

李强, 黄海燕, 李立新, 等. 皖北地区出土几件周代青铜器的铅同位素比值分析[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 14 - 21.
LI Qiang, HUANG Hai - yan, LI Li - xin, et al. Lead Isotope Ratio Analysis of Several Zhou Dynasty Bronzes Unearthed in Northern Anhui Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 14 - 21. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 202101290017】

皖北地区出土几件周代青铜器的铅同位素比值分析

李强¹, 黄海燕², 李立新³, 魏国锋¹
(1. 安徽大学历史学院, 安徽 合肥 230039;
2. 阜阳市博物馆, 安徽 阜阳 236000;
3. 安徽博物院, 安徽 合肥 230061)

摘要: 皖北地区地处安徽淮河以北, 是先秦时期南北文化交流的重要通道, 也是长江中下游铜矿北进中原的必经区域之一, 该地区的青铜器对于探讨长江中下游铜矿与中原青铜文化的关系至关重要。本工作采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)和激光剥蚀多接收器等离子体质谱(LA - MC - ICP - MS)对出土于皖北地区 4 件青铜器及湖北吉家院战国楚墓出土的青铜器进行成分分析和铅同位素比值分析, 并与长江中下游的皖南及湖北矿区矿石的铅同位素比值进行了对比研究, 以探讨皖北地区青铜器的合金配比及矿料来源。成分测试结果显示皖北 4 件青铜器中, 铅锡青铜 3 件、锡青铜 1 件的铜含量范围为 60. 69% ~ 76. 65%, 锡含量普遍较高, 为 9. 66% ~ 33. 24%, 铅含量为 0. 43% ~ 18. 07%, 成分波动范围较大。铅同位素比值分析结果显示样品的铅同位素比值均属于普通铅的范围, 两件锡青铜(WB - 3、JJY - 1)指示铜料来源, 其余样品反映的都是铅料来源信息。通过与不同地区的矿石进行对比, 发现西周时期皖北青铜器和湖北铜绿山矿区的数据较为接近, 战国时期皖北青铜器开始使用皖南矿区的矿料, 因此从西周至战国, 皖北地区所使用的金属资源开始从湖北铜绿山地区逐渐向皖南沿江地区转变。本研究为皖北地区周代青铜器的矿料来源及其与周边地区青铜文化的交流提供了新的科学依据。

关键词: 皖北地区; 青铜器; 铅同位素; 矿料来源; X 射线荧光光谱法; 激光剥蚀多接收器等离子体质谱法

- 要点:**
(1) 皖北青铜器科技分析鲜有涉及, 本文测定了皖北出土的青铜器成分及铅同位素比值。
(2) 采用 LA - MC - ICP - MS 测定铅同位素比值, 提高了元素分析的精密度和准确度。
(3) 皖北地区所使用的金属资源随时间有所转变, 这为皖北青铜器的矿料来源研究提供了新的科学依据。

中图分类号: O628; O657. 31; O657. 63 **文献标识码:** A

皖北地区指安徽淮河以北的区域, 战略地位突出, 北邻中原, 南接长江中下游铜矿, 是长江中游铜矿北进中原的必经区域之一。境内的颍河、涡河等几条大河的发源地均在夏商文化的中心地区, 是先秦时期连接黄河和淮河的重要通道^[1]。建国以来, 该地区陆续出土了大量商周时期的青铜器, 为探讨中原青铜文明的南下及其与长江中下游铜矿的关系等问题提供了实物资料, 具有极为重要的学术价值。

朱凤瀚先生^[2]曾对部分皖北青铜器的年代和文化属性进行相关研究; 周崇云等^[3]认为皖北地区商周铜器的特征与中原基本保持一致, 其来源或是中原商族南下携带而来或是本地仿铸而成; 冯志军^[4]根据皖北出土春秋青铜器较高的制作水平和墓葬等级制度, 认为皖北地区在春秋战国时具有重要的政治地位; 秦颖等^[5]运用微量元素示踪技术对皖北部分地区出土的青铜器的矿料来源进行了研

收稿日期: 2021 - 01 - 29; 修回日期: 2021 - 05 - 18; 接受日期: 2021 - 09 - 21
基金项目: 国家社会科学基金重大项目“安徽沿江地区矿冶遗址调查与综合研究”(17ZDA222)
第一作者: 李强, 硕士, 从事科技考古工作。E - mail: 1579042803@qq. com。
通信作者: 魏国锋, 博士, 教授, 从事科技考古工作。E - mail: weidun1975@126. com。

究,指出其青铜器所用矿料部分来自铜陵,有的来自铜绿山及其他地区;董亚巍等^[6]、胡飞等^[7-8]分别对蚌埠双墩春秋墓出土青铜器的铸造技术、合金成分进行了分析,结合青铜器残存泥芯样本的检测结果,推测其可能在当地或附近淮河流域铸造而成。以上学者对皖北青铜器的研究主要集中在类型学、纹饰、铸造技术等专题性研究,矿料来源问题虽有涉及,但缺少对皖北地区青铜器不同时期矿料来源历时性变化及与周边地区不同青铜文化的对比研究。

