

基于铅同位素比值的古代矿料混合模型分析法

周逸航, 陈建立

(北京大学考古文博学院, 北京 100871)

摘要: 为深入研究古代青铜器示踪矿料来源中矿料混合问题, 通过铅同位素研究数据构建矿料混合模型, 从理论上探讨满足条件的青铜器数据样本其矿料混合的情况。基于模型, 通过对铅同位素数据的处理, 不仅能够匹配相应的矿料混合模式, 而且可为器物分类提供依据。此外, 还可计算出相应的铜料中表观含铅量, 为相关研究提供参考依据。

关键词: 铅同位素比值; 古代矿料来源; 青铜器; 矿料混合

中图分类号: K873.4 **文献标识码:** A

0 引言

古代铸造青铜时所使用的原料一直是考古学家和冶金学家所关注的重要问题之一。除结合相关古文献研究外, 目前铅同位素比值法在青铜器矿料来源示踪方面已取得一定的成果。Brill 和 Wampler^[1]最早应用铅同位素比值对古代铅器产地进行研究; Sayre^[2]等学者将铅同位素比值多元统计处理应用于青铜器产地研究中, 并通过合理的分组与剔除数据来提高矿源之间的分辨率; 而后 Baxter 等^[3,4]解决了铅同位素比值数据是否可以合理模拟三元正态分布的具体技术问题和铅同位素比值数据的样本容量问题。然而在铅同位素比值法对矿源进行研究时, 对铜矿和铅矿的来源区分的研究尚显不足。我国学者一般以铅含量 2% 为界, 如果高于 2% 则认为铅来源于铅矿, 国外则为 3% 或 4%^[5]。这种判断方式易导致结论模糊。Pollard 等^[6]参考地质沉积过程中铋同位素混合模型, 首次提出将铅同位素比值对铅含量倒数作图来研究两组分混合青铜器矿料来源的方法。本研究基于铅同位素比值和元素组成的数据, 构建青铜冶炼矿料二元混合模型。通过对模型的探讨, 分析青铜器冶炼过程中不同地区矿料混合所对应的铅同位素比值的量化关系。对于多矿源模式的青铜器可计算得到来源于铜料的表观平均铅含量。该方法优化了铅同位素比值法研究中对于矿料混合问题研究的不足, 进一步提高了数据的利用率

及分析的深度。

1 模型假设前提

假设典型的铜矿与铅矿来源不同的多矿源模式。如果数据点基本符合假设要求, 那么就可以认为其是符合假设要求的多矿源模式。反之, 则可能是单矿源模式或是复杂的复合模式。

1) 放射性铅同位素比值具有一定的特征性, 能够指示其矿区。

2) 矿石原料前提: 首先应根据遗址采集的矿石、金属锭、青铜器等冶炼遗物确定研究样本中是否存在共生矿冶炼的产品或中间原料。对于非共生矿冶炼的情况, 铜矿中混杂着一定量的铅, 青铜器中铅元素主要来源于铜矿和铅矿, 铜元素全部来自铜矿。暂不考虑熔炼时铅污染。

3) 冶炼水平近似假设: 在非共生矿冶炼情况下, 由于无从知晓锡料中含铅量, 姑且假设矿石冶炼后铜料中的铅含量与锡料中的铅含量近似。通常青铜合金中 m_{Sn}/m_{Cu} 平均约为 1/5, 因此为了减少变量, 将对铅含量贡献最小的锡料中铅含量暂时忽略。数据处理时, 对青铜合金中铜铅的含量进行归一化处理, 只考虑铜铅二元组成的情况。

4) 同一矿区中的铜矿与铅矿中的铅同位素比值基本一致, 不同矿区则有所差别。

5) 铅同位素比值符合铜铅料混合公式:

