

北京大学震旦古代文明研究中心学术丛书之十四

铅同位素考古研究

以中国云南和越南出土青铜器为例

崔剑锋 吴小红 著



文物出版社



北京大学震旦古代文明研究中心学术丛书之十四

铅同位素考古研究

以中国云南和越南出土青铜器为例

崔剑锋 吴小红 著



文物出版社

北京·2008

Aurora Centre for the Study of Ancient Civilizations, Peking University
Publication Series, No.14

The Study of Lead Isotopic Archaeology

Provenance Study of Bronze Artifacts Unearthed
from Yunnan Province, China and Vietnam

Cui Jianfeng Wu Xiaohong



Cultural Relics Press
Beijing · 2008

封面设计 张希广

责任印制 陈 杰

责任编辑 黄 曲

图书在版编目(CIP)数据

铅同位素考古研究:以中国云南和越南出土青铜器为例/崔剑锋,吴小红著. —北京:文物出版社,2008.4

(北京大学震旦古代文明研究中心学术丛书)

ISBN 978-7-5010-2385-1

I. 铅... II. ①崔...②吴... III. 铅同位素-应用-青铜器(考古)-研究-中国 IV. K876.41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 176429 号

铅同位素考古研究

崔剑锋 著
吴小红

*

文物出版社出版发行
(北京东直门内北小街2号楼)

<http://www.wenwu.com>

E-mail:web@wenwu.com

北京美通印刷有限公司印刷

新华书店经销

787×1092 1/16 印张:11.5

2008年4月第1版 2008年4月第1次印刷

ISBN 978-7-5010-2385-1 定价:80.00元



北京大学震旦古代文明研究中心学术丛书编辑委员会

主 任:李伯谦

副主任:王天有 王邦维 程郁缀 郭之虞

徐天进 赵化成

委 员:(以姓氏笔画为序)

马世长 王天有 王邦维 李伯谦

严文明 宋豫秦 何芳川 赵化成

赵 辉 拱玉书 高崇文 郭之虞

徐天进(常务) 夏正楷 程郁缀

序

陈铁梅

1966 年美国的 R. H. Brill 开创了利用铅同位素比值来探索铅玻璃和含铅颜料中铅的矿源。随后英国的 Gale 夫妇和德国的 E. Pernicka 和 G. A. Wagner 等更将该技术应用于青铜制品,并成功地鉴别了地中海东部地区古典时期青铜工业的矿源。我国于上世纪 80 年代初,中国科技大学的金正耀和彭子成等首先开展了青铜器的铅同位素研究,金正耀发表了大量数据,并发现了商代的高放射成因铅。美国和日本的学者也测量了相当一批当地博物馆馆藏的中国古代青铜器的铅同位素比值。青铜器的铅同位素考古已得到我国考古学家广泛的接受和重视。

本书的作者可能是我国最早使用多通道等离子质谱于铅同位素考古,等离子质谱的高灵敏度使得绝大多数青铜样品可以酸溶后直接测量,免除了分离提纯等烦琐的化学流程,显著提高了测量效率。在本书中,作者报告了 80 多件考古样品和数十件实验样品的铅同位素比值数据。根据 80 多件我国云南出土的青铜制品的铅同位素比值,其中包括了 26 件各种类型的铜鼓,作者探讨了云南地区相应时代青铜工业的矿源,地区之间技术和文化的交流等,从铅同位素的角度探讨古代的滇文化,值得研究古滇文化的考古工作者参考。

可能是鉴于这些年我国不断有文章对铅同位素的溯源功能提出质疑,认为在古代的冶炼过程中,铅同位素的分馏可以影响其溯源功能,作者利用等离子质谱测量的高精确度,实验测量了在挥发过程中铅同位素在液相和气相之间的分馏程度。观测到,当铅的挥发量达 83% 时,残留的液态铅的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值从初始的 2.1208 增加到 2.1220。增量的绝对值为 0.0012,显著大于所用仪器重复测量 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值的 2 σ 的随机误差,2 σ 的随机误差约为 ± 0.0002 。同时还观察到铅同位素分馏程度与挥发量之间的线性关系,说明测量数据的精确性和可靠性。根据已知的铅同位素数据库,我国不同地区和不同时代青铜制品的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值可以在 1.90 ~ 2.20 的广阔范围内变动,变动范围比分馏效应高几个数量级。因此作者得出了“在古代冶金过程中,铅同位素的分馏效应

