的硫，得到成分富集的铜镍混合氧化物，即所谓“已煅矿石”。第三步，把“已煅矿石”与镍铁矿（小关河产）按 7:3 比例混合，入冶铜炉冶炼，于是得到所谓“青铜”，即是一种含杂质较多的镍铜白色合金，有可能就是前文提到的所谓“白泥”了。第四步，把此种“青铜”与纯铜按 3:7 的比例混合，再入冶铜炉合炼，即得到镍白铜和炼渣。梅建军在实地调查中还了解到，在上述第一步冶炼中，还要往炉中投放“青白带石”，即造渣的熔剂原料，常用的带石有石英、黄土和石灰等。

这种白铜本应是铜镍二元合金，但是先后有几位中外化学家都对清代云南白铜工艺品做过分析，表明它们实际上都是铜、镍和锌的三元合金。当时往铜镍合金中掺入适量的锌是为了调剂合金的颜色和性能。这种调配成分和色泽的工序在清末至民国初年的文献中有所记载。《中国矿业记》曾指出：“冶工初铸白铜为铜饼，铜匠购而重新熔化，和以别种金属加减其量，以合于铸造水管、茶罐及各种器具之用。”瞢室所辑《中国矿产志略》（约在 1890 年出版）则解释说：“白铜以云南为最佳。熔化制器时须预派紫铜（纯铜）、黄铜及青铅（指金属锌）若干，搭配合熔以定黄白。若搭冲三色三成，只用真云铜（铜镍合金）三成，已称上高白铜矣。至真云铜熔化时，亦须帮搭紫铜与青铅，使能色亮而韧。”这段文字中，“上高白铜”应是铜镍锌三元合金，颜色亮而且不脆。“真云铜”应是铜镍二元合金，配以紫铜，黄铜（铜锌合金）及青铅（锌），便得到含铅的铜镍锌合金，用以制作白铜器。

综上所述，我国制作白铜器的传统工艺如下：原料（青矿和黄矿）—第一次冶炼—反复多次煅烧—第二次冶炼—配纯铜第三次冶炼—铜镍合金产品配以黄铜或锌进行熔化—铜镍锌合金产品。