收稿日期: 2016-07-25; 修回日期: 2017-02-22

作者简介: 周逸航 (1995—), 男, 北京大学考古文博学院在读博士研究生, E-mail: zhouyihang0@126.com

$$K = \frac{amC + bP}{Pb\%} \tag{1}$$

式中, K 为表观铅同位素比值, 即测量值; C 、 P 分别为铜料和铅料的质量百分数; m 为铜料中表观平均铅含量; a 、 b 分别为铜料和铅料中铅同位素比值。 $Pb\%$ 为总的铅含量百分数, 即测量值。

由式(1), 理想的多矿源模式下的铅同位素比值 - 铅含量曲线形状(趋势)为反比例曲线。

将 $P + mC = Pb\%$, $(1 - m)C = Cu\%$ 代入式(1)中, $Cu\%$ 为铜含量的测量值, 可得:

$$K = (a - b) \frac{m}{1 - m} \frac{Cu\%}{Pb\%} + b \tag{2}$$

于是, $Cu\%/Pb\%$ 与 k 成线性关系, 根据数据作 $K - Cu\%/Pb\%$ 图可求出斜率 $(a - b) \frac{m}{1 - m}$ 和截距 b , a 可根据铅含量接近 0 的样本(或根据下文理论模型图求得的理论锡青铜界定值)数据进行估计, 进而求得 m 及线性拟合的相关系数 r , 以此来判断是否符合多矿源模式。若数据点明显存在线性关系, 即 r 较大, 而 a 、 b 有明显差异, 则为本假设典型的多矿源模式。

数据样本要求: 样本数据应尽可能多, 用于直线拟合的数据样本应当满足同一时期, 同一铸造作坊, 相同的矿料来源; 另一方面对于复杂的数据样本, 可根据其在铅同位素比值 - 铜铅比图上不同的线性分布的关系进行划分归类后再进行分析处理, 据此结合其他因素讨论其矿料混合情况、时期、铸造等问题。

2 理论模型、锡青铜界定问题与误差问题

根据以上前提假设, 绘制理论模型图(图 1)。直线 $y = (a - b)mx/(1 - m) + b$ 为铅青铜(包括铅锡青铜)的铅同位素比值 - 铜铅比拟合直线。图中直线斜率为正, 则为高比值铜料与低比值铅料的混合。直线 $y = a$ 即为锡青铜的铅同位素比值 - 铜铅比拟合直线, 该直线是锡料不含铅元素情况下的理想直线。两条直线的交点即为铜铅料的混合临界点, 铜铅比大于该点的器物可认为器物仅由铜料和锡料熔铸而成, 并无人为添加的铅料; 铜铅比低于该点的器物可认为器物是由铜、锡、铅三种原料熔铸而成, 铅存在人为添加的情况。该临界点所对应的铜铅比可认为是铜料的铜铅比表观值, 并由此可计算得到铜料中表观平均含铅

量 m 。

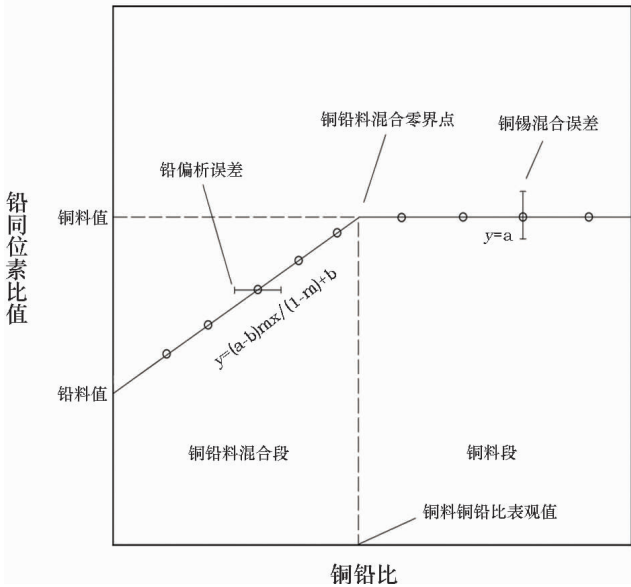


图 1 理论模型示意图
Fig. 1 Schematic diagram of theoretical model

目前, 国内学界对锡青铜与铅锡青铜的界定通常一概以 2% 为界, 在研究实践中得到普遍的应用, 并取得较为良好的应用。但是, 很显然不同时代、不同作坊的冶炼水平是不同的, 利用不同矿料冶炼的铜锭原料其含铅量也可能是不同的。因此, 在研究不同时期、不同作坊的冶炼水平等问题时, 铜料中表观平均铅含量可作为一个参考指标。

