

Pb 同位素在古金属制品溯源研究中的应用 ——原理、方法和实例

程文斌^{1,2}, 郎兴海^{1,2}, 欧阳辉^{2,3}, 彭义伟^{1,2}, 陈翠华^{1,2}, 谢富伟^{1,2},
苟冰璐¹, 李梦林¹, 王 勇¹, 彭 强⁴, 杨 超¹

1. 成都理工大学 地球与行星科学学院, 成都 610059;

2. 成都理工大学 科技考古研究中心, 成都 610059;

3. 成都理工大学 沉积地质研究院, 成都 610059;

4. 四川西冶新材料股份有限公司, 成都 611700

[摘要] 追溯古金属制品的矿石来源,探索古代不同文明之间金属流通与文化交流,一直以来都是备受国内外考古学界关注的研究热点。在众多古金属溯源研究方法中,Pb 同位素因基础理论和实验方法成熟较早,目前应用最广。本文综述了 Pb 同位素在古代金属制品溯源研究中应用的原理、方法与重要实例,并简要分析了局限性,展望了应用前景:(1)理论上,Pb 同位素能够对不同矿床进行一定程度的区分,且在冶金过程中不会发生显著的分馏,满足古金属制品溯源研究的大部分前提。(2)Pb 同位素溯源的方法包括简单对比法、特征参数法和等时线法。其中,简单对比法和特征参数法主要适用于古金属制品中 Cu,Pb,Ag 等金属的矿石来源;而等时线法主要用于示踪锡锭以及低铅富锡青铜器中 Sn 的矿石来源。(3)Pb 同位素溯源研究的局限性包括重叠效应和混合效应。将 Pb 同位素与 Cu,Sn,Ag 等非传统同位素以及微量元素相结合,采用合理的数理统计方法开展综合溯源研究,是解决重合效应的重要途径和研究方向。跳出将金属制品与地质来源(矿床)进行匹配的固有研究范式,以重现古代文明间金属流通与文化交流路径为目标,开发类似于“牛津研究体系”的解决方案,是解决混合效应的重要途径和研究方向。

[关键词] Pb 同位素;古金属制品;溯源研究

[分类号] P597

[文献标志码] A

收稿日期:2023-11-16;改回日期:2024-01-02。 责任编辑:魏 巍。

基金项目:成都理工大学三星堆多学科综合研究项目、中国科技部“十四五”国家重点研发计划(2022YFC2905002-4);国家自然科学基金委员会重点项目(42230311)。

第一作者:程文斌(1982—),男,博士,副教授,研究方向:矿床学、矿床学地球化学,E-mail:haitianyu@126.com。

通信作者:郎兴海(1982—),男,博士,教授,研究方向:矿床学、矿产普查与勘探,E-mail:langxinghai@126.com。

引用格式:程文斌,郎兴海,欧阳辉,等,2025. Pb 同位素在古金属制品溯源研究中的应用——原理、方法和实例[J]. 成都理工大学学报(自然科学版),52(1):1-17.

Cheng W B,Lang X H,Ouyang H,et al., 2025. Application of Pb isotope in tracing ancient metal products: Theory,method,and practice[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition),52(1):1-17.

Application of Pb isotopes in tracing ancient metal products: Theory, method, and practice

CHENG Wenbin^{1,2}, LANG Xinghai^{1,2}, OUYANG Hui^{2,3}, PENG Yiwei^{1,2}, CHEN Cuihua^{1,2},
XIE Fuwei^{1,2}, GOU Binglu¹, LI Menglin¹, WANG Yong¹, PENG Qiang⁴, YANG Chao¹

1. College of Earth and Planetary Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. Center for Scientific and Technological Archaeology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

3. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

4. Sichuan Xiye New Material Limited by Share Ltd., Chengdu 611700, China

Abstract: Tracing the mineral sources of ancient metal products helps to explore metal circulation and cultural exchange between ancient civilizations in different regions of the same era. This has always been a research hotspot that has attracted much attention from the archaeological community at home and abroad. Among the numerous methods for tracing ancient metals, Pb isotopes are currently the most widely used due to their early maturity in basic theory and experimental methods. This article summarizes the principles and methods, and provides important examples of the application of Pb isotopes, in research related to tracing ancient metal products. Furthermore, current limitations are briefly analyzed and future application prospects are listed. Theoretically, different deposits can be distinguished based on their Pb isotopic composition. During the metallurgical process, Pb isotopes in bronze vessels do not undergo significant fractionation, which meets most of the prerequisites for tracing ancient metal products. The Pb isotope methods for tracing the sources of ores in ancient metal products include the simple comparison, characteristic parameter, and isochronous methods. The simple comparison method and characteristic parameter method are mainly applicable to the sources of Cu-, Pb-, and Ag-bearing ores in ancient metal products. By contrast, the isochronous method is mainly used to trace the source of Sn in tin ingots and lead-poor and tin-rich bronze vessels. The limitations of Pb isotope tracing research mainly lie in the effects of overlap and mixing. It is proposed that comprehensive traceability research should be carried out using reasonable mathematical statistical methods that combine data of Pb isotopes, nontraditional isotopes (e. g. , Cu, Sn, and Ag isotopes), and trace elements. It is better to break away from the research paradigm of matching metal products with geological sources (mineral deposits), and instead, aim to reproduce the path of metal circulation and cultural exchange between ancient civilizations and develop solutions similar to the “Oxford Research System”. The methods mentioned in this work provide important approaches and research directions to address the mixing effect.