铅同位素分析在青铜器产地研究中已经得到广泛应用,但正如白云翔先生^[9]所言,任何一种方法都有其局限性,因此需要多种方法的综合运用和相互印证。近年来,为了更深入地研究矿料来源及区域间的金属资源流通,多位学者开展了许多重要的工作。如黎海超等^[10-14]将器物的考古学背景与科技手段结合,包括对宁乡铜器群的生产问题、西周晚期至春秋初年晋、楚间的铜料流通现象及成都平原出土青铜器的研究;罗武干等^[15-19]对汉代青铜镜及巴蜀地区出土西周铜矛等问题的研究;李瑞亮等^[20]对辽宁东大杖子墓地出土青铜器的矿料来源进行了分析,认为铅料很可能来自辽宁青城子铅锌矿。上述学者的研究表明铅同位素比值分析仍是目前追溯青铜器矿料来源最有效的方法之一,但在实际应用中需与样品的考古学背景紧密结合,分析铅同位素数据在时空上的变化。

为进一步探讨安徽江淮地区青铜器的矿料来源及其与周边青铜文化的互动关系,本工作在对样品进行类型学分析的基础上,采用 X 射线荧光光谱(XRF)及激光剥蚀多接收器等离子体质谱法(LA-MC-ICP-MS)等手段测定皖北地区出土青铜器和湖北吉家院战国楚墓出土青铜器的成分及铅同位素比值,并与长江中下游铜多金属成矿带矿石的铅同位素比值进行对比,以探讨皖北地区青铜器矿料来源的变化,相关研究结果将为该地区周代铜器的生产与利用提供有益的信息,对探讨皖北与周边地区青铜文化的交流提供新的科学依据。

1 实验部分

1.1 样品及制备

本次实验选择青铜器样品 8 件,其中皖北地区 4 件(样品编号:WB-1、WB-2、WB-3、WB-4),均来自阜阳市博物馆,分别出土于安徽阜阳、蚌埠等地;吉家院墓地青铜器 4 件(样品编号:JJY-1、JJY-2、JJY-3、JJY-4),均出土于湖北丹江口吉家

院战国楚墓。其详细情况如表 1 和图 1 所示。
所选样品经镶嵌、打磨、抛光等处理后,进行成分分析和铅同位素比值分析。



图 1 皖北地区出土青铜器样品
Fig. 1 Bronze samples unearthed in northern Anhui

表 1 皖北及吉家院青铜器的来源及基本信息

Table 1 Origin and basic information of the bronzes in northern Anhui and Jijiayuan tomb

样品编号	器物名称	考古编号	时代	样品来源
WB-1	铜壶	A:0006	战国	阜阳市博物馆
WB-2	铜剑	11.0715	战国	阜阳市博物馆
WB-3	铜鼎	11.1113	西周	阜阳市博物馆
WB-4	铁足铜鼎	A0012	战国	阜阳市博物馆
JJY-1	铜壶	M48:77	战国	吉家院 48 号墓出土
JJY-2	铜剑	M35:10	战国	吉家院 35 号墓出土
JJY-3	铜盘	M7:12	战国	吉家院 7 号墓出土
JJY-4	铜器(残)	M10:38	战国	吉家院 10 号墓出土

1.2 实验仪器及测试条件

1.2.1 样品成分分析

为测定样品的合金成分,采用安徽省文物考古研究所 Eagle-Ⅲ型能量色散 X 射线荧光光谱仪(美国 EDAX 公司)进行成分分析。仪器工作条件: X 光管管压 40kV,管流为 400μA,死时间约 30s,束斑直径 300μm。

1.2.2 铅同位素比值分析

在西北大学大陆动力学国家重点实验室采用激光剥蚀多接收器等离子体质谱仪(LA-MC-ICP-MS)进行青铜器铅同位素分析。所用质谱仪为

Nu Instrument 公司生产的 Nu Plasma II 型双聚焦多接收器等离子体质谱 (MC-ICP-MS), 激光剥蚀采用 ESI 公司生产的 New wave UP Femto 系统, 并以 15 个均以铜 (黄铜和青铜) 为主要基体的标准参考物质 (铜含量为 60% ~ 85%, Pb 含量 0.017% ~ 17.62%) 进行校正, 样品用环氧树脂包埋并抛光制靶。

LA-MC-ICP-MS 工作参数为: 分辨率 400m/m; 射频功率 1300W; 冷却气流速 13.0L/min; 辅助气流速 0.8L/min; 加速电压 6000V; 补偿气流速 1.0L/min; 激光剥蚀系统为 Resolution LR; 脉宽 20ns; 激光波长 193nm; 背景采集时间 30s; 信号采集时间 50s; 载气为氦气, 流速 0.28L/min。