误差来源: 由于铅偏析、氧化腐蚀等问题, 元素含量测定时即可能产生误差, 由此引起铜铅比的误差。铅的偏析可能是最主要的误差来源, 应尽量避免。目前研究中, 铅的含量和铅同位素比值的数据往往是一组值对应于一件器物。于是, 铅的偏析导致铅含量的测定不准确就会产生。尽管铅存在偏析, 但其含量在整个青铜器内部的变化幅度不会很大。在检测时应注意这一现象, 元素含量的测试区域应尽可能合理, 设法获取器物的平均元素含量。

另一方面当器物中铅含量很低时, 锡料中的铅含量对铅同位素比值的影响逐渐显著, 因此对于铜铅比较大的器物其铜锡混合的误差也会逐渐凸显, 处理时需根据具体情况舍弃高铜铅比的数据。对于 $y = a$ 与 $y = (a - b)mx/(1 - m) + b$ 两条直线的交点, 理论上用于区分铅是否为人添加, 在实际处理中往往由于数据量不足或数据离散程度高导致

该点的误差较大,有时为了使得直线 $y = (a - b)mx / (1 - m) + b$ 的拟合更为可靠,将高铜铅比的数据舍弃(因为高铜铅比意味着假设 2、3 失效的可能性增加)。但可能同时引起铜料的表观平均铅含量的误差(通常会增大)。另外,直线 $y = a$ 由于是铜铅二元情况下未考虑锡料中含铅量的理想直线,因此当本应符合该直线的数据点离散程度较高时,不满足本研究模型条件。

3 典型多矿源模式(绛县西周青铜器为例)

现以山西绛县横水西周墓地出土青铜器(均为同一时期的容器,一件异常铅及锡器除外)铅同位素比值的数据^[7]为例,分析该批青铜器冶铸的矿源模式。

根据数据做铅同位素比值-铅含量散点图(图 2),图中可以看出随着铅含量的增加,铅同位素比值下降,且下降的趋势趋缓,符合公式(1)曲线形状。同时可以进一步得出,铜料中的铅同位素比值明显高于铅料中的同位素比值。根据公式(2),作 $K - Cu\% / Pb\%$ 图(图 3),在处理过程中发现,对于该样本中铜铅比大于 80 的四个数据点表现出在 $K - Cu\% / Pb\%$ 图中明显偏离了其余数据点的拟合线,为了尽可能满足假设 2、3,在计算时舍弃。图中数据点明显存在线性关系,分别计算三组铅同位素比值数据,拟合直线方程的 $r(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) = 0.763$, $r(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) = 0.603$, $r(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) = 0.751$ 。需要说明的是,由于铅的偏析和测试条件等原因,数据的离散程度比较大,因此相关系数在 0.5 之上(这个数值在此暂作为示例,有待更多的数据和研究),

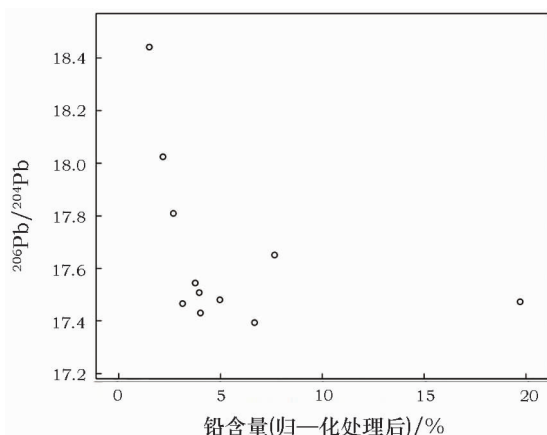


图 2 绛县西周墓地部分器物铅同位素比值 - 铅含量散点分布图

Fig. 2 $K - Pb\%$ scatter diagram of part of bronzes from cemeteries in Jiang country

