

铜同位素分析法在考古研究中的应用探讨

汪常明, 金正耀

(中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 最新地球化学研究发现, 自然界不同地质条件和成矿环境中的铜同位素组成存在显著差异。根据铜矿中铜同位素变化规律, 考古学家已将铜同位素作为一种新的示踪剂应用于考古探源研究之中。文章介绍了铜同位素地球化学的最新发展、考古应用原理、实验方法及相关的考古应用实例。认为尽管自然界铜同位素的变化较为复杂且铜同位素地球化学还处于形成发展阶段, 但铜同位素分析法在含铜器物的产地研究中已显示出了较好的应用前景。随着铜同位素地球化学研究的深入及分析技术的进一步提高, 铜同位素分析法将会在考古研究中发挥更大的作用。

关键词: 铜同位素; 地球化学; 考古; 探源

中图分类号: K854 **文献标识码:** A

0 引言

近年来, 一种新的地球化学方法——铜同位素示踪法开始在国际上兴起, 并已在地质学、生物学、环境学、材料学和天文学等学科领域开始得到应用^[1]。最近, 这种新方法也开始被应用到考古学研究之中, 并取得一定的成果^[2~5]。铜同位素分析法应用于考古研究中的目的和已经较为成熟的铅同位素分析法相同, 即对古代器物的矿料来源进行示踪。由于铜是铜矿中的主要成矿元素之一, 所以铜同位素对于古代器物的铜料来源示踪比其它方法更为直接。因此, 铜同位素示踪法在含铜器物的考古探源研究中具有极为诱人的前景。目前, 世界上的铜同位素考古研究刚刚开展, 国内尚未见相关文献报道。本文拟对这种新同位素示踪法的基本原理、实验方法及前人的研究实例进行介绍, 并由此探讨该法在考古研究中存在的问题及应用前景。

1 铜同位素地球化学及其考古应用原理

铜属于元素周期表中第四周期 IB 族元素, 在自然界中有 2 种稳定同位素, ^{65}Cu 和 ^{63}Cu , 其丰度分别为 30.826% 和 69.174%^[6]。含铜的主要矿物有自

然铜、辉铜矿、铜蓝、黄铜矿、黝铜矿、斑铜矿、赤铜矿、孔雀石及蓝铜矿等^[7], 其中黄铜矿分布最广, 是多种类型铜矿床的最主要矿物。

Cu 同位素类似于 H、O、C 等稳定同位素, 它们在自然界的变化主要受源区成分和不同物理化学条件下同位素热力学和动力学分馏的控制。由于 Cu 的原子量较大, 为将其与 H、O、C 等轻元素稳定同位素(light element stable isotopes)区分, 人们也将这些元素的同位素称之为重元素稳定同位素(heavy element stable isotopes)。类似于其它稳定同位素, Cu 同位素一般也用 δ 值来表示:

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left[\frac{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{样品}}}{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 10^3$$

其中, 标样采用美国国家标准局提供的 NIST976, 其 $(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{NIST}} = 0.4456 \pm 0.0004$ 。鉴于 Cu 同位素在自然界的变化较小, 也有研究者借鉴 Nd 同位素所用的 ϵNd 表示方法^[8,9], 将它们表示为 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ ($= 10\delta^{65}\text{Cu}$)^[10]:

$$\epsilon^{65}\text{Cu} = \left[\frac{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{样品}}}{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 10^4$$

铜同位素地球化学研究始于 20 世纪 50 年代, Walker 等首次对自然界 Cu 同位素组成变化进行了研究, 结果表明铜矿、沉积物、有机样品中 Cu 同

收稿日期: 2009-03-02; 修回日期: 2009-08-25

作者简介: 汪常明(1978—), 男, 科技考古专业, 中国科学技术大学博士研究生, 合肥市金寨路 96 号, 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 230026, E-mail: wcm@ustc.edu