Key words: Pb isotopes; ancient metal products; tracing research

金属制品的发明与使用在人类文明起源与发展历程中有着重要作用。追溯古金属制品的矿石来源与类型,将有助于探索不同地域文明冶炼技术的起源与发展、不同文明之间的金属流通和文化交流(Friedman et al., 1966; Rapp et al., 1980, 2000; Jin et al., 2017; Pollard et al., 2017; Liu et al., 2019; Stephens et al., 2021),为此,一直以来备受国内外考古学界的关注。

古金属制品为 Cu, Sn, Pb, Ag 等矿石经冶炼

而成,在冶炼过程中(至少是在特定的古代工艺流程中),Pb, Cu, Sn, Ag 等同位素具有基本保持不变的特点(Cui and Wu, 2011; Desaulty et al., 2011; Berger et al., 2018, 2019a; Klein and Rose, 2020; 程文斌等, 2024),因此,可通过对比金属制品与矿石的同位素组成,来示踪古金属制品的矿石来源与类型(Gale and Stos-Gale, 1982; 金正耀, 2008; Klein et al., 2010; Desaulty et al., 2011; Powell et al., 2022)。采用同位素开

展古金属制品溯源研究,需满足 3 个前提:(1)来源假设。不同地质来源(矿床)的矿石能够根据其同位素组成相互区分,对基于参照组的研究(将未知矿石来源的金属制品与已知矿石来源的金属制品进行对比研究),该假设仍然成立。(2)冶炼过程不发生显著的同位素分馏。(3)实验室提纯与测试分析不会引起显著的同位素分馏。需要注意的是,任何基于同位素研究的来源推断,都必须以历史资料和规律为前提,即通过历史资料和规律分析,形成有关来源的预判,再根据同位素分析,对预判进行进一步验证(深化),且验证结果应与其他考古证据相一致(Stephens et al., 2021)。

在众多同位素示踪方法中,Pb 同位素因基础理论和实验方法成熟较早,在 20 世纪 60 年代就由美国学者 Brill 等人引入至考古学研究中,他们通过测定古代玻璃、颜料、青铜器等样品的 Pb 同位素组成,探讨了其与矿产地之间的关系,为古金属制品溯源研究奠定了基础(Brill and Wampler, 1967)。中国学者金正耀先生于 1984 年发表了第一篇 Pb 同位素青铜器溯源的研究论文,开启了中国 Pb 同位素考古研究的序幕(金正耀, 2008)。目前,Pb 同位素作为一种成熟且易实现的方法,广泛应用于古代铜器、青铜器、银器/币、锡铎等金属制品的溯源研究中(Gale and Stos-Gale, 2000; Desautly et al., 2011; Molofsky et al., 2014; Chen et al., 2019; Zhangsun et al., 2021; Eshel et al., 2022)。

本文综述了 Pb 同位素示踪古金属制品矿石来源的理论、方法和重要实例,简要分析了其局限性并展望了应用前景,为研究古金属制品的矿石来源,探索不同文明之间金属流通与文化交流提供重要参考。

1 Pb 同位素溯源基本原理

1.1 Pb 同位素与测试方法

Pb 是自然界中常见的元素之一,具亲硫性,价态通常以 Pb^{2+} 为主,主要以硫化物的形式存在。Pb 已知有 ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 共 4 种同位素,其中,仅 ^{204}Pb 是天然稳定同位素,它保持着地球形成之初的丰度,不随时间改变,而 ^{206}Pb , ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 则分别是由 ^{238}U , ^{235}U 和 ^{232}Th 经放射性衰变所产生,其丰度随时间的演化而逐步增长。在地球化学研究中,采

用 $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ 和 $^{208}Pb/^{204}Pb$ 比值来表示地质体中的 Pb 同位素组成。

目前,Pb 同位素比值的分析方法包括溶样分析法和微区原位分析法。前者采用化学溶解样品粉末,通过离子交换树脂纯化分离 Pb,最后利用 TIMS 或 MC-ICP-MS 分析 Pb 同位素比值,测试精度优于 0.01%,用于岩石、单矿物、古金属等样品的整体分析(Woodhead et al., 1995; Elburg et al., 2005; 刘希军等, 2013)。后者将激光剥蚀系统(LA)与 MC-ICP-MS 技术连用,对矿物、古金属等进行微区原位分析,其测试精度受样品 Pb 含量制约,通常样品 Pb 含量在 10 $\mu g/g$ 左右,测试精度可达 0.05%;Pb 含量在 2 $\mu g/g$ 左右,测试精度优于 0.3%(Chen et al., 2014; 熊潇等, 2016; 段吉林, 2018; 张文等, 2018)。

1.2 Pb 同位素演化

Pb 是典型的重元素,各同位素之间的质量差相对较小,任何物理化学条件引起的 Pb 同位素分馏均可忽略不计,因此,放射性 U 和 Th 的衰变是引起 Pb 同位素组成变化的主要原因(Faure and Mensing, 2005; Dickin, 2018)。

从地球演化的角度来看,假设地球形成时 U, Th 和 Pb 分布均匀,其后 U/Pb, Th/Pb 比值才有了各源区/区域性差异;自地球形成以来,Pb 同位素一直在正常 U/Pb, Th/Pb 比值的封闭体系中演化,因 U, Th 衰变而不断积累放射成因 ^{206}Pb , ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 。根据 U-Th-Pb 同位素年代学公式(Faure and Mensing, 2005),地球各源区任意时刻 t 的 $(^{206}Pb/^{204}Pb)_t$, $(^{207}Pb/^{204}Pb)_t$ 和 $(^{208}Pb/^{204}Pb)_t$ 比值可用 H-H 单阶段演化模式来计算(公式 1~3)(Holmes, 1946, 1947):

$$(^{206}Pb/^{204}Pb)_t = (^{206}Pb/^{204}Pb)_T + \mu(e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 t}) \quad (1)$$

$$(^{207}Pb/^{204}Pb)_t = (^{207}Pb/^{204}Pb)_T + \frac{\mu}{137.88}(e^{\lambda_5 T} - e^{\lambda_5 t}) \quad (2)$$

$$(^{208}Pb/^{204}Pb)_t = (^{208}Pb/^{204}Pb)_T + \mu\kappa(e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_2 t}) \quad (3)$$