2 结果与讨论

2.1 器型特征分析

皖北地区多次出土商周青铜器, 器型丰富。商代到春秋早期其风格多属于中原系统, 也开始出现一些地方特色, 但总体上尚未形成若干标志性地方器型; 至春秋中期后, 随着楚文化的逐渐渗入, 这一时期的器物大多为楚式风格^[3]。皖北的 3 件战国青铜器明显受到了楚式青铜器的影响 (图 1)。其中, 铁足铜鼎 WB-4, 其为子母口, 鼓腹, 附两耳, 铁兽足, 腹部弦纹一周, 已有的考古资料表明此类铁足铜鼎在湖北、湖南等传统的楚文化区域发现数量较多^[21]。铜壶 WB-2 器身圆口, 长颈、溜肩, 弧腹外鼓, 腹部左右对称饰两组铺首衔环, 腹自上而下饰三道弦纹, 高圈足, 与江陵雨台山、江陵望山、荆门包山及长沙楚墓 M787 等楚墓出土的铜壶形制几乎一致。而 1 件西周铜鼎 WB-3, 为直耳, 口沿外撇, 垂腹, 半圆柱足, 腹部有一周连续三角纹, 柱足根部饰变形蟬纹; 朱华东认为此鼎年代为西周早期, 其纹饰与江淮及沿江一带出土的陶范上的花纹相似, 且制作粗糙, 似乎可说明这件器物为本地铸造^[22]。

吉家院墓地青铜器 4 件, 均出土于湖北丹江口吉家院战国楚墓。吉家院墓地出土的青铜器的形制与江陵地区战国中、晚期楚墓相似, 是研究鄂西北楚文化的重要实物资料^[23]。

2.2 器物主要成分分析结果

XRF 成分分析结果如表 2 所示, 可以看出, 皖北 4 件青铜器中, 铅锡青铜 3 件、锡青铜 1 件的锡含量普遍较高, 其中有 3 件样品的锡含量超过 10%。

吉家院墓地位于丹江口水库的消落区内, 其青铜器处于含水量周期性变化的埋藏环境之中, 致使

该墓地出土的青铜器普遍腐蚀严重^[24]。所检测的 4 件铜器中, 样品 JJY-1 为锡青铜且保存较好, 其余 3 件均通体腐蚀。其中, 样品 JJY-2 的 Cu 含量仅 12.47%, 而 Pb 含量高达 62.81%; 样品 JJY-3 和 JJY-4 的 Cu 含量分别为 16.07% 和 59.51%, 而 Sn 含量分别高达 61.57% 和 24.61%, 均因腐蚀所致。

表 2 样品主要成分和合金类型

样品编号	器物名称	主要成分含量 (%)			合金类型
		Cu	Sn	Pb	
WB-1	铜壶	74.58	13.7	11.42	Cu-Sn-Pb
WB-2	铜剑	60.69	33.24	5.8	Cu-Sn-Pb
WB-3	铜鼎	76.65	21.41	0.43	Cu-Sn
WB-4	铁足铜鼎	72.03	9.66	18.07	Cu-Sn-Pb
JJY-1	铜壶	92.44	3.38	0.71	Cu-Sn
JJY-2	铜剑	12.47	0.14	62.81	Cu-Pb
JJY-3	铜盘	16.07	61.57	13.16	Cu-Sn-Pb
JJY-4	铜残器	59.51	24.61	9.49	Cu-Sn-Pb

注: 合金成分未作归一化处理。

2.3 铅同位素比值分析结果

一般认为, 纯铜 (自然铜) 器的铅同位素反映铜料来源信息, 锡器的铅同位素反映的是所用锡料的来源信息, 铅器的铅同位素指示铅料信息, 而合金器物中的铅同位素为各合金元素的加权结果。

若青铜器的铅含量高于 2%, 认为青铜器中的铅是人为添加的, 因此铅同位素反映的是铅料来源信息; 反之, 认为青铜器中的铅是铜料和锡料带入的杂质元素, 若青铜器中 Cu 含量远大于 Sn 含量, 其铅同位素分析结果应反映铜矿来源; 若青铜器中的铜料较为纯净, 则铅主要来自锡料, 此时铅同位素分析结果应指示锡矿来源^[25]。本文中所检测的 8 件器物中, 两件锡青铜 (WB-3、JJY-1) 指示铜料来源, 其余样品反映的都是铅料来源信息。

铅同位素比值测定结果列于表 3。结果表明, 样品的²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 比值的分布范围为 17.808 ~ 18.630, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 比值的分布范围为 15.582 ~ 15.696, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb 比值的分布范围为 38.328 ~ 38.931。一般而言, 高放射性成因铅的²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb < 0.8, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb > 20.0, 而普通铅的²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb > 0.8, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb < 20.0^[26], 因此, 本文所检测样品的铅同位素比值均在普通铅的分布范围内。