完全可以不计”的结论，我完全同意本书作者的意见。理论上，一对同位素间的分馏系数取决于它们的质量比的平方根。因此在理化和生物过程中，轻元素的同位素间分馏严重，馒头铺的千滚水中可检测到氘水的富集；而重元素的同位素分馏是很不显著的，二次大战期间美国为了浓集 ^{235}U ，生产3个小当量的原子弹，其离心机耗费了全国10%的电力。上世纪末，英国的P. Budd也曾对铅同位素的溯源功能提出怀疑，经过学术讨论，特别是Budd本人的实验检验，Budd已于1999年撤回了自己的怀疑。我想，本书的出版应该可以对有关的质疑画句号了。

铅同位素考古的最终目的是建立古代青铜制品与矿源间的对应关系，揭示矿料和成品的交换、流通模式。但是，正如本书作者所指出，必须考虑一系列复杂的因素：同一矿山不同矿体的铅同位素比值可能有一定范围的波动；不同矿山的铅同位素比值间可能有部分重叠；矿料可能被混合使用；青铜制品可能回熔重铸以及低含铅量器物的铅同位素比值是指征铅还是铜等。因此实现铅同位素考古的最终目的是一项艰巨的任务，关键是需要有大量精确、可靠的青铜器物和铅、铜矿的铅同位素数据，特别是需要拥有关于每一件被测青铜器物详尽、可信的考古信息，拥有关于古代采矿情况的考古信息，这要求考古工作者和科技工作者的合作。总之，根据铅同位素考古数据作考古推论时，必要的谨慎是不可能强调过分的。本书作者用铅同位素地球化学省矢量填图的方法，分析了已发表的我国中原地区500多件先秦青铜制品的铅同位素数据。提出了“在夏商周三代，中原王朝至少开发了两处大矿山，提供中原青铜工业一半以上的矿铅”的推论或假设。当然目前要证实这个假设是困难的，但作者的工作是有益的尝试。

本书作者不仅做了大量的实验测量，而且阅读了几乎全部关于铅同位素考古的重要文献，把握了这一研究领域的主要成果、困难和学术争论。本书的前二章是一篇全面、中肯的综评，能帮助读者了解铅同位素考古的主要脉络。

总之，本书无论是对铅同位素考古原理、历史和现状，对铅同位素考古原理的实验检验和对古代云南青铜工业矿源的实验探索都作了详尽、中肯的报道和评论。本书的出版是对我国铅同位素考古的一项贡献。

目 录

序	陈铁梅(I)
前 言	(1)
第一章 铅同位素技术的基本原理及铅同位素考古的发展历史	(3)
第一节 铅同位素技术研究古物产源的基本原理	(3)
第二节 铅同位素考古在西方的发展历史	(5)
2.1 创始期(1966 ~ 1982 年)	(5)
2.2 繁荣期(1982 ~ 1995 年)	(6)
2.3 大讨论期(1995 ~ 1999 年)——国际上对铅同位素考古理论基础的广泛讨论	(10)
2.4 持续发展期(2000 ~ 至今)	(13)
第三节 铅同位素考古在中国的发展历史	(14)
3.1 商代高放射性成因铅的发现	(14)
3.2 铜鼓的起源地	(17)
3.3 其他古器物的铅同位素检验	(18)
第二章 中国古代青铜冶金过程中铅同位素分馏问题的研究	(19)
第一节 青铜冶金过程中铅同位素分馏问题的提出	(19)
第二节 铅同位素分馏的热力学理论计算及数学模拟	(21)
第三节 铅同位素分馏的模拟实验研究	(24)
3.1 实验方法	(24)
3.2 实验结果及讨论	(25)
第四节 小结	(29)