式中: $(^{208}Pb/^{204}Pb)_T$, $(^{207}Pb/^{204}Pb)_T$ 和 $(^{206}Pb/^{204}Pb)_T$ 为地球形成最初时刻存在的 Pb 同位素比值(即原始铅),以美国亚利桑那州 Canyon Diablo 铁陨石中陨硫铁的 Pb 同位素组成来

代表,其值分别为 9.307, 10.294 和 29.476; μ 和 κ 分别代表源区的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 比值; λ_8, λ_5 和 λ_2 分别为 ^{238}U , ^{235}U 和 ^{232}Th 的衰变常数; $T=4.55\text{ Ga}$ (地球形成年龄)。理论上,任一不含 U, Th 的含 Pb 矿物,可通过测试该矿物的 Pb 同位素比值(即普通铅,详见 2.3.1),应用公式 1~3 计算出该矿物从上述体系中结晶分离的年龄 t (即 H-H 模式年龄)和 μ, κ 等参数。

然而,地球是复杂的多阶段演化体系,由 H-H 模式计算出的模式年龄和参数往往与地质事实有较大差异。为改进 H-H 演化模式, [Stacey and Kramers\(1975\)](#) 提出了铅的两阶段演化模式(即 S-K 模式)。该模式将 4.57 Ga(T , 地球形成年龄,与 H-H 模式略有不同)至 3.7 Ga(T_1 , 地壳形成年龄)称为地幔阶段,其 $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_T$, $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_T$ 和 $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_T$ 与 H-H 模式年龄的取值一致; 3.7 Ga 地壳形成之后,演化进入地壳阶段(第二阶段)(公式 4~6)。

$$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{t_2} = (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_T + \mu_0(e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 T_1}) + \mu_1(e^{\lambda_8 T_1} - e^{\lambda_8 t_2}) \quad (4)$$

$$(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{t_2} = (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_T + \frac{\mu_1}{137.88} (e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 T_1}) + \frac{\mu_2}{137.88} (e^{\lambda_8 T_1} - e^{\lambda_8 t_2}) \quad (5)$$

$$(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{t_2} = (^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_T + \mu_0 \kappa_0 (e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 T_1}) + \mu_1 \kappa_1 (e^{\lambda_8 T_1} - e^{\lambda_8 t_2}) \quad (6)$$

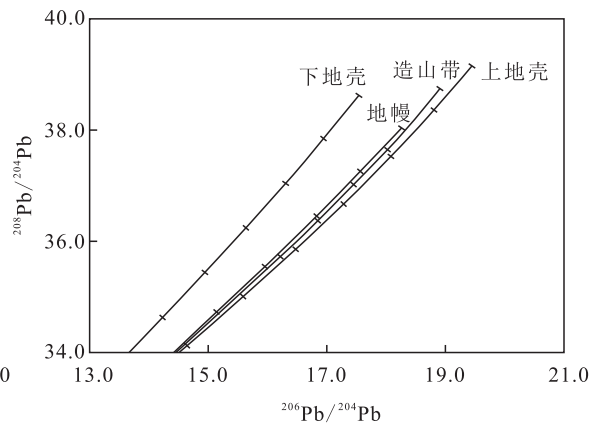
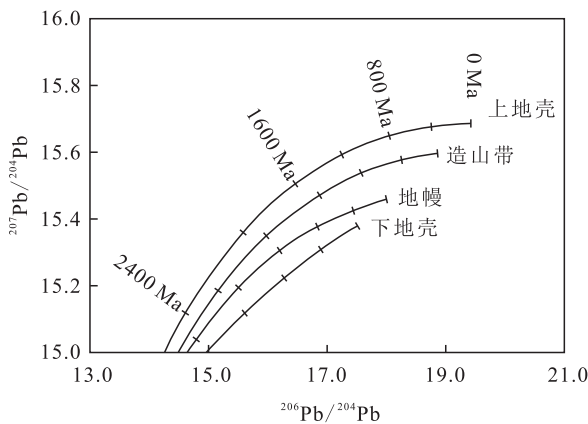


图 1 Pb 同位素演化曲线(据 [Doe and Zartman, 1979](#))

Fig. 1 Lead isotope evolution curves

对于大多喷流-沉积型(SEDEX 型)Pb-Zn 矿床, Pb, Zn 等成矿金属元素主要来自地壳岩

式中: μ_0 和 κ_0 为地幔阶段($T \rightarrow T_1$)的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 比值; μ_1 和 κ_1 为地壳阶段($T_1 \rightarrow t_2$)的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 比值。对于不含 U, Th 的含 Pb 矿物, 同样可由公式 4~6 计算该矿物的 S-K 模式年龄和相应 μ, κ 等参数。

[Doe and Zartman\(1979\)](#), [Zartman and Doe\(1981\)](#), [Zartman and Haines\(1988\)](#) 在大量收集前人数据的基础上, 根据壳幔过程中 U, Th, Pb 的分配机理, 定义了上地壳、下地壳和上地幔 3 个储库, 并模拟出了 3 个储库和造山带的平均 Pb 同位素增长曲线(图 1), 构建了“Pb 构造模式”来解释地球 Pb 同位素演化。目前, “Pb 构造模式”已广泛用于示踪成岩、成矿物质来源, 同时也为 Pb 同位素示踪铜器/青铜器矿料溯源奠定了地质理论基础。