位素组成有 9‰ 的变化^[11]。该结果随后得到了 Shields 等的研究支持^[12],但当时测定 Cu 同位素组成变化与实验室分析测量方法的误差在同一个数量级,因而无法发现自然界中 Cu 同位素组成的真实变化及其地质意义。近年来,多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)技术的出现使得 Cu 同位素高精度(分析精度小于 0.04‰)测量成为现实^[10],铜同位素地球化学研究因此得到迅速发展,目前已发表的铜同位素数据包括与岩浆岩有关的高温热液矿床中的黄铜矿和斑铜矿、表生条件下的自然铜和铜的碳酸盐(孔雀石、蓝铜矿)、次生矿物绿松石、大洋黑烟囱硫化物矿床中的黄铜矿、低温热液脉状铜矿床的黄铜矿、砷黝铜矿和辉铜矿、沉积矿床中的铜硫化物和铜的碳酸及硅酸盐、镁铁质侵入体中的黄铜矿和陨石、海水、血浆等的铜同位素组成^[4,5,8,9,13~21]。它们的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值约有千分之几十的变化,除了少量样品具有较高或较低的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值外,大部分样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值介于 $-1.5\text{‰} \sim 2.5\text{‰}$ 之间,变化范围为 4‰^[17](图 1)。这说明自然界中确实存在着较大的铜同位素分馏,且铜同位素组成可能在一定程度上反映了不同的成矿温度、矿化阶段和成矿物质来源^[22]。

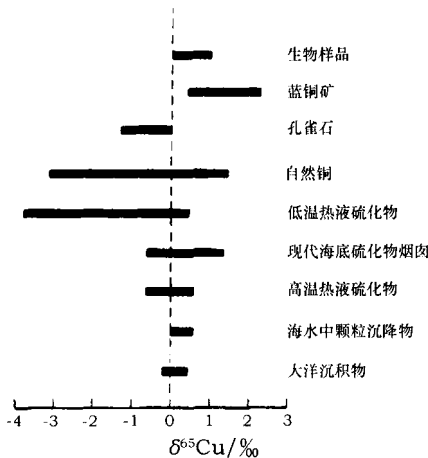


图 1 目前已知自然界中大部分样品 Cu 同位素组成($\delta^{65}\text{Cu}$)变化图^[10]

Fig. 1 Variation of $\delta^{65}\text{Cu}$ values of most samples so far determined in nature^[10]

虽然当前铜同位素地球化学总体上还处于一个形成发展阶段,但是自然界铜矿的铜同位素组成变化已经显示出一定的规律性。例如研究发现自然界低温环境下形成的矿物,如孔雀石、蓝铜矿、赤铜矿和自然铜同位素组成变化较大,而高温热液环境中的黄铜矿铜同位素组成在世界范围内变化较小(图

2),研究人员认为这是因为铜同位素在低温条件下更易发生分馏所致^[8]。尽管铜同位素的分馏机制尚在研究探索之中,但这种分馏规律最近又得到了好几个实验研究结果的支持^[23~25]。除此之外,现有的分析数据表明,自然铜的铜同位素组成还表现出地域性的特征,且在同一地区内部表现出较好的均匀性(表 1)。

表 1 世界上不同地区自然铜的铜同位素组成($\delta^{65}\text{Cu}$)
Table 1 $\delta^{65}\text{Cu}$ values of native copper in the world