表 3 样品铅同位素比值数据

Table 3 Lead isotope ratio data of samples

样品编号	样品名称	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
WB-1	铜壶	0.85166	2.1092	18.431	15.695	38.877
WB-2	铜剑	0.83969	2.0893	18.630	15.655	38.931
WB-3	铜鼎	0.87009	2.1393	17.924	15.582	38.328
WB-4	铁足铜鼎	0.86359	2.1362	18.085	15.618	38.644
JJY-1	铜壶	0.86423	2.1252	18.051	15.601	38.363
JJY-2	铜剑	0.87223	2.1506	17.910	15.622	38.515
JJY-3	铜盘	0.87561	2.1576	17.808	15.594	38.424
JJY-4	铜器(残)	0.85557	2.1164	18.346	15.696	38.826

2.3.1 皖北与湖北吉家院样品铅同位素比值的对比分析

皖北青铜器样品的楚式风格明显,为进一步研究楚国疆域内不同区域间楚式青铜器的关系,将皖北地区青铜器与湖北吉家院战国楚墓出土青铜器进行对比研究,以 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 作图,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,样品可以划分为两个区域,皖北地区的 2 件铅锡青铜落在 A 区,表明其所用铅料可能来自同一矿区。吉家院青铜器及皖北的 2 件青铜器分布在 B 区,且所有数据点沿同一条斜率线分布。两件锡青铜 WB-3 和 JJY-1 均处于 B 区,表明 B 区的铅同位素比值较为复杂,指示了铜料和铅料两种金属矿料的信息,但其很可能来自同一多金属成矿带。皖北地区指示铅料来源的样品在 A、B 区域内都有分布,暗示战国时期皖北地区使用的铅料可能有多个来源。

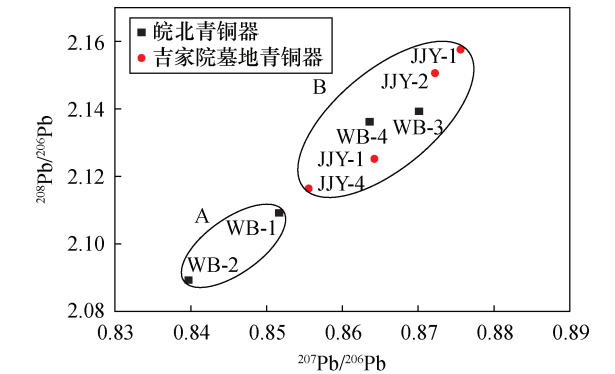


图 2 皖北和吉家院墓地青铜器铅同位素比值分布图

Fig. 2 Distribution of lead isotopic ratios of bronzes in northern Anhui and Jijiayuan cemetery

2.3.2 矿料来源分析

考古资料表明,楚国的疆域内分布有大量商周至战国时期的古铜矿遗址,这些古铜矿冶遗址沿长

江两岸分布,绵延数百公里,从而形成了一个古铜矿采冶遗址带^[27]。长江中下游地区的湖北铜绿山遗址,被认为是中国已发现的规模最大、保存最完整、采冶年代最长、冶炼水平最高、文化内涵最丰富的古铜矿冶遗址,在中国冶金史上具有极其重要的地位。安徽沿江的铜陵、南陵和庐枞地区,早在商周时期已经形成铜矿、冶铸聚落遗址和青铜器三位一体的青铜工业体系,该地区青铜文明对整个中华文明形成和发展过程中的资源、技术和生业研究提供了重要依据^[28]。皖北地区北望中原,南接皖南,是联接中原与江淮及长江以南地区战略要地,也是安徽沿江地区铜矿资源北进中原的重要通道。

为进一步探明皖北及湖北吉家院战国楚墓出土青铜器的矿料来源,因此将皖北地区样品与铜陵、南陵^[29-31]及铜绿山^[32-34]等地区的铅同位素数据进行对比研究,结果如图 3 所示。可知皖北地区的 2 件青铜器及湖北吉家院墓地出土青铜器与湖北矿区的铅同位素比值较为接近,因此其可能使用了湖北铜绿山的金属资源;而皖北地区的 2 件铅锡青铜(WB-1、WB-2)与皖南矿区的铅同位素数据契合

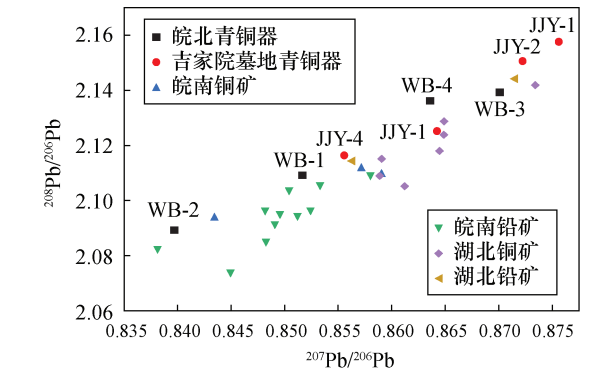


图 3 样品与各矿区铅同位素比值对比

Fig. 3 Comparison of lead isotope ratios between the samples and some mining areas