1.3 矿床中的 Pb 同位素组成

1.3.1 普通铅

矿床中的 Pb 大多为“普通铅”, 这里的“普通铅”是指在各种环境中结晶出的不含 U, Th 的矿物(如方铅矿、闪锌矿、黄铜矿等)中的铅。由于不含 U, Th, “普通铅”Pb 同位素组成主要受源区控制, 不受形成后地球化学环境的影响, 可用于反推源区的 U-Th-Pb 体系特征, 获得成矿物质来源信息([Faure and Mensing, 2005](#); [Dickin, 2018](#))。一般而言, 不同类型的矿床以及不同成矿带同一类型的矿床, 因成矿物质来源与形成时代存在不同, 其 Pb 同位素组成会有所不同。

石, 因此, Pb 同位素组成通常高于全球造山带 Pb 生长曲线([Leach et al., 2005](#); 图 2-A)。在

单个 SEDEX 型矿床中,因 Pb,Zn 来源单一,且 Pb 同位素在成矿前的热液系统中就已达均一,Pb 同位素组成变化较小(图 2-B);同一矿集区不同矿床之间 Pb 同位素的差异由盆地尺度内金属源岩组合的差异所引起。与之类似,密西西比河谷型(MVT 型)Pb-Zn 矿床成矿物质主

要萃取自深部地壳富含放射性成因铅的岩石(尤其是基底岩石),其 Pb 同位素组成以高 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值为特点(Leach et al., 2005; 图 2-C);不同矿床之间因源区的差异,Pb 同位素亦存在一定不同(图 2-D)。

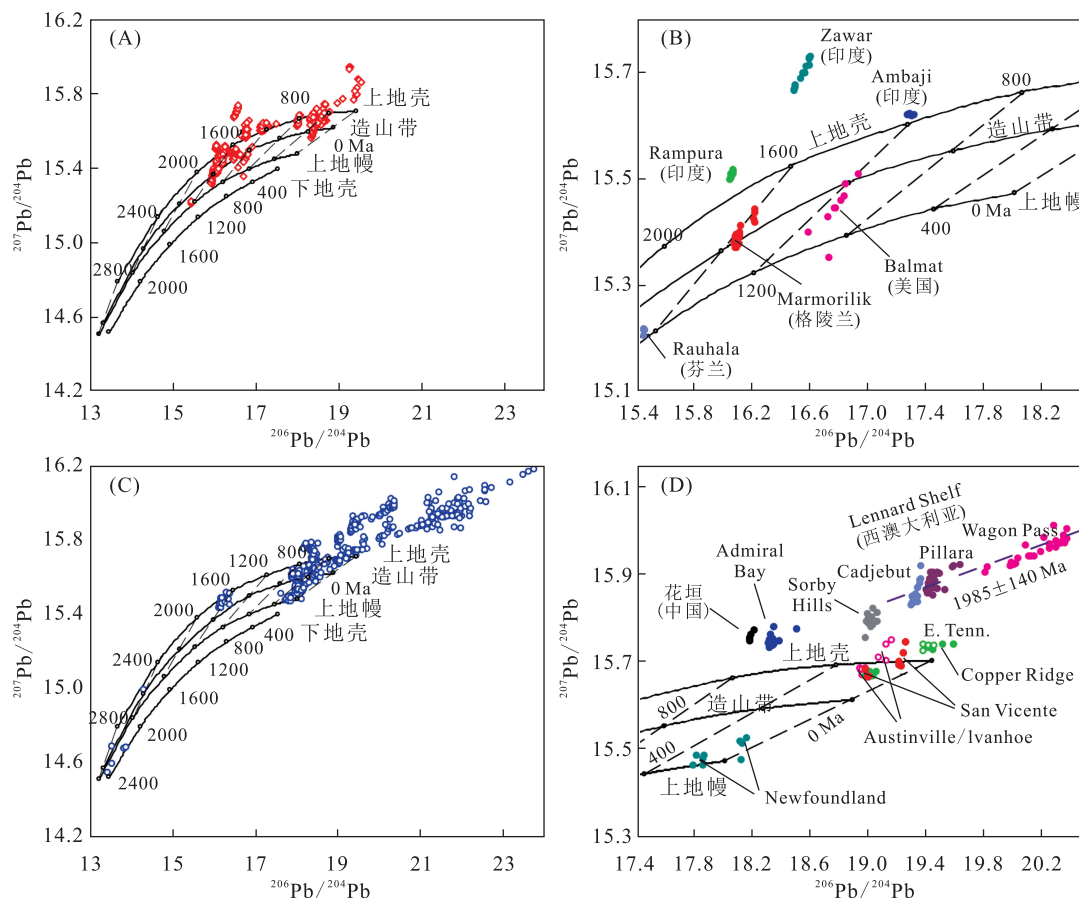


图 2 MVT 型和 SEDEX 型矿床的 Pb 同位素组成(据 Leach et al., 2005)

Fig. 2 Pb isotope plots for MVT and SEDEX deposits

(A)SEDEX 型 Pb-Zn 矿床的 Pb 同位素组成;(B)印度、美国 and 格陵兰部分元古代 SEDEX 型 Pb-Zn 矿床的 Pb 同位素组成;(C)MVT 型 Pb-Zn 矿床的 Pb 同位素组成;(D)中国、澳大利亚、美国、秘鲁和加拿大部分 MVT 型 Pb-Zn 矿床的 Pb 同位素组成

火山成因块状硫化物型(VMS 型)矿床,成矿物质和 Pb 主要源自火山岩(部分可能源自海底沉积物或自结晶基底)(Franklin et al., 1981, 2005)。通常同一矿集区的不同矿床,因源区的 Pb 同位素组成较为均一,其 Pb 同位素组成变化范围较小;而不同矿集区、不同时代的矿床,受容矿火山岩的源区、结晶基底的 Pb 同位素组成及其演化等因素的影响,其 Pb 同位素组成存在差异(图 3)。在时代上,前寒武纪(尤其是太古代)的 Cu-Zn 矿床,成矿物质主要来自幔源火山岩,其 Pb 同位素多接近于地幔演化线;而部分显生