第三章 先秦青铜器铅同位素比值的地球化学省矢量填图研究	(31)
第一节 地球化学省的基本概念和铅同位素高分辨率矢量填图的基本原理	(32)
第二节 夏商西周时期中原地区青铜器的铅同位素矢量填图研究	(35)
2.1 所有已发表的夏商和西周时期青铜器的铅同位素 矢量 V1 - V2 图解分析	(35)
2.2 赛克勒馆藏商代和西周青铜礼器的铅同位素矢量填图分析	(36)
2.3 夏代二里头遗址和西周晋、燕两国的青铜器铅同位素矢量填图分析	(38)
2.4 商代金属(以铅为主)原料产地的变迁	(40)
第三节 三代王都迁徙和矿料来源变迁	(42)
第四节 已经发现的部分先秦古铜矿的铅同位素矢量填图	(45)
第五节 浅议“铅同位素指征青铜中何种合金成分”问题	(48)
第六节 小结	(51)
第四章 古代青铜器铅同位素分析的实验方法	(52)
第一节 ICP - MS 技术在铅同位素考古中的应用及发展	(52)
第二节 ICP - MS 铅同位素分析样品的制备	(53)
2.1 直接酸溶解法	(54)
2.2 铅的分离提取	(54)
2.3 激光烧蚀系统	(56)
第三节 实验方法	(57)
第五章 云南青铜时代早期遗址出土青铜器的铅同位素比值研究	(60)
第一节 遗址出土青铜器简介	(60)
第二节 两遗址青铜器铅同位素比值分析	(63)
第三节 小结	(68)
第六章 铜鼓的铅同位素比值研究	(70)
第一节 铜鼓研究简介	(70)
第二节 万家坝型、石寨山型和东山铜鼓的铅同位素比值研究	(72)
2.1 万家坝型铜鼓	(74)
2.2 石寨山型铜鼓和东山铜鼓	(76)
第三节 文山州出土不同类型铜鼓的铅同位素比值	(78)

第七章 滇文化和东山文化青铜器的铅同位素比值	(84)
第一节 滇文化和东山文化青铜器的铅同位素比值	(84)
第二节 青铜器铅同位素比值所反映的社会文化信息	(89)
2.1 东山文化青铜器的铅同位素比值及其反映的社会信息	(89)
2.2 滇文化青铜器的铅同位素比值及其反映的社会文化信息	(91)
第三节 小结	(96)
第八章 云南古代青铜器矿料来源综合研究	(97)
第一节 云南省出土部分青铜器的铅同位素 V 矢量填图	(98)
第二节 剑川海门口青铜器的铅同位素比值和矿料来源	(101)
第三节 滇文化青铜器的铅同位素比值和矿料来源	(104)
第四节 文山州出土早期青铜器的铅同位素比值和矿料来源	(107)
第五节 滇西几件青铜器的铅同位素比值和矿料来源	(110)
第六节 丽江两件青铜器的铅同位素比值和矿料来源	(113)
第九章 结 论	(116)
附 录 古代青铜器矿料产源的微量元素示踪研究评述	(118)
附 表	(130)
附表一 铅同位素分馏模拟实验结果	(130)
附表二 已经分析的中原地区先秦(东周之前)青铜器铅同位素 比值和 V 矢量值	(132)
附表三 中国云南和越南出土部分青铜器的铅同位素比值	(143)
附表四 中国云南和越南青铜器的 XRF 成分分析结果	(147)
参考文献	(153)
后 记	吴小红(165)