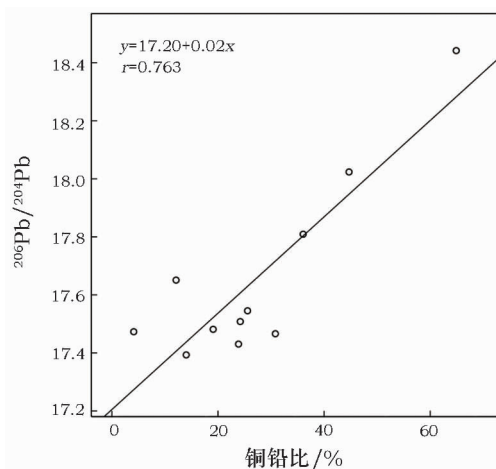


图 3 绛县西周墓地部分器物 $K - Cu\% / Pb\%$ 图

Fig. 3 $K - Cu\% / Pb\%$ diagram of part of bronzes from cemeteries in Jiang country

大致就可认为其具有显著的相关性。由此可知,这批数据与假设的理论推导公式基本符合,即基本符合前述多矿源模式中的几个假设。绛县西周青铜器(被剔除的数据除外)的矿源相同,且铜矿与铅矿来源于不同矿区,是多矿源模式的冶铸产品,因此根据前理论模型的需求,这批青铜器很可能为同一批的冶铸产品。根据拟合直线方程的截距,铅矿中铅同位素比值 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 17.20, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 15.47, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 37.51。铜矿则根据高铜铅比数据估计。

关于铜料中铅含量,可根据 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - Cu\% / Pb\%$ 的拟合直线方程: $y = 17.20 + 0.02x$, 结合公式(2),求出相关数据。其中铜料的铅同位素比值 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 根据图 1 中铅含量接近 0 的数据,大致估计为 18.4,于是可计算得铜料的表观平均铅含量 m 为 1.7%。实际上计算得到表观平均铅含量 m 是存在估计的,与数据处理过程中对铜铅比的限定(舍弃的数据点)有直接关系,即理论模型图中对应于两条直线的数据点的区分有关。据文献报道,东周时期发现的一批窖藏铜铤,经测定其铅含量为 0.066%^[8]。在此,1.7% 与 0.066% 这两个数据由于时代、地域不同以及铅的偏析等问题不具有很高可比性。更重要的是 1.7% 是模型方法所得的值,有其模型规定的意义。由于考古资料的缺乏,对当时青铜铸造所用的铜铤知之甚少,在此估计得到的为符合理论模型的一个样本总体的表观平均含铅量,与个别铜料(铜铤)必然存在差异。其数值一定程度上反映了铸造所用铜料的含铅量,两者具有一定关联。由于模型假设中未考虑铸造时铅污染的问题

题,所以即便不存在人为添加,其铅含量亦可能偏高,考虑到冶炼的精炼度和铅的污染,所以模型所得到的表观铅含量有时可以一定程度上反映冶炼水平的高低。

此外,在数据处理过程中剔除的样本,例如 JHM3207:6 含铅量 0.42% 低于了所求得的来源铜料的表观平均铅含量 1.7%。该样本的铜料可能来源于不同于其他样本且含铅量更低的铜矿。这一点也与其在 $K - Cu\% / Pb\%$ 图中明显偏离了其余数据点的拟合线的事实是相洽的。

在本研究的假设前提中所提到的锡含量暂不考虑的条件在此可稍作说明。作铅同位素比值 - 锡含量散点分布图(图 4),图上很难看出锡含量与铅同位素比值之间存在任何明显的相关性。同时,样本中未出现处于理论模型中直线 $y = a$ 部分足够量的高铜铅比数据,图 4 中离散的情况主要与铜料、铅料中铅同位素比值有关。因此未与假设 2、3 产生矛盾,认为假设 2、3 在该数据样本中是合理的。