宙以来的 Zn-Pb-Cu 矿床,成矿物质主要来自 U 和 Th 富集的大陆地壳、长英质火山岩或沉积岩,其 Pb 同位素接近或高于造山带演化曲线(Franklin et al., 1981, 2005; Hannington, 2014)。

对于同一成矿带不同类型的矿床或类型相同但矿种不同的矿床,由于成矿物质来源不同,其 Pb 同位素组成亦存在较大差异,以冈底斯成矿带东段为例(图 4),成矿带最南端形成于俯冲阶段的斑岩型 Cu-Au 矿床,成矿物质来自于俯冲过程中的交代地幔楔,Pb 同位素组成具幔源特征;北部形成于主碰撞汇聚阶段的矽卡岩型 Pb-Zn-Ag

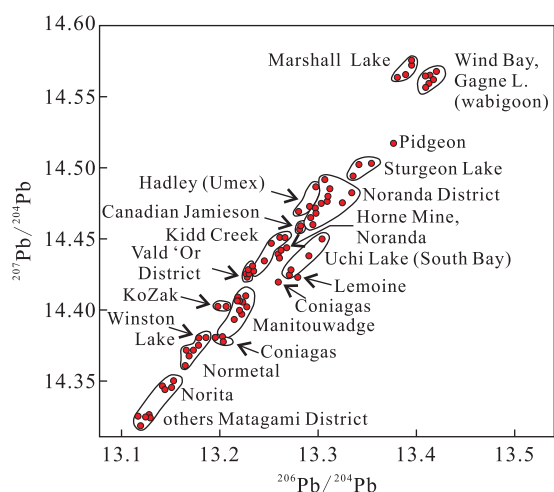


图 3 北美各 VMS 矿集区的 Pb 同位素组成
(据 Thorpe, 1999)

Fig. 3 Pb isotopic composition of various VMS districts in North America

多金属矿床,成矿物质主要来自基底片麻岩,Pb 同位素组成与念青唐古拉群基底片麻岩相近;而中部形成于碰撞后伸展阶段的斑岩型 Cu-Mo 矿床,成矿物质来源于俯冲阶段楔形地幔部分熔融并底侵到地壳底部与地壳发生物质交换后所形成的新生下地壳,明显具造山带 Pb 同位素的组成特点(程文斌等,2010;程文斌,2011)。

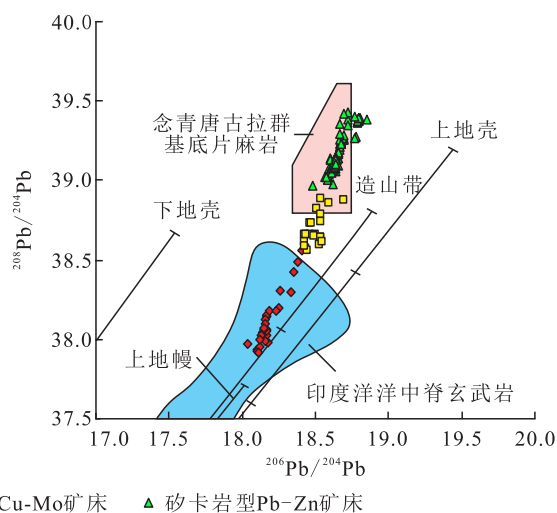
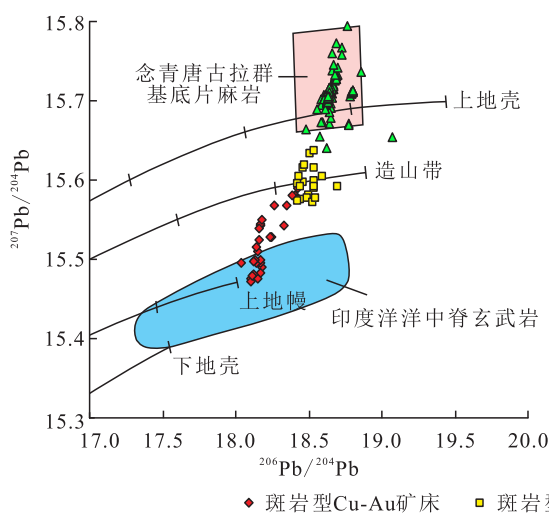


图 4 西藏冈底斯成矿带东段斑岩型 Cu-Au 和 Cu-Mo 矿床及矽卡岩型 Pb-Zn 矿床的矿石 Pb 同位素组成

Fig. 4 Pb isotopic compositions of porphyry Cu-Au and Cu-Mo deposits and skarn Pb-Zn deposits in the eastern Gangdise metallogenic belt, Tibet

数据来源:斑岩型 Cu-Au 矿床(雄村)据丁枫等,2006;黄勇等,2011;郎兴海,2012;斑岩 Cu-Mo 矿床,驱龙、南木、冲江、拉抗饿和厅官)据曲晓明等,2002;孟祥金等,2006;Qu et al., 2007;矽卡岩型 Pb-Zn 矿床(蒙亚啊、龙马拉、亚贵拉、洞中拉、拉屋和纳如松多)据程顺波,2008;程顺波等,2008;张哨波等,2009;程文斌等,2010;高一鸣,2010;杨勇等,2010;费光春,2010;程文斌,2011;刘婷婷等,2011;闫国强等,2011;付强等,2012;费凡,2014;Cheng et al., 2024