度高,其所用铅料可能来自皖南矿区。湖北吉家院墓地的锡青铜和铅锡青铜的铅同位素比值,主要集中在湖北铜绿山矿区,但样品 JJY-4 与皖南矿区和湖北矿区的铅同位素比值都较为接近,考虑到吉家院样品出土自同一墓葬群,且距离湖北铜绿山矿区更近,因此吉家院墓地出土青铜器所用矿料可能都来自湖北本地的矿区。

对皖北铅锡青铜和锡青铜而言,其所用金属资源虽均来自长江中下游成矿带,但其矿料来源相对较为复杂。西周时期,皖北的1件锡青铜样品 WB-3,其铅同位素比值数据点与湖北矿区的数据相近,其所用铜料可能来自铜绿山及其周边矿区;至战国时期,皖北的2件铅锡青铜样品落在了皖南矿区范围内,1件铅锡青铜 WB-4 与湖北铜绿山的铅同位素比值接近,这一现象表明从西周至战国,皖北地区所使用的金属资源开始从湖北铜绿山地区逐渐向皖南沿江地区转变;湖北铜绿山地区的金属资源,输入到皖北地区的时间可能早于皖南沿江地区。

3 结论

本文对皖北地区出土的周代青铜器进行了考古类型学、成分分析和铅同位素比值分析。皖北地区的战国青铜器明显受到了楚文化的影响,其造型、纹饰与同时期出土的楚式青铜器基本一致。成分分析结果表明,皖北青铜器的材质有锡青铜和铅锡青铜,吉家院墓地由于特殊的埋藏环境普遍腐蚀严重;两件锡青铜(WB-3、JJY-1)指示铜料来源,其余样品反映的都是铅料来源信息。铅同位素比值分析显示,西周时期,皖北青铜器所用铜料可能来自铜绿山及其周边矿区;至战国时期,皖北青铜器分别使用了皖南和湖北矿区两类不同的铅料,这一现象表明西周至战国时期,皖北地区所使用的金属资源开始从湖北铜绿山地区逐渐向皖南沿江地区转变;而湖北吉家院墓地出土青铜器很有可能使用了湖北本地的金属资源。

上述研究结果对探讨安徽皖北地区青铜器的合金成分、不同时期对金属资源的利用及其与周边青铜文化的互动关系等问题提供了线索,但囿于样品数量,只能对上述问题进行初步分析,深入探讨还有待于更多考古资料的发现和地质调查工作的开展。

4 参考文献

[1] 张爱冰,陆勤毅. 皖南出土商代青铜容器的年代与性质[J]. 考古,2010(6):83-92.

Zhang A B, Lu Q Y. The age and nature of bronze vessels unearthed from the Shang Dynasty in southern Anhui [J]. Archaeology, 2010(6):83-92.

[2] 朱凤瀚. 中国青铜器综论[M]. 上海:上海古籍出版社,2009:1207-1208.

Zhu F H. A summary of Chinese bronze ware [M]. Shanghai: Shanghai Ancient Books Publishing House, 2009:1207-1208.

[3] 周崇云,陆勤毅,朱华东. 皖北商周青铜器的发现与初步研究[J]. 安徽史学,2013(6):106-111,118.

Zhou C Y, Lu Q Y, Zhu H D. Finding and preliminary study on the bronzes of Shang and Zhou Periods in North Anhui [J]. Historical Research in Anhui, 2013(6):106-111,118.

[4] 冯志军. 安徽淮北市商周青铜器研究[D]. 合肥:安徽大学,2016.

Feng Z J. Study on the bronzes of Shang and Zhou Periods in the north of Huaihe River in Anhui Province [D]. Hefei: Anhui University, 2016.

[5] 秦颖,王昌燧,冯敏,等. 安徽淮北部分地区出土青铜器的铜矿来源分析[J]. 东南文化,2004(1):86-88.

Qin Y, Wang C S, Feng M, et al. The analysis on the source of copper material of bronzes unearthed the region north of Huaihe River in Anhui [J]. Southeast Culture, 2004(1):86-88.

[6] 董亚巍,阚绪杭,周群,等. 蚌埠双墩1号墓青铜器群范铸工艺的研究[J]. 文物研究,2010(17):240-252.

Dong Y W, Kan X H, Zhou Q, et al. Study on the casting process of the bronze ware group in the No. 1 tomb of Shuangdun in Bengbu [J]. Cultural Relics Research, 2010(17):240-252.