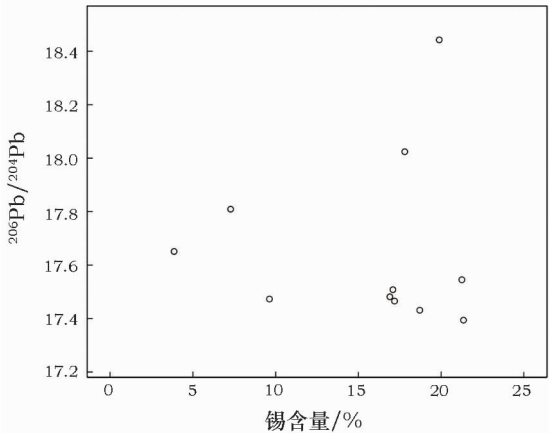


图 4 铅同位素比值 - 锡含量散点分布图
(注: $^{207}Pb / ^{204}Pb$ 等数据图类似)

Fig. 4 $K - Sn\%$ scatter diagram of part of stannum from cemeteries in Jiang country

4 复杂来源的情况

本研究分别对文献报道的绛县墓地青铜器^[7]、陕北青铜器^[9]、三星堆青铜器^[10-11]、叶家山墓地青铜器^[12]、驻马店 - 罗山天湖青铜器^[13]的数据样本进行了矿料混合情况的分析研究。仅绛县墓地青铜器呈现出典型的混合模式,而其他数据样本存在较为复杂的情况,难以根据不同的线性关系进行明确的分类处理。因此,为了简单地说明,在此列出几种

基本的复杂的矿料混合情况,可根据图示对比,判断相应的情况。

1) A 地铜料与铅料 + B 地铜料与铅料铸造器物分布直线(铜铅料混合段),水平直线分布代表单一矿源,倾斜直线分布代表多矿源混合。

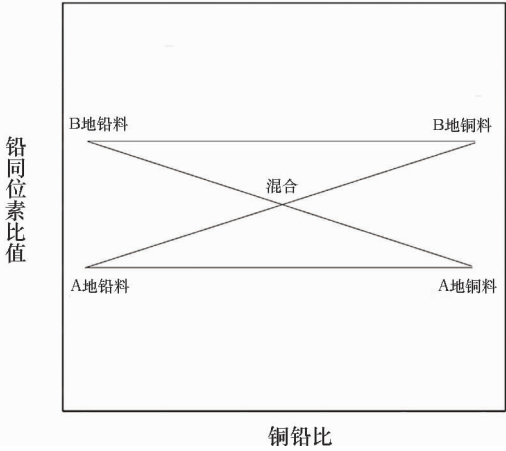


图 5 两地矿料混合示意图
Fig. 5 Diagrammatic sketch of mineral mixture

2) A 地铅料 + B 地铜料不变的情况下,分布直线的斜率发生改变,反映出两条直线所对应的两组器物的铜料中铅含量差异,这一差异可能来源于矿石原料差异、冶炼水平的变化或是冶炼时的铅污染等。

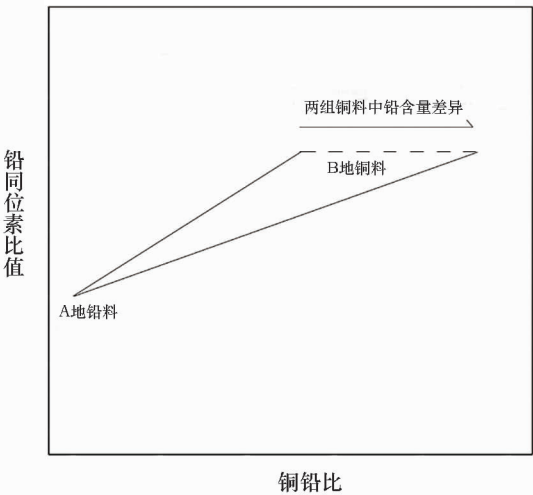


图 6 铜料中铅含量差异示意图
Fig. 6 Diagrammatic sketch of lead contents in different copper materials