1.3.2 放射性成因铅

矿床中的“放射性成因铅”是指矿床中富含 U, Th 的矿物(如沥青铀矿、锆石等)形成后, U, Th 经放射性衰变所产生的 ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb 异常累积。对富含 U, Th 的矿物, 其 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值, 包含了矿物结晶时(t 时刻)继承源区的 $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$, $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$ 和 $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$ (即普通铅, 也称初始值), 以及矿物形成至今($t \rightarrow 0$)进入矿物的 U, Th 经放射性衰变所产生放射性成因铅的累加, 可用公式 7~9 来表达(Dickin, 2018):

$$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 + ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}(e^{\lambda_8 t} - 1) \quad (7)$$

$$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 + ^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}(e^{\lambda_5 t} - 1) \quad (8)$$

$$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 + ^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}(e^{\lambda_{22} t} - 1) \quad (9)$$

式中: $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$ 为含 U, Th 矿物中的同位素比值。

由于源区和成矿时代的差异, 不同矿床中含 U, Th 矿物的 Pb 同位素组成亦大多存在差异, 能在一定程度上相互区分。

上述分析表明,Pb 同位素的实验分析手段成熟,理论上,不同矿床能够根据 Pb 同位素组成进行一定程度的区分,基于过去 60 年研究所构建的全球矿床 Pb 同位素数据库亦进一步论证了这一点(Artioli et al., 2016; Hsu and Sabatini, 2019; Killick et al., 2020; de Madinabeitia et al., 2021; Tomczyk, 2022; Klein et al., 2022),因此, Pb 同位素能够部分满足来源假设,至少能够通过统计分析,确定矿石的潜在来源(Gale and Stos-Gale, 2000)。

1.4 冶金过程中的 Pb 同位素分馏

Pb 是典型的重元素,且各稳定同位素之间的相对质量差很小,因此,在古代冶金过程中的分馏可以忽略不计(Gale and Stos-Gale, 1982)。虽然有学者曾对此提出过质疑,如 Budd et al. (1995)认为青铜在熔融过程中铅和氧化铅非平衡蒸发所引起分馏效应,会导致 Pb 同位素比值显著变化;秦颖等(2004)通过范铸实验也认为在青铜器的冶炼过程中可能存在 Pb 同位素的分馏。但这些质疑很快就被更加严密的实验所否定(Bargeman et al., 1999; Gale and Stos-Gale, 2000; Cui and Wu, 2011),Budd 本人也通过再次检验实验,于 1999 年撤回了自己的质疑(McGill et al., 1999)。因此,“在古代冶金过程中,Pb 同位素的分馏效应完全可以忽略不计”目前已为学术界广泛认可。

2 溯源方法与实例

目前,Pb 同位素广泛应用于古代铜器、青铜

器、铜币、银币、锡锭等各类金属制品的溯源研究中。常见的溯源方法包括简单对比法(Gale and Stos-Gale, 1982; 金正耀等, 1994, 1995)、特征参数法(Desaulty et al., 2011; Albarède et al., 2012; Desaulty and Albarède, 2013)和等时线法(Molofsky et al., 2014; Berger et al., 2019b)。

2.1 简单对比法

简单对比法是在构建矿源 Pb 同位素地理分区的基础上,通过测定古金属制品的 Pb 同位素比值,并与潜在矿源进行简单作图对比,分析最可能的矿石来源。该方法提出最早,也最为常见。

为查明古地中海和近东地区青铜时代青铜制品的 Cu 源,探索当时的矿料贸易与文明交流,Gale and Stos-Gale(1981, 1982)在测定爱琴海区域各矿山的 Pb 同位素比值、确定 Pb 同位素地理分区的基础上(图 5),对 Cyclades 群岛 4 个遗址(Paros, Amorgos, Naxos, Thera)和 Crete 岛 6 个遗址(Dictaeon Cave, Knossos, Selakonons, Siteia, Milatos, Palaikastro)青铜时代晚期[基克拉泽斯文化早期(early Cycladic)至米洛斯文化晚期(late Minoan)]的 41 件低铅青铜制品开展了 Pb 同位素分析。通过矿石与青铜器的 Pb 同位素简单对比,发现来自 Cyclades 群岛的 19 件铜/青铜制品样品中有 8 件落入了 Laurion 地区,来自 Crete 岛的样品亦有接近一半落入了 Laurion 地区(图 5),该作者由此认为在青铜时代晚期,希腊 Laurion 地区很可能是比 Cyprus 更重要的铜矿石源区。

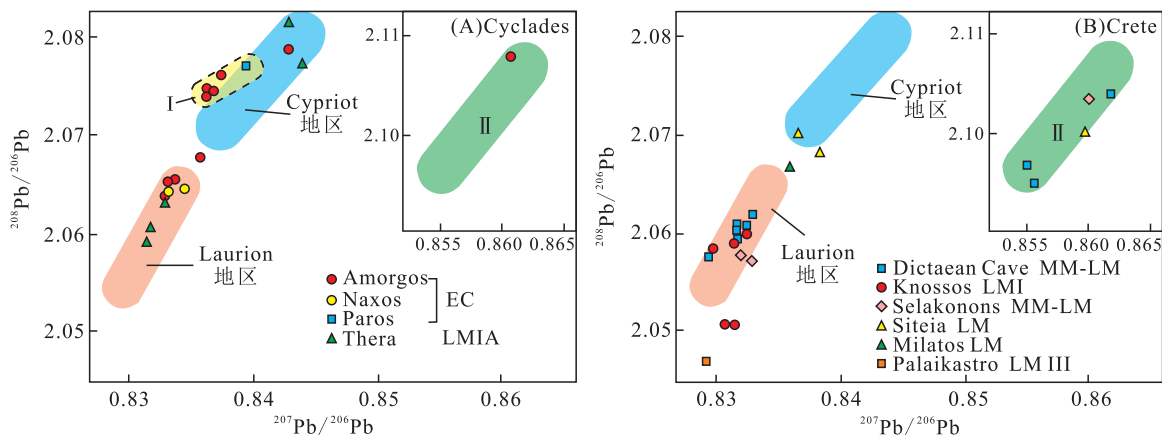


图 5 青铜时代 Cyclades 和 Crete 铜器/青铜器 Pb 同位素组成(修改自 Gale and Stos-Gale, 1981, 1982)