[7] 胡飞,秦颖. 蚌埠双墩春秋1号墓部分青铜器成分及金相分析[J]. 有色金属,2011,63(1):153-156.

Hu F, Qin Y. The composition and metallographic analysis of some bronzes from Tomb No. 1, Shuangdun, Bengbu in the the Spring and Autumn Period [J]. Non-Ferrous Metals, 2011, 63(1):153-156.

[8] 胡飞,秦颖,阚绪杭. 蚌埠双墩1号春秋墓出土部分青铜器产地分析[J]. 文物研究,2010(17):253-260.

Hu F, Qin Y, Kan X H. The manufacturing place of some bronze wares unearthed from the Spring and Autumn Tomb No. 1 in Shuangdun, Bengbu [J]. Cultural Relics Research, 2010(17):2010:253-260.

[9] 白云翔. 论基于风格与分布的考古遗产地推定法[J]. 考古,2016(9):77-90.

Bai Y X. On the method of predicting the origin of archaeological relics based on style and distribution [J]. Archaeology, 2016(9):77-90.

- [10] 黎海超,崔剑锋,盛伟. 湖南宁乡炭河里与望城高砂脊出土铜器的铅同位素分析及相关问题[J]. 考古, 2019(2):105–114.
- Li H C, Cui J F, Sheng W. The lead isotope analyses to the bronzes unearthed at Tanheli Site in Ningxiang and Gaoshaji Site in Wangcheng, both in Hunan Province, and relevant issues [J]. *Archaeology*, 2019 (2): 105–114.
- [11] 黎海超,崔剑锋. 试论晋、楚间的铜料流通——科技、铭文与考古遗存的综合研究[J]. 考古与文物, 2018(2):96–101.
- Li H C, Cui J F. On the circulation of copper materials between Jin and Chu—A comprehensive study of technology, inscriptions and archaeological remains[J]. *Archaeology and Cultural Relics*, 2018(2):96–101.
- [12] 黎海超,崔剑锋,周志清,等. 金沙遗址“祭祀区”出土铜器的生产问题研究[J]. 边疆考古研究, 2019(1):335–348.
- Li H C, Cui J F, Zhou Z Q, et al. Study on the production of bronze excavated from sacrifice area in Jinsha Site [J]. *Research of China's Frontier Archaeology*, 2019 (1):335–348.
- [13] Li H C, Zuo Z Q, Cui J F, et al. Copper alloy production in the Warring States Period (475—221 BCE) of the Shu State: A metallurgical study on copper alloy objects of the Baishoulou Cemetery in Chengdu, China [J/OL]. *Heritage Science*, 2020, doi. org/10. 1186/s40494 – 020 – 00412 – 0.
- [14] Li H C, Zuo Z Q, Cui J F, et al. Bronze production in the ancient Chengdu Plains: A diachronic metallurgical perspective on a separate cultural region[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2020, 43:26–36.
- [15] Luo W G, Song G D, Hu Y Q, et al. Tentative determination of a special bronze material by multiple technological test on a Xuan – Liu dagger – axe from the Xujialing Site, the Eastern Zhou Period, Henan Province, China[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2020, 46:304–312.
- [16] Chen D, Luo W G, Bai Y X. The social interaction between China and Japanese archipelago during Western Han Dynasty: Comparative study of bronze mirrors from Linzi and Yayoi Sites [J]. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2019, 11(7):3449–3457.
- [17] Chen D, Luo W G, Zeng Q S, et al. The lead ores circulation in Central China during the Early Western Han Dynasty: A case study with bronze vessels from the Gejiagou Site[J/OL]. *PLOS ONE*, 2018, doi:10. 1371/ journal. pone. 0205866.
- [18] Ma D, Luo W G, Qin Y, et al. Study on the casting cores to identify the manufacturing place of Chinese bronze vessels excavated in the Qiaojia Yuan tombs from Spring and Autumn Period [J/OL]. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2020, doi:10. 1007/s12520 – 020 – 01169 – 0.
- [19] Luo W G, Song G D, Cui B X, et al. Based on chemical and mineralogical examination of casting cores to determine the foundry area of bronze vessels from the Xiaxiangpu Site in Nanyang City, Henan Province, China [J]. *Microchemical Journal*, 2019, doi: 10. 1016/j. microc. 2019. 104133.
- [20] 李瑞亮,金正耀,陈彪,等. 铅同位素比值法研究辽宁东大杖子战国墓地出土铜器的矿料来源[J]. 岩矿测试, 2018, 37(6):618–625.
- Li R L, Jin Z Y, Chen B, et al. Lead isotope study on the source of copper material for bronze vessels in Dongdazhangzi Warring States Period Cemetery, Liaoning Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(6):618–625.
- [21] 邓新波. 洛阳战国铁足铜鼎中原与楚文化交融的见证[J]. 大众考古, 2018(4):82–83.
- Deng X B. Luoyang Warring States iron foot bronze tripod testimony of the blending of Central Plains and Chu Culture[J]. *Popular Archaeology*, 2018(4):82–83.
- [22] 朱华东. 安徽淮河流域出土商至春秋时期青铜器研究[D]. 合肥:安徽大学, 2018.
- Zhu H D. Research on the bronzes of Shang—Spring and Autumn Period unearthed in the area of Anhui Huai River[D]. Hefei: Anhui University, 2018.
- [23] 李桃元,刘志军. 湖北丹江口市吉家院墓地的清理[J]. 考古, 2000(8):55–64, 100–101.
- Li T Y, Liu Z J. Excavation of the cemetery at Jijiayuan in Danjiangkou City, Hubei[J]. *Archaeology*, 2000(8):55–64, 100–101.
- [24] 廖华军. 吉家院墓地出土青铜器的初步研究[D]. 北京:中国科学院研究生院, 2008.
- Liao H J. A preliminary study of ancient bronzes excavated from Jijiayuan Tombs[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [25] 郁永彬,陈建立,梅建军,等. 关于叶家山青铜器铅同位素比值研究的几个问题[J]. 南方文物, 2016(1):94–102.
- Yu Y B, Chen J L, Mei J J, et al. Several questions about the ratio study on lead isotope of the bronze ware in Ye Jiashan[J]. *Cultural Relics in Southern China*, 2016 (1):94–102.
- [26] 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[M]. 北京:地质出版社,