自然铜 样品编号	产地	$\delta^{65}\text{Cu}/\text{‰}$	文献
CCP-2	秘鲁, Ceatun Pucara deposit, Tintaya district	-0.83	[17]
OUM15127	英国, 康沃尔	0.405	[8]
OUM00078	英国, 康沃尔, St. Cleer	1.250	[8]
OUM00078	英国, 康沃尔, St. Cleer	1.230 *	[8]
OUM00061	俄罗斯, Yekaterinburg	-0.331	[8]
OUM15120	北美, Lake Superior	0.540	[8]
OUM15126	美国, 密歇根州	0.447	[8]
LS-7	美国, 密歇根州, Trimountain Mine	0.27	[17]
LS-10	美国, 密歇根州, Baltic Mine	0.29 ± 0.04	[17]
LS-12	美国, 密歇根州, Centennial Mine	0.26	[17]
LS-45	美国, 密歇根州, Isle Royale Mine	0.34	[17]
LS-48	美国, 密歇根州, Wolverine Mine	0.30	[17]
LS-51	美国, 密歇根州, Copper Falls Mine	0.02 ± 0.01	[17]
Ray-1	美国, 亚利桑那州, Ray Mine	-0.04 ± 0.04	[17]
	美国, 亚利桑那州, Ray	-3.03	[14]
OUM22647	美国, 亚利桑那州, Bisbee	-0.200	[8]

注: * 为样品 OUM00078 重复测量数据

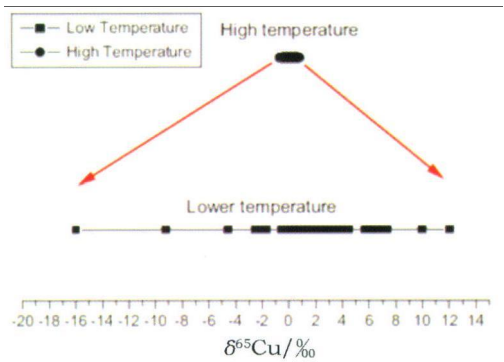


图 2 高温和低温热液环境下铜矿的铜同位素组成变化^[5]
Fig. 2 Variation of the copper isotope composition of copper minerals formed in high temperature and low temperature hydrothermal environments^[5]

上述地球化学研究表明,不同地质条件和成矿环境中的铜同位素组成有显著差异,同时由于分馏

作用,高温原生铜矿和低温次生铜矿铜同位素组成变化范围具有明显差别(图2)。牛津大学 Gale 等实验研究表明,铜矿在熔化和精炼过程中不发生铜同位素分馏^[2]。因此,古代含铜器物中铜同位素组成很可能可以反映出不同种类或地域的铜矿铜同位素特征。结合相关的考古背景,通过对比器物与矿床铜同位素,理论上有可能追踪器物所用铜料的矿山产地。

2 实验方法

目前所用的铜同位素测量方法中,多接收电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS)是最常用的方法。下面简单介绍这种方法的化学处理及质谱分析过程。

2.1 化学处理

对于纯净的考古或地质样品,可以省去化学分离前处理步骤,直接用1mL浓度为0.05mol/L的HNO₃溶解后上机测试。对含铜矿物样品(如黄铜矿、蓝铜矿等):取粉末2~4mg溶解于0.5mL的浓王水中,将溶样杯盖紧,在80℃电热板上静置一晚后蒸干。重复上面实验步骤一次。经上述过程处理过的样品再溶于1mL7mol/L的HCl中,将不溶解部分离心出来。在上层清液中加入0.01mL的H₂O₂(0.10%),再用离子交换树脂进行进一步分离。用于MC-ICP-MS分析的离子交换树脂常采用AG MP-1阴离子交换树脂(100-200目,氯离子型),上述样品溶液经树脂吸附后,用7mol/L的HCl和0.01%的H₂O₂混合溶液作为淋洗液,可以有效地将样品中的Cu淋洗出来^[14]。这样就可以获得比较纯净的铜同位素分析样品溶液,作为质谱分析之用。

2.2 质谱分析

MC-ICP-MS法采用美国国家标准局的NIST976铜同位素标准作为实验室标样,通过标准匹配法(即一个标样、一个样品交替测量)来进行仪器质量歧视和同位素分馏校正。分析误差一般小于0.04‰^[26]。