5 结 论

1) 矿料模型混合分析法具有潜在的应用价值。对于单矿源模式下的青铜器,可对其铅的来

源不加区分,但是对于多矿源模式下的青铜器,其铅同位素比值明显存在混合效应。在符合多矿源模式的青铜器可分别计算出来源于铜料的铅同位素比值和来源于铅料的铅同位素比值,两者若是明显存在差异,且不对此加以区分,必然会导致在寻找矿料来源时的困难。如对多矿源模式下的铅矿和铜矿加以区分,能够降低“重叠效应”的影响。

2) 矿料混合模型分析法还可给出青铜铸造时所使用的铜料中铅含量的信息,可作为该批次青铜器中铅是否人为添加的一个参考标准,同时依据铜料中铅含量的差异可对样本进行分组深入研究。在更多连续时期的数据支持下,可以深入研究矿料混合情况的历史变化。

3) 矿料混合模型分析法要求是同一批制造的器物或至少是时间相近矿料来源不变的器物。因此目前的研究中,能够深入分析得出结论的数据就比较缺乏。此外,铅的偏析很可能是最显著的误差来源,因此需尽可能确保铅含量分析准确。另外,如何将锡料中铅含量合理又简便地引入到模型中以减小误差也是本研究尚未解决的问题,也希望各位学者能够一同解决。

参考文献:

- [1] Brill R H, Wampler J M. Isotope studies of ancient lead[J]. *American Journal of Archaeology*, 1967, **71**(1):165-166.
- [2] Sayre E V, Yener K A, Joel E C, *et al.* Statistical evaluation of the presently accumulated lead isotope data from anatolia and surrounding regions[J]. *Archaeometry*, 1992, **34**(1):73-105.
- [3] Baxter M J. On the multivariate normality of data arising from lead isotope fields[J]. *Journal of Archaeological Science*, 1999, **26**(1):117-124.
- [4] Baxter M J, Beardah C C, Westwood S. Sample size and related issues in the analysis of lead isotope data[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2000, **27**(10):973-980.
- [5] 陈铁梅. 科技考古学[M]. 北京:北京大学出版社, 2008:131.
CHEN Tie - mei. *Archaeological science* [M]. Beijing: Peking University Press, 2008:131.
- [6] Pollard A M, Bray P J. A new method for combining lead isotope and lead abundance data to characterize archaeological copper alloys[J]. *Archaeometry*, 2015, **57**(6):996-1008.
- [7] 南普恒, 马江波. 绛县横水西周墓地青铜器的铅同位素比值分析[J]. *文物世界*, 2012(4):10-16.
NAN Pu - heng, MA Jiang - bo. Analysis on the lead isotope ratio of the bronze ware from cemetery of West Zhou Dynasty in Hengshui, Jiang Country[J]. *World of Antiquity*, 2012(4):10-16.
- [8] 张敬国, 李仲达, 华觉明. 贵池东周铜锭的分析研究[J]. *自然科学史研究*, 1985, **4**(2):168-171.
ZHANG Jin - guo, LI Zhong - da, HUA Jue - ming. Analysis on the copper ingot in Chigui from East Zhou Dynasty[J]. *Studies in the History of Natural Sciences*, 1985, **4**(2):168-171.
- [9] 刘建宇. 陕北地区出土商周时期青铜器的科学研究[D]. 北京:北京科技大学, 2015.
LIU Jian - yu. Scientific study on the Shang and Zhou periods bronzes unearthed from Northern Shaanxi[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015.
- [10] 马江波, 金正耀, 田建花, 等. 三星堆铜器的合金成分和金相研究[J]. *四川文物*, 2012(2):90-96.
MA Jiang - bo, JIN Zheng - yao, TIAN Jian - hua, *et al.* Study on the alloy composition and metallography of the Sanxingdui Bronzes[J]. *Sichuan Cultural Relics*, 2012(2):90-96.
- [11] 金正耀, 马渊久夫, Tom chase, 等. 广汉三星堆遗址坑青铜器的铅同位素比值研究[J]. *文物*, 1995(2):80-85.
JIN Zheng - yao, Mayuanjiufu, Tom Chase, *et al.* Lead isotope ratio analysis on the bronzes from Sanxingdui Relic Pit in Guanghan[J]. *Cultural Relic*, 1995(2):80-85.
- [12] 郁永彬. 湖北随州叶家山墓地出土西周青铜器的科学分析研究[D]. 北京:北京科技大学, 2015.
YU Yong - bin, Scientific study on the bronzes unearthed from the Western Zhou Dynasty Cemetery of Yejiashan, Suizhou County, Hubei Province[D]. Beijing :University of Science and Technology Beijing, 2015.
- [13] 肖梦娅. 豫南地区出土商代晚期青铜器的科学分析研究[D]. 北京:北京科技大学, 2015.
XIAO Meng - ya. A scientific study of bronze artifacts unearthed from the cemeteries of the late Shang Dynasty in Southern Henan Province[D]. Beijing :University of Science and Technology Beijing, 2015.