Fig. 5 Lead isotope analysis of Bronze Age copper or bronze artifacts from the Cyclades and Crete

I 和 II 为未定义矿石来源的青铜器分组;EC-基克拉泽斯文化早期;MM-米洛斯文化中期;LM-米洛斯文化晚期

1984 年,金正耀采用了与 Gale and Stos-Gale(1982)类似的研究方案,在系统收集中国 110 处矿山 Pb 同位素资料、确立矿床 Pb 同位素地理分区的基础上(图 6),对商代殷墟妇好墓出土的 12 件青铜器开展了 Pb 同位素溯源研究,发表了中国第一篇青铜器 Pb 同位素溯源研究的论文,首次发现了商代青铜器中的“高放射性成因 Pb”(又称异常铅,即青铜器中 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 20$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 40$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 介于 0.70 ~ 0.78);并通过矿石与青铜器的 Pb 同位素对比,认为这种含“高放射性成因 Pb”的矿石很可能来自云南(图 6)(金正耀,2008)。之后,随着河南郑州、四川三星堆、江西新干大洋洲等遗址/地区青铜器中“高放射性成因 Pb”的发现,金正耀研究团队结合历史文献记录,将这种含高放射性成因 Pb 的矿石来源扩展到了中国西南,形成了“西南来源假说”,构建了商代华夏各文明之间的矿料贸易与文化交流路径(金正耀,1990,2004,2008;金正耀等,1994,1995,2004;田建花等,2012;田建花,2013;Jin et al.,2017)。最近,程文斌等(2023)系统收集了商代 8 个遗址 700 件青铜器 Pb 同位素数据,并与中国 606 个矿床 4 025 件矿石硫化物 Pb 同位素数据进行了对比分析,进一步论证了商代含“高放射性成因 Pb”的矿料“西南来源假说”的合理性,并提出了古蜀三星堆很可能是商代含“高放射性成因 Pb”的铅料及部分铜料贸易的大型中转地。

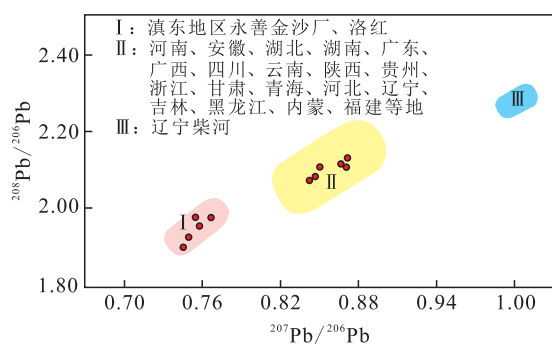


图 6 妇好墓青铜器 Pb 同位素比值图
(修改自金正耀,2008)

Fig. 6 Pb isotope ratio of bronzes in Fu Hao's Tomb

为探索后古典时代晚期(公元 1300 年至公元 1521 年)中美洲铜/青铜器的生产与流通,Hosler and Macfarlane(1996)对来自中美洲南部、中部和东北部 9 个遗址的 171 件铜/青铜(Cu,Cu-Sn,

Cu-As 和 Cu-As-Sn)文物以及来自西墨西哥、瓦哈卡州(Oaxaca)和韦拉克鲁斯市(Veracruz)的 15 个铜矿床 121 件矿石样品开展了 Pb 同位素测试,通过对比分析指出,在后古典时代晚期,西墨西哥 Autlán,Ayutla,Bastán 和 Inguarán 4 大矿山为西墨西哥 Atoyac 和 Urichu 遗址的大多数文物,以及 Aztec 城 Yautepec 和 Cuexcomate 遗址、Huastec 中心 Platanito 和 Vista Hermosa 遗址、玛雅 Lamanai 遗址、Oaxaca 州 Paredón 遗址和 Chiapas 州 Soconusco 地区的部分文物提供了铜矿石(图 7)。该研究进一步显示,在后古典时代晚期,西墨西哥在中美洲并非处于边缘化,而是在铜/青铜制品的生产和流通中发挥了重要作用。

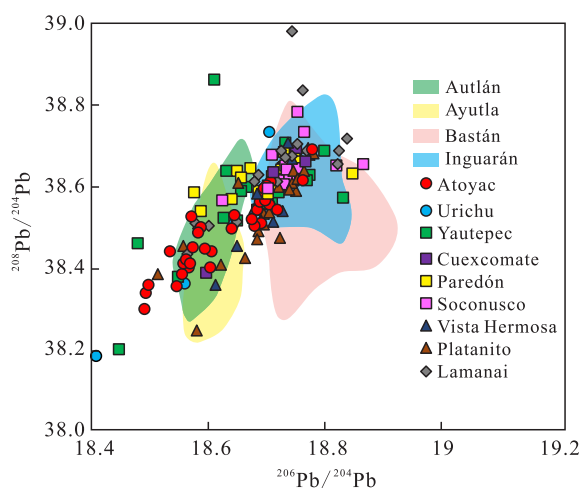


图 7 中美洲 Atoyac,Urichu,Cuexcomate,Yautepec,Cuexcomate,Paredón,Soconusco,Vista Hermosa,Platanito 和 Lamanai 遗址出土铜器/青铜器的 Pb 同位素组成(修改自 Hosler and Macfarlane,1996)

Fig. 7 Lead isotope ratios of copper or bronze artifacts from the Atoyac,Urichu,Cuexcomate,Yautepec,Cuexcomate,Paredón,Soconusco,Vista Hermosa,Platanito and Lamanai