3 考古应用实例

虽然当前Cu同位素地球化学总体上还处于知识积累和应用探索阶段,但铜同位素在考古研究中已有一些应用,以下简述相关实例。

3.1 青铜器示踪

早在20世纪80年代初,Gale和Stos-Gale在研究地中海青铜器铜料来源时便考虑到铜同位素

分析法。他们认为利用铜同位素作为青铜器铜料来源示踪剂可能是一个理想的选择,但由于当时铜同位素地球化学知识的不足及分析技术的限制,最终没有采用铜同位素作为青铜器示踪剂^[27]。20世纪末,Gale等通过改进的热电离质谱仪(TIMMS)和多接收电感耦合等离子体质谱仪(MS-ICP-MS)调查了自然界及人类冶炼活动过程中的铜同位素变化,结果表明自然界铜矿的铜同位素存在显著差异,且铜矿在熔化和精炼过程中不发生同位素分馏。在此基础上,Gale等分析了地中海三个地区(Cyprus、Crete和Sardinia)发现的8枚青铜时代铜锭的铜同位素组成,结果表明Crete的3枚铜锭铜同位素组成与其它两地不同,而此前的铅同位素研究表明这3枚铜锭的同位素组成与任何已分析过的地中海地区的铜矿都不匹配^[2],也就是说,这3枚Crete铜锭的铜料很可能来自于地中海以外的地区。通过上述研究,Gale等认为铜同位素在金属制品的考古探源研究中具有相当大的潜力,目前至少可以作为铅同位素分析的有益补充。

3.2 古绿松石产地研究

绿松石的获取和交换是美国西南部和中美洲早期文化中的一个重要部分。数十年来,考古学家试图通过微量元素和铅同位素分析法对这些地区发现的古绿松石的产地进行追踪,但由于绿松石成分复杂,内含杂质较多,这些传统的分析方法所取得的效果不佳。铜是绿松石的成分之一,因此为铜同位素分析提供了可能。Hull等通过使用二次离子质谱(SIMS)对美国内华达(NV)、亚利桑那(AZ)、新墨西哥(NM)、科罗拉多(CO)等4个洲12个绿松石矿山的绿松石样品进行了氢和铜同位素分析,根据其同位素组成特征,成功地将这12个绿松石矿山划成10个区域(图3)。为评价单一矿区内部同位素变化情况,他们对其中一个叫睡美人(Sleeping Beauty)绿松石矿山的大量样品进行了分析,结果显示该矿H和Cu同位素组成相对比较均匀。在此基础上,他们对新墨西哥西北部Chaco Canyon和Guadalupe Community两地出土的17个古绿松石样品进行了H和Cu同位素分析,结果发现其中13个样品的同位素特征落入上述划定的绿松石矿区中(5-9区,图4),从地域分布上来看,这13个古绿松石的产地分别位于美国内华达(NV)、新墨西哥(NM)、科罗拉多(CO)等三个洲。表明古人不仅从本地(新墨西哥)而且还从遥远的内华达、科罗拉多等地获取绿松石^[4]。

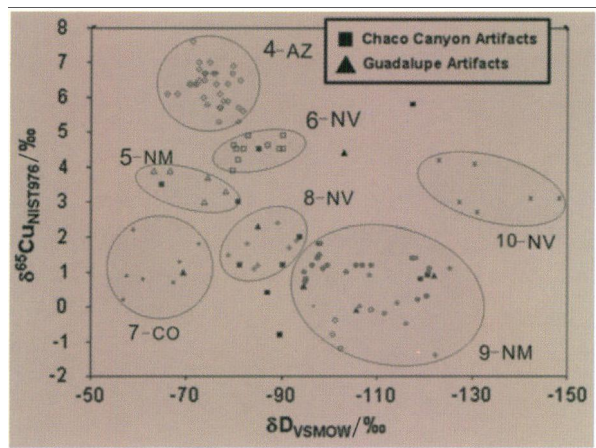


图 3 北美西南部 Sleeping Beauty 等 12 个绿松石矿山铜、氢同位素组成分布图^[4]