- 1979;55 – 59.
- Isotope Geology Laboratory, Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, Ministry of Geology. Basic problems of lead isotope geology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1979;55 – 59.
- [27] 文娟, 凌雪, 赵丛苍, 等. 安徽六安地区东周楚国青铜器铅同位素特征的初步研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2013, 43(6): 1016 – 1020.
- Wen J, Ling X, Zhao C C, et al. Primary analysis on lead isotope characteristics in Chu State bronzes in East—Zhou Period unearthed from Lu'an District, Anhui Province[J]. Journal of Northwest University (Natural Science Edition), 2013, 43(6): 1016 – 1020.
- [28] 郁永彬, 王开, 陈建立, 等. 皖南地区早期冶铜技术研究的新收获[J]. 考古, 2015(5): 103 – 113.
- Yu Y B, Wang K, Chen J L, et al. New achievements of early copper smelting technology research in southern Anhui[J]. Archaeology, 2015(5): 103 – 113.
- [29] 俞沧海. 安徽铜陵天马山疏金矿床物质来源探讨[J]. 黄金地质, 2000(1): 44 – 48.
- Yu C H. Study on the origin of materials of Tianmashan sulfur gold deposit in Tongling, Anhui[J]. Gold Geology, 2000(1): 44 – 48.
- [30] 杨学明, 林文通. 铜官山矿区金口岭铜金矿床围岩蚀变、成矿物理化学条件及成矿机理研究[J]. 地质科学, 1989(4): 323 – 337.
- Yang X M, Lin W T. Studies on wall – rock alteration, physical, chemical conditions, and mechanism of mineralization of Jingkouling copper – gold deposit in Tongguanshan ore field, Anhui Province [J]. Scientia Geological Sinica, 1989(4): 323 – 337.
- [31] 邵毅, 张遵忠, 吴昌志, 等. 安徽铜陵马山层控金铜硫矿床成因[J]. 地质找矿论丛, 2010, 25(4): 310 – 318, 335.
- Shao Y, Zhang Z Z, Wu C Z, et al. Genesis of the Mashan Au – Cu – S deposit, Tongling, Anhui Province [J]. Contributions to Geology and Mineral Resource Research, 2010, 25(4): 310 – 318, 335.
- [32] 王彦博. 湖北铜绿山铜铁矿床地球化学特征与矿床成因[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2012.
- Wang Y B. Geochemical characteristics and genesis of the Tonglushan Cu – Fe deposit in Hubei Province[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2012.
- [33] 彭子成, 孙卫东, 黄允兰, 等. 赣鄂皖诸地古代矿料去向的初步研究[J]. 考古, 1997(7): 53 – 61.
- Peng Z C, Sun W D, Huang Y L, et al. A preliminary study on the circulation of ancient metal mineral resources in Jiangxi, Hubei and Anhui provinces [J]. Archaeology, 1997(7): 53 – 61.
- [34] 贾宝剑, 李胜荣, 杨庆雨, 等. 湖北鸡笼山矽卡岩型金铜矿床铅同位素地球化学研究[J]. 现代地质, 2012, 26(3): 471 – 477, 488.
- Jia B J, Li S R, Yang Q Y, et al. Pb isotope geochemistry of the Jilongshan skarn – host Au – Cu deposit in Hubei Province[J]. Geoscience, 2012, 26(3): 471 – 477, 488.