插图目录

图 1-1	铀、钍衰变和铅同位素演化图解	(3)
图 1-2	矿石铅形成示意图	(4)
图 1-3	已经发表的商代青铜器铅同位素比值图	(15)
图 1-4	商代铜器高放射性成因铅同位素的 25 亿年等时取向	(17)
图 2-1	铅同位素分馏实验所用设备和样品	(25)
图 2-2	铅同位素分馏实验结果散点图	(26)
图 2-3	铅同位素分馏系数的实验值和理论最大值	(29)
图 3-1	根据 V2 矢量值划分的中国大陆地球化学省	(33)
图 3-2	夏商和西周时期青铜器的铅同位素 V 矢量填图	(36)
图 3-3	夏商和西周时期青铜器的铅同位素 V 矢量频次直方图	(36)
图 3-4	美国赛克勒博物馆馆藏商代和西周青铜器的铅同位素 V 矢量填图	(37)
图 3-5	二里头遗址和西周晋、燕两国部分青铜器的铅同位素 V 矢量填图	(39)
图 3-6	商代青铜器的铅同位素 V 矢量填图	(42)
图 3-7	三代都城与铜锡矿之间的地理分布关系	(44)
图 3-8	部分先秦已经开发矿山的现代矿铅同位素比值 V 矢量填图	(46)
图 3-9	赛克勒博物馆收藏西周青铜器的铅含量 - V1 - V2 矩阵散点图	(50)
图 5-1	中国从东北至西南边地半月形文化传播带示意图	(61)
图 5-2	王家墩 8 号铜戈金相照片 (200 ×)	(62)
图 5-3	海门口和王家墩遗址出土青铜器的铅同位素比值图	(63)
图 5-4	海门口和王家墩含高放射性成因铅青铜器的铅同位素比值	(66)
图 6-1	铜鼓的类型及其发展演变序列	(71)
图 6-2	早期铜鼓的铅同位素比值图	(73)
图 6-3	文山州出土的不同类型铜鼓的铅同位素比值图	(78)
图 6-4	木门铜鼓和那西铜鼓的金相组织	(81)
图 7-1	滇文化和东山文化青铜器的铅同位素比值图	(86)
图 7-2	滇文化和东山文化青铜器以及部分云南矿山的铅同位素比值图	(88)

图 7-3	两种文化青铜器铅同位素比值的主成分分析图	(90)
图 7-4	滇文化出土两面铜镜的金相组织	(93)
图 7-5	滇文化两面铜镜和两件鎏金青铜器的铅同位素比值图	(94)
图 8-1	云南省青铜时代部分遗址以及遗址周边铜、锡、铅矿产略图	(99)
图 8-2	华夏-扬子地球化学省边界云南段和其附近的大型矿山	(100)
图 8-3	云南省出土部分古代青铜器的铅同位素 V 矢量填图	(101)
图 8-4	云南省部分铜、铅矿山的铅同位素比值图	(102)
图 8-5	海门口遗址出土青铜器的铅同位素比值图	(103)
图 8-6	部分滇文化青铜器的铅同位素比值图	(105)
图 8-7	文山出土青铜器的铅同位素比值图	(108)
图 8-8	滇西出土部分青铜器的铅同位素比值图	(111)
图 8-9	丽江出土两件青铜器的铅同位素比值图	(114)

插表目录

表 2-1	使用 Mulliken 和 Harkins 公式计算三星堆铜戈冶铸时不同铅损失情况下的同位素组成	(22)
表 2-2	利用瑞利分馏公式计算三星堆铜戈冶铸时不同铅损失情况下的同位素组成的极限值	(23)
表 2-3	铅在不同损失率情况下的 α 值	(28)
表 3-1	不同时代对 II a 和 II b 矿山的开发情况	(43)
表 4-1	23 次测量国际铅同位素标准 NBS981 的平均结果及与国际标准认证值的比较	(58)
表 4-2	使用两台仪器及不同制样方法的测量结果比较	(58)
表 6-1	木门铜鼓和那西铜鼓主成分和铅同位素分析结果	(81)
表 8-1	云南丽江两件青铜器和四川汉源团宝山铅锌矿的铅同位素比值	(113)

前言

1966年, R. H. Brill首次将铅同位素技术引入到考古学,用以研究含铅文物的产源问题,迄今已40多年了。这项技术在欧洲已经发展成为一门独立的学科,被称为铅同位素考古学^①。中国的铅同位素考古兴起于20世纪80年代初,到现在也已逾20年。经过中外科学工作者们的多年实践,充分证明了铅同位素技术在金属和无机质材料考古产源研究中具有其他技术无法比拟的优点,其在考古学中的应用也愈加广泛。

随着铅同位素考古研究的深入,这种技术的一些缺陷也逐渐显露。如由于不同矿山铅同位素比值相似而引起的“重叠效应”;古代铜器中铅同位素数据指征的是何种合金元素的矿料来源;在冶金过程中由于铅的蒸发损失而可能导致铅同位素比值发生改变;上述这种“铅同位素分馏效应”是否影响铅同位素的应用等,所有这些在一定程度上影响了铅同位素考古的应用和发展^②。