注:其中 NV = 内华达, AZ = 亚利桑那, NM = 新墨西哥, CO = 科罗拉多, $\delta D = [(D / ^1H)_{\text{样品}} / (D / ^1H)_{\text{标准}} - 1] \times 10^3$, $D = ^2H$

Fig.3 A plot of $\delta^{65}\text{Cu}$ vs. δD for 12 turquoise mines from southwest North America^[4]

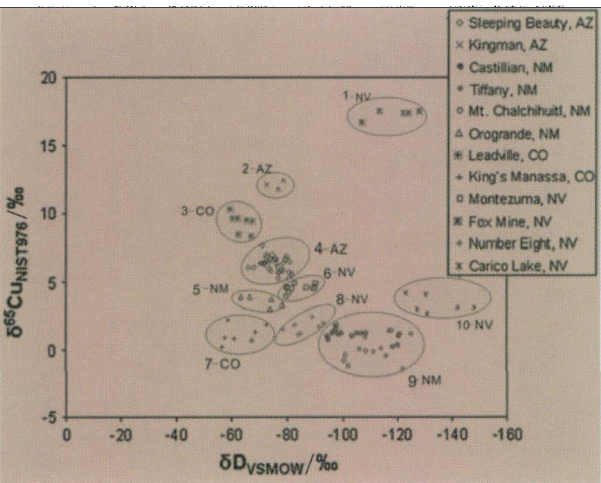


图 4 Chaco Canyon 和 Guadalupe 两地出土 17 个绿松石的铜、氢同位素组成分布图^[4]

Fig.4 A plot of $\delta^{65}\text{Cu}$ vs. δD values showing the distribution pattern for several mines and the results of the analyses of the artifacts from Chaco Canyon and Guadalupe Community^[4]

3.3 铜币铜料来源研究

历史记载表明,铸造美国铜币所用的铜料自 1800 年以来经历了从单一铜源到多铜源的转变: 1800 ~ 1849 年间,其铜料皆来自于英国 Cornwall 矿。1849 ~ 1867 年间,铜料皆来自本土的密歇根洲 (Michigan)。1867 年以后的铜料来源则具有不固定性。在这些铜源中,英国 Cornwall 铜矿属于高温矿,密歇根铜矿属于低温矿。Mathur 等根据低温成矿环境下所形成铜矿的铜同位素存在较大分馏,而高温成矿分馏不明显这一地球化学变化规律,通过多接收电感耦合等离子体质谱法对美国历史上铜币铜

料来源进行了实证研究。他们对美国费城 (Philadelphia)、丹佛 (Denver) 和旧金山 (San Francisco) 等地三个铸币厂 1828 至 1972 年间生产的 40 个铜币进行了铜同位素分析,结果表明 1828、1830、1836、1838 和 1843 年等 5 个年份的 5 枚铜币的铜同位素组成与英国 Cornwall 高温铜矿一致,1859 和 1862 年 2 个年份的 2 枚铜币的铜同位素组成与密歇根洲低温铜矿一致,而 1867 年以后铜币的铜同位素组成则反映了当时美国生产铜币所用铜料的不固定性 (图 5)。他们的分析结果与历史文献记载相当吻合,充分证明了历史上美国铸币厂所使用的铜料来源变化^[5]。

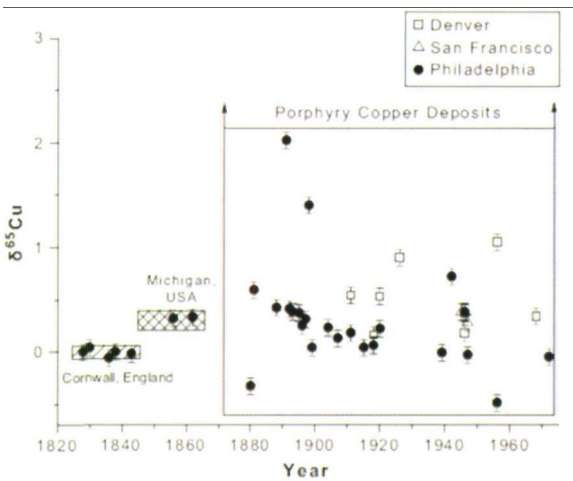


图 5 美国铜币铜同位素组成变化图,封闭方形区域表示铜矿的铜同位素组成范围^[5]