Mineral mixture model of ancient bronze wares based on lead isotope ratios

ZHOU Yi – hang, CHEN Jian – li

(School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: In order to study the minerals smelted to make the metals used in ancient bronze wares, I established a kind of a mineral mixture model based on lead isotope ratio data. Based on these data, the mineral mixture patterns were studied and are discussed. The theoretical predicted model compares the lead isotope ratio data of studied bronzes with those of certain minerals. Also, this method allows one to calculate the apparent lead content in the copper raw material.

Key words: Lead isotope ratio; Ancient mineral provenance; Bronze ware; Mineral mixture

(责任编辑 谢 燕)

· 科技信息 ·

光绪十文铜币和民国十文钱的拉曼光谱研究

对于金属文物来说,金相研究、微量元素和同位素溯源分析等方法已经十分成熟,但都需要对金属本体进行破坏性的取样。因此近年来通过对金属锈蚀层分析来获取相关数据的研究越来越多。由于拉曼光谱对于铜氧化物及其结晶度和晶粒大小非常敏感,Noemí Montoya 等尝试使用拉曼光谱分析铜币锈层来区分铜币。

该研究选取了1905年前各省局铸造的“光绪元宝”十文铜币;1905年后户部和各省度支部造币分厂铸造的“大清帝国”铜币、民国十文铜币和开国纪念币;共计59枚铜币。使用 HoribaXploRA 显微拉曼光谱仪对铜币进行分析。测试条件根据每件样品情况有所不同,曝光时间为5~20s,10~50次叠加次数,激光能量30~80mW。选取了赤铜矿(Cu_2O)拉曼光谱 $90,215\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰为研究对象,拉曼结果表明所有铜币的 A_{90}/A_{215} 比值相对于 A_{90} 强度有系统性变化。清朝时期的铜币被分为了4组,组I为1905年后各省局铸造的“大清帝国”铜币1~11号,组II为1905年前湖北和安徽省局铸造的“光绪元宝”,组III为1905年前河南、江南省局铸造的“光绪元宝”和1905年后户部铸造的“大清帝国”铜币,组IV为1905年前湖南和广东省局铸造的“光绪元宝”。而民国时期的铜币则为一类。说明尽管清朝政府试图改革币制进行统一的货币铸造,但地方生产的货币仍然保持当地的铸造方法。

该研究还结合了聚焦离子束电镜观察,发现不同的铜币锈蚀层的厚度和结构不同,金属基底也有显微结构的差异。这些差异可能源自于铸造时热机械加工的不同所导致的合金成分、金相结构的不同,最终反映在了锈层的拉曼光谱上。

尽管拉曼光谱方法存在一定的局限性,但仍可以作为一种无损分析的补充工具,为考古学和钱币学等研究提供相关数据。

裔传臻 参考文献《Journal of Raman Spectroscopy》,2017,48:1337–1345