Lead Isotope Ratio Analysis of Several Zhou Dynasty Bronzes Unearthed in Northern Anhui Province

LI Qiang¹, HUANG Hai – yan², LI Li – xin³, WEI Guo – feng^{1*}

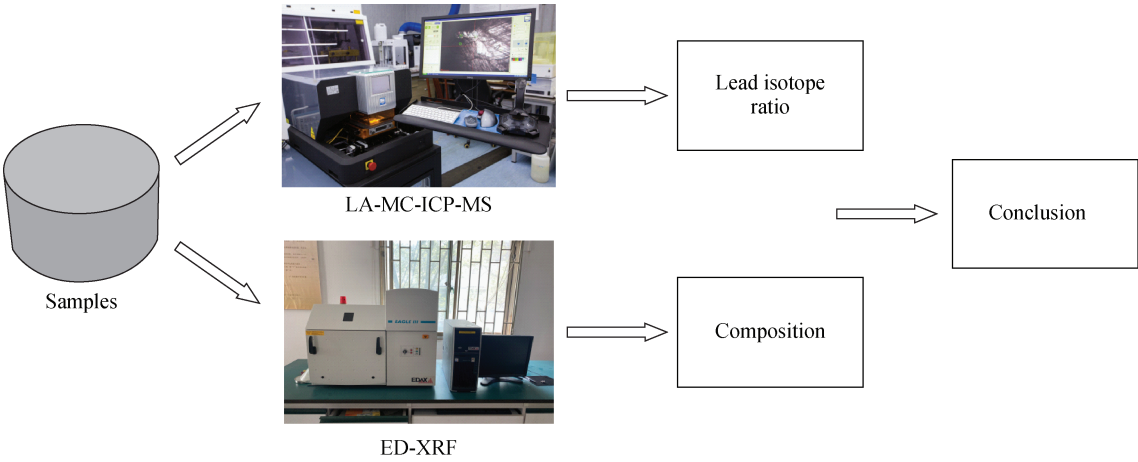
(1. Department of History, Anhui University, Hefei 230039, China;

2. Fuyang Museum, Fuyang 236000, China;

3. Anhui Museum, Hefei 230061, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The scientific and technological analysis of bronzes in northern Anhui was rarely involved. The composition and lead isotope ratios of bronzes unearthed in northern Anhui were determined.
- (2) The LA – MC – ICP – MS method was used to determine the lead isotope ratios, which improved the precision and accuracy of elemental analysis.
- (3) The metal resources used in the northern Anhui had changed over time, which provided a new scientific basis for the study of mineral sources of bronzes in the northern Anhui Province.



ABSTRACT

BACKGROUND: The northern Anhui region is located north of the Huaihe River in Anhui. It was an important channel for cultural exchanges between the north and the south during the pre – Qin Period. It was also a necessary area for transporting copper resource on the Yangtze River to the Central Plains. Bronzes in this area are very important for exploring the relationship between copper mines in the Middle – Lower Yangtze River and the bronze culture of the Central Plains.

OBJECTIVES: In order to understand the diachronic changes of mineral resources in different periods in northern Anhui and the interaction with the surrounding bronze culture.

METHODS: Laser ablation multiple – collector plasma – mass spectrometry (LA – MC – ICP – MS) and X – ray fluorescence spectrometry (XRF) were used to analyze the composition and the lead isotope ratios of 4 bronzes unearthed in northern Anhui and 4 bronzes unearthed from the Warring States Chu Tomb in Jijiayuan, Hubei Province.

RESULTS: Results showed that among the 4 bronzes in northern Anhui, there were 3 lead – tin bronzes and 1 tin bronze. The copper content ranged from 60.69% to 76.65%. The tin content was generally higher, 9.66% to 33.24%, and the lead content was 0.43% to 18.07%. The composition had a large variation. The lead isotope analysis results showed that the lead isotope ratios of the samples were within the range of common lead. Two tin bronzes (WB – 3, JJY – 1) indicated the source of copper materials, and the rest of the samples reflected the source information of lead materials. Comparing the ores in different region, it was found that the data of the bronzes in the northern Anhui during the Western Zhou Period and the Tonglushan mining area in Hubei were relatively close. During the Warring States Period, the bronzes in the northern Anhui began to use minerals from the southern Anhui mining area. Therefore, from the Western Zhou Period to the Warring States Period, the metal resources used in the northern Anhui area began to gradually change from the Tonglushan area in Hubei to the area along the Yangtze River in southern Anhui.

CONCLUSIONS: This research provides a new scientific basis for the source of minerals used in bronzes in the Zhou Dynasty in the region, and the exchange of bronze culture between northern Anhui and the surrounding areas.

KEY WORDS: northern Anhui; bronze; lead isotope; ore mineral provenance; X – ray fluorescence spectrometry; laser ablation multiple – collector inductively coupled plasma – mass spectrometry