由此我们意识到需要对铅同位素考古的理论和方法进行必要的审视和检验。本文在总结前人研究工作的基础上,以理论计算和实验模拟的手段探讨了铅同位素比值在冶金过程中可能发生的变化,通过实验在国际上首次获得了铅的同位素分馏系数;并首次将地球化学省的概念和铅同位素矢量填图的方法引入到中国青铜器矿料产源研究当中,分析了以前发表的青铜器的铅同位素数据,为解决上述铅同位素考古的问题进行了有益的尝试,由此确定铅同位素考古仍是目前解决青铜矿料产源的有效手段。

早在20世纪80年代初期,就有学者根据商代青铜器铅同位素比值的研究认为,中原商代青铜器中很大一部分的铜铅矿料可能来自云南^③。该观点一经提出,就引起了考古学界的广泛讨论。时至今日,商代青铜器的矿料来源仍是未解之谜。“商代青铜矿料云南说”是建立在与现代矿山铅同位素数据进行对比的基础上,而实际上如果能直接使用两地青铜器的铅同位素数据进行对比,则会使得结论更具说服力。但迄今为止云南

① Gale, N. H., Zofia Stos-Gale, Lead isotope analyses applied to provenance studies, in *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, Chicago, 2000.

② 秦颖、王昌燧、朱继平、董亚巍、龚长根:《青铜器铅同位素指示意义的范铸实验研究》,《文物保护与考古科学》2004年3期。

③ 金正耀:《商代青铜业的原料流通与迁都问题》,《二十一世纪》第69期,2002年2期。

古代青铜器的铅同位素比值分析数据并不多,且主要集中在铜鼓这一单一器类的分析方面。因此分析云南青铜器的铅同位素数据,了解云南古代青铜器的矿料来源信息,对探讨我国商代中原青铜器矿料来源这一考古学重要课题非常有必要,并且对我国西南地区青铜时代考古乃至中国青铜时代考古研究都有重要的促进作用。

我们使用国际上较先进的多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)技术,选择测定了包括各型铜鼓在内的80余件云南古代青铜器的铅同位素比值;并使用地球化学省矢量填图、与现代矿山铅同位素数据进行对比等方法,对这些青铜器矿料的来源进行了研究;还对云南的矿料是否在商代已经输入中原地区这一问题进行了探讨。

此外我们还借助铅同位素数据探讨了古代铜鼓的族属、起源和分类,滇文化和东山文化的社会结构和对外贸易等考古学问题,希望为铅同位素技术在考古学研究中的应用开拓新的思路。

第一章 铅同位素技术的基本原理及 铅同位素考古的发展历史

第一节 铅同位素技术研究古物产源的基本原理

自然界的铅由 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 四种稳定同位素组成。其中 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 由两部分组成（参见图1-1），即