Fig.5 Variation of the copper isotope composition of the United States cent, boxed areas indicate the range in copper isotope values measured for the ore deposits^[5]

4 讨 论

目前世界上铜同位素考古应用研究还相当少,上述 3 个成功的应用实例表明铜同位素分析法是一种颇具发展前景的考古示踪法。当然,不同种类铜矿铜同位素变化范围存在较为严重的重叠 (图 1),不同矿山铜同位素组成变化规律尚不十分明确。因此,铜同位素分析法的考古应用还存在一定的局限性。如在对青铜器等由冶炼铜制成的器物的矿料进行追踪时,由于这些铜器铜料的铜矿种类和矿山产地都可能具有多样性,其铜同位素指示意义显得较为复杂。但是,这并不排除铜同位素分析法在冶炼铜制品考古研究中的应用。尤其是在某些特定的考古背景下,铜同位素分析对于追踪冶炼铜制品的铜料来源很可能有重要作用。如考古研究表明,我国早期利用的古铜矿中,有些产出的是黄铜矿等高温

矿,有些产出的则是孔雀石、蓝铜矿、自然铜等低温矿^[28]。由于这两类铜矿铜同位素组成差异显著,很容易区分,结合考古和地质资料,很有可能发现某些我国早期铜器所用铜料的铜矿种类甚至是矿山产地。此外,在无法直接解释冶炼铜制品中铜同位素含义的情况下,铜同位素分析可以结合铅同位素、微量元素等其它示踪法来进行研究,多种方法的联合使用可能会起到相得益彰的效果,从而使问题得到解决。

据目前现有的铜同位素地球化学知识而言,铜同位素分析法在未经冶炼的人类早期含铜器物的产源研究中的应用前景似乎更加光明。如 Hull 等对北美多个绿松石矿的铜同位素研究表明,其中大部分矿山显示出可以区分的铜同位素特征。结合 H 同位素分析法, Hull 等令人信服地证明了北美西南部人类早期绿松石的矿料来源。此外,地球化学研究表明,不同地区的自然铜矿似乎具有不同的铜同位素组成。如北美最大的自然铜矿区——密歇根铜矿区铜同位素 $\delta^{65}\text{Cu}$ 变化范围为 $(0.02 \pm 0.01)\%$ ~ 0.447% ,而美国另一个重要自然铜矿区亚利桑那洲铜同位素 $\delta^{65}\text{Cu}$ 变化为 -3.03% ~ $(-0.04 \pm 0.04)\%$ (表1)。两者差别十分明显。我们知道,北美自然铜矿分布范围十分广泛,考古研究表明北美印第安人约于 6800 年前开始利用自然铜^[29],数千年来,北美土著居民一直未能发展出冶炼技术,而是通过锻造法生产了大量自然铜铜器^[30]。如果未来的铜同位素研究能够区分北美自然铜的地质来源,那么铜同位素示踪法在北美史前铜器的探源研究中将具有极好的应用前景,甚至是探索北美铜器矿料来源最有效的手段。在金属文明早期,人类经常利用未经冶炼的铜矿(如自然铜)或其它含铜矿物(如绿松石)来加工铜器或饰物。这些铜矿多为表生低温矿,其铜同位素组成变化范围比较大,通过对比器物与相关矿山铜同位素,极有可能发现器物的铜料产地。