现代铅 = 原始铅 + 放射性成因铅

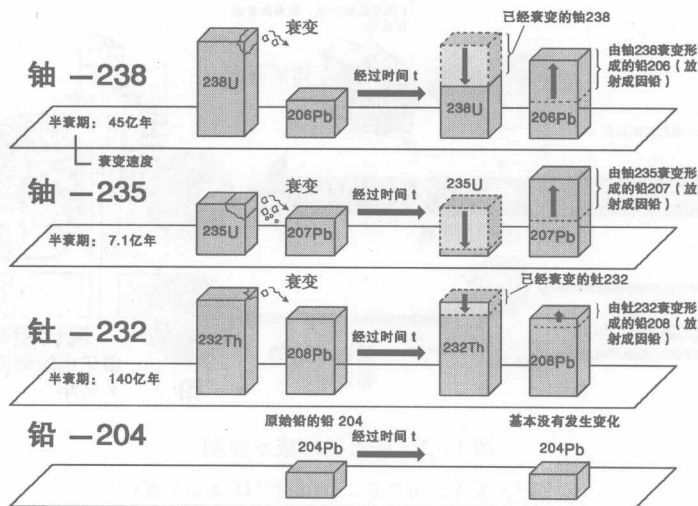


图1-1 铀、钍衰变和铅同位素演化图解

（根据平尾良光、山岸良二1998年^①14页图1改绘）

所谓“原始铅”是指在地球形成初期的铅。在地壳没有凝固时，所有铅都是混合好的，因此原始铅的同位素组成为固定值。一般取美国 Diablo 峡谷不含铀钍的铁陨石

① 平尾良光、山岸良二编：《青銅鏡・銅鐸・鉄剣を探索 - 鉛同位体比、鑄造実験、X線透過写真》，（東京）株式会社国土社，1998年。

的铅同位素组成作为原始铅的铅同位素组成^①。而“放射性成因铅”则是指从地球形成开始到金属矿石和 U (铀)、Th (钍) 分离这段时间里, 由于铀和钍衰变而增加的铅。铅的放射性成因同位素指的是²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb 三种, 它们的形成涉及一个很长的放射衰变链, 最终可以总结成为如下的公式:

$$^{238}\text{U} = ^{206}\text{Pb} + 8\alpha + 6\beta \quad (t_{1/2} = 44.68 \text{ 亿年})$$

$$^{235}\text{U} = ^{207}\text{Pb} + 7\alpha + 4\beta \quad (t_{1/2} = 7.04 \text{ 亿年})$$

$$^{232}\text{Th} = ^{208}\text{Pb} + 6\alpha + 4\beta \quad (t_{1/2} = 140.10 \text{ 亿年})$$

而在铅的四种稳定同位素中, 只有²⁰⁴Pb 是属于非放射性成因的^②。

铅矿石形成的时候, 铅和铀、钍发生分离, 放射性成因铅的积累就此停止, 由于矿床的成矿年龄不同, 所以每个矿床所积累的放射性成因的铅同位素组成也就不同, 这些矿床的铅同位素组成既可以被用来计算该矿床的成矿年代, 又可以用来指征该矿山^③ (图 1-2)。这样, 当我们知道了矿石的铅同位素组成, 就有可能找到相应的矿山。这就是铅同位素可以用来进行产源研究的基本原理。

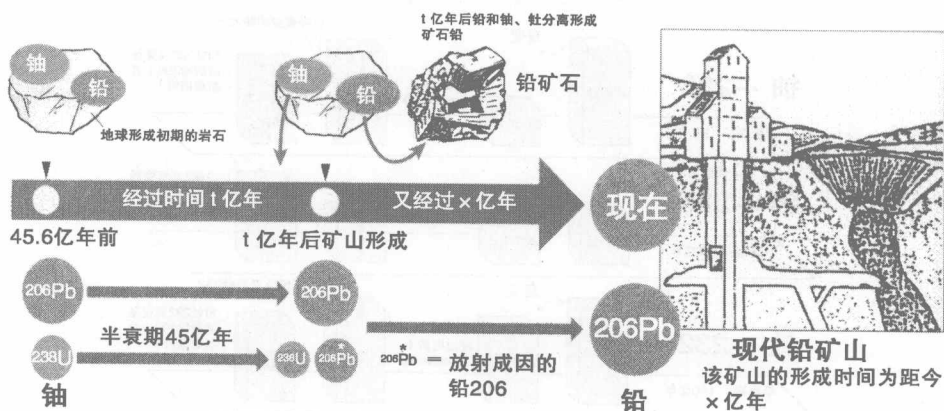


图 1-2 矿石铅形成示意图

(根据平尾良光、山岸良二 1998 年^④15 页图 2 改绘)

- ① 地质部宜昌地质矿产研究所同位素地质研究室:《铅同位素地质研究的基本问题》, 地质出版社, 1979 年。
- ② 最近发现,²⁰⁴Pb 也是一种放射性核素, 释放一个 α 离子, 形成²⁰⁰Hg, 但其半衰期相当长, 为 1.7×10^{17} 年, 远大于地球的年龄, 是²³²Th 半衰期的 10^6 倍以上。因此地球形成到现在其丰度基本未发生变化。
- ③ Gale, N. H., Zofia Stos-Gale, Lead isotope analyses applied to provenance studies, in *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, Chicago, 2000.
- ④ 平尾良光、山岸良二编:《青銅鏡・銅鐸・鉄剣を探究 - 鉛同位体比、鑄造実験、X 線透過写真》, (東京) 株式会社国土社, 1998 年。