5 结 语

铜同位素示踪法是一种新兴的考古分析技术,近年来的一些探索性研究已经初步显示出该法在考古探源研究中具有较好的发展前景。同时,由于铜同位素地球化学研究仍处于一个形成发展阶段及自然界铜同位素变化的复杂性等原因,目前铜同位素分析技术的考古应用还存在一定的局限性。随着铜同位素地球化学研究的深入和分析技术的进一步提高,自然界铜同位素变化规律将会更加清晰,同位素

分析法将在考古研究中发挥更大的作用。

致谢:感谢美国 Michigan Technological University 工业考古实验室主任 Susan R. Martin 教授和 Juniata College 地质系 Ryan Mathur 博士提供相关资料。感谢评审人细致的审阅及宝贵的修改意见。

参考文献:

- [1] 葛 军,陈衍景,邵宏翔. 铜同位素地球化学研究及其在矿床学应用的评述和讨论[J]. 地质与勘探,2004,(3):5-10.
GE Jun, CHEN Yan-jing, SHAO Hong-xiang. Progress in study of copper isotope and its application in metallogeny: a review[J]. Geol Prospect, 2004, (3):5-10.
- [2] Gale N H, Woodhead A P, Stos-Gale Z A, et al. Natural variations detected in the isotopic composition of copper, possible applications to archaeology and geochemistry [J]. Int J Mass Spectr, 1999, 184: 1-9.
- [3] Durali-Müller S. Roman lead and copper mining in Germany their origin and development through time, deduced from lead and copper isotope provenance studies[D]. Johann Wolfgang Goethe Universität, Germany (PhD. Dissertation), 2005:1-128.
- [4] Hull S, Fayek M, Mathien F J, et al. A new approach to determining the geological provenance of turquoise artifacts using hydrogen and copper stable isotopes[J]. J Archaeol Sci, 2008, 35:1355-1369.
- [5] Mathur R, Titley S, Hart G, et al. The history of the United States cent revealed through copper isotope fractionation[J]. J Archaeol Sci, 2009, 36:430-433.
- [6] Shields W R, Murphy T J, Garner E L. Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of a reference sample of copper[J]. J Res Natl Bur Std, 1964, 68A:589-592.
- [7] 李朝阳. 中国铜矿主要类型特征及其成矿远景[M]. 北京:地质出版社, 2000:1-251.
Li Zhao-yang. Major types, characteristics and ore-forming perspective of copper deposits in China [M]. Beijing: Geological Press, 2000:1-251.
- [8] Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, et al. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers[J]. Chem Geol, 2000, 163:139-149.
- [9] Grahama S, Pearson N, Jackson S, et al. Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit [J]. Chem Geol, 2004, 207:147-169.
- [10] 蒋少涌. 过渡族金属元素同位素分析方法及其地质应用[J]. 地质前缘, 2003, (2):269-278.
JIANG Shao-yong. Transition metal isotopes: analytical methods and geological applications[J]. Earth Sci Frontiers, 2003, (2):269-278.
- [11] Walker E C, Cuttitta F, Senftle F E. Some natural variations in the relative abundances of the copper isotopes[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1958, 15:183-194.
- [12] Shields W R, Goldich S S, Garner E L, et al. Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper[J]. J Geophys Res, 1965, 70:479-491.

- [13] Lyon T D B, Fell G S. Isotopic composition of copper in serum by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 1990, **5**: 135 – 137.
- [14] Maréchal C N, Telouk P, Albarede F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma – source mass spectrometry [J]. *Chem Geol*, 1999, **156**: 252 – 273.
- [15] 蒋少涌, Woodhead J, 于际民, 等. 云南金满热液脉状铜矿床 Cu 同位素组成的初步测定 [J]. *科学通报*, 2001, (17): 1468 – 1471.
JIANG Shao – yong, Woodhead J, YU Ji – min, *et al.* Determination of copper isotopes in hydrothermal vein copper deposit of Jinman, Yunan [J]. *Chin Sci Bull*, 2001, (17): 1468 – 1471.
- [16] Luck J M, Ben – Othman D, Albarede F. What do Cu – Zn isotopes tell us on meteorites [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, **66**: A462.
- [17] Larson P B, Maher K, Ramos F C, *et al.* Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore – forming environments [J]. *Chem Geol*, 2003, **201**: 337 – 350.
- [18] Mason, T F D, Weiss D J, Chapman J B, *et al.* Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic – hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia [J]. *Chem Geol*, 2005, **221**: 170 – 187.
- [19] Bermin J, Vance D, Archer C, *et al.* The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater [J]. *Chem. Geol*, 2006, **226**: 280 – 297.
- [20] Asael D, Matthews A, Bar – Matthews M, *et al.* Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel) [J]. *Chem Geol*, 2007, **243** (3 – 4): 238 – 254.
- [21] Maher K C, Larson P B. Variation in copper isotope ratios and controls on fractionation in hypogene skarn mineralization at Coroccohuayco and Tintaya, Peru [J]. *Econ Geol*, 2007, **102**: 225 – 237.
- [22] 何德锋, 钟 宏, 朱维光. 铜同位素的分馏机制及其在矿床学研究中的应用 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2007, (4): 345 – 350.
- HE De – feng, ZHONG Hong, ZHU Wei – guang. The copper isotope fractional mechanism and its application to ore deposit study [J]. *Acta Petrol Min*, 2007, (4): 345 – 350.
- [23] Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, *et al.* Mass fractionation processes of transition metal isotopes [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2002, **200**: 47 – 62.
- [24] Ehrlich S, Butler I, Halicz L, *et al.* Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu (II) and covellite, CuS [J]. *Chem Geol*, 2004, **209**: 259 – 269.
- [25] Mathur R, Ruiz J, Titley S, *et al.* Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, **69** (22): 5233 – 5246.
- [26] 蒋少涌, 陆建军, 顾连兴, 等. 多接收电感耦合等离子体质谱 (MC – ICPMS) 测量铜、锌、铁的同位素组成及其地质意义 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2001, 20(4): 431 – 433.
JIANG Shao – yong, LU Jiang – jun, GU Lian – xing, *et al.* Determination of Cu, Zn, Fe isotopic compositions by MC – ICPMS and their geological applications [J]. *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2001, **20**(4): 431 – 433.
- [27] Gale N H, Stos – Gale Z A. Bronze age copper sources in the Mediterranean: a new approach [J]. *Sci*, 1982, **216**: 11 – 19.
- [28] 杨立新. 皖南古代铜矿的发现及其历史价值 [J]. *东南文化*, 1991, (2): 131 – 137.
YANG Li – xin. The discovery of ancient copper mines in southern Anhui and its historical value [J]. *Southeast Cult*, 1991, (2): 131 – 137.
- [29] Beukens R P, Pavlish L A, Hancock R G V, *et al.* Radiocarbon dating of copper – preserved organics [J]. *Radiocarbon*, 1992, **34**: 890 – 897.
- [30] Clark D E, Purdy B A. Early metallurgy in north America [M] // *Evolution of the first fire – using industries*. Washington, DC: Smithsonian Institution Press, 1982: 45 – 58.

Copper isotope analyses applied to archaeological studies: a review

WANG Chang – ming, JIN Zheng – yao

(Department of History of Science and Technology, and Archaeometry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Recent geochemistry researches show that significant variations in copper isotope composition occur in different geological and metallogenic environments. Because of the regularity of copper isotope variations in copper ore deposits, copper isotopes a new tracer that can be applied in archaeological provenance studies. This research briefly introduces the progress in copper isotope geochemistry, analytical technique for copper isotope analysis and their application to archaeology. Although copper isotope geochemistry is still in its formative stage and the variation of copper isotope in nature is very complicated, the application of copper isotope analyses to provenance studies of artifacts made from copper ore shows bright prospects. Copper isotope technique will play a more important role with the advance of copper isotope geochemistry and analytical techniques.

Key words: Copper isotope; Geochemistry; Archaeology; Provenance

(责任编辑 谢 燕)