2.2 特征参数法

Desautly et al. (2011), Albarède et al. (2012), Desautly and Albarède(2013)研究指出,古金属制品的 Pb 同位素组成主要继承自矿石硫化物,而矿石硫化物中的 Pb 为“普通铅”,其 Pb 同位素比值取决于成矿带地质年代、源区的 μ 值($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$)和 κ 值($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$),因此,可以根据金属制品的 Pb 同位素比值,估算矿床(成矿带/省)的地质年代(即模式年龄)以及源区 μ 值和 κ 值,帮助示踪矿石来源。

他们通过测试中世纪欧洲(公元 1492 年之前)、16~18 世纪波托西(Potosí:秘鲁总督区,现玻利维亚)和墨西哥银币的 Pb,Ag,Cu 同位素组成,发现波托西银币具有最广的 Pb 同位素模式年龄和最高的 κ 值,与 Cerro de Potosí 火山岩及矿石硫化物一致(Kamenov et al., 2002),表明其矿石源自波托西矿区;中世纪欧洲银币 Pb 同位素模式年龄主要集中在海西期、 κ 值整体介于 3.90~3.95 之间,暗示矿石很可能源自中欧的海

西期矿床;墨西哥银币则具有最低的 Pb 同位素模式年龄和 κ 值,可单独定义为一个 Pb 同位素省(Desaulty et al., 2011; Albarède et al., 2012);在构造铅模式年龄- $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}(\kappa)$ 图解上,上述银币可分区显著(图 8-A),银币的 Cu,Ag 同位素亦支持上述分区(Cu 和 Ag 同位素在银币的铸炼工艺中不发生显著的分馏,Desaulty et al., 2011)(图 8-B),可构建欧洲、波多西和墨西哥 3 个矿源(Desaulty et al., 2011)。

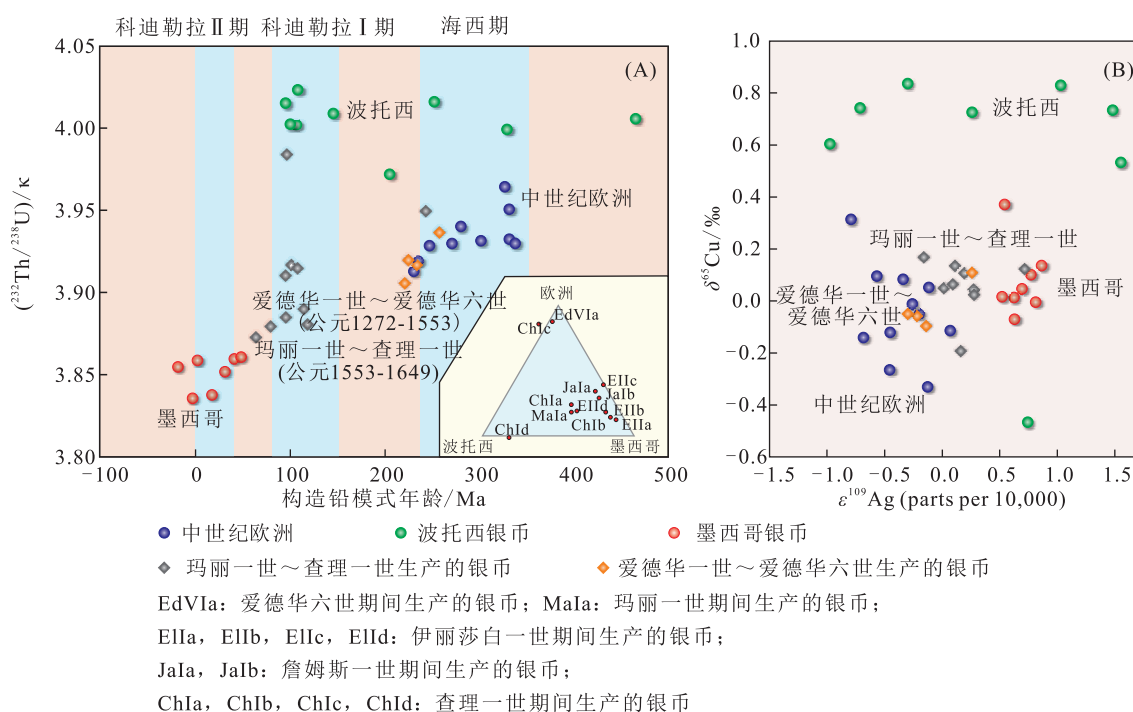


图 8 英格兰、中世纪欧洲、波托西和墨西哥银币的 Th/U 比值-构造 Pb 模式年龄图解与 $\epsilon^{109}\text{Ag}-\delta^{65}\text{Cu}$ 图解 (引自 Desaulty and Albarède, 2013)

Fig. 8 Th/U ratio vs. tectonic Pb model ages for silver coins from England, medieval Europe, Potosí, and Mexico and $\epsilon^{109}\text{Ag}$ vs. $\delta^{65}\text{Cu}$

(A) 英格兰、中世纪欧洲、波托西和墨西哥银币的 Th/U 比值-构造 Pb 模式年龄图解; (B) $\epsilon^{109}\text{Ag}-\delta^{65}\text{Cu}$ 图解

进一步对英格兰公元 1550—1650 年(爱德华一世~查理一世)银币的 Pb, Cu, Ag 同位素分析显示:在玛丽一世之前,英格兰银币的 Ag 主要来自中欧的海西期矿床;来自墨西哥的 Ag 在玛丽一世及之后的银币中普遍存在,但来自秘鲁总督区(波托西矿区)的银却贡献很小(仅一例,查理一世时期的样品:ChId)(图 8)。由于这一结论与西班牙在美洲银矿的生产记录不符,该作者认为墨西哥生产的白银向东出口到了欧洲,而秘鲁总督区(波托西矿区)生产的白银则很可能向西出口到了中国,在秘鲁和中国之间很可能存在一条波托

西—中国白银贸易路线(Desaulty and Albarède, 2013)。

由于特征参数法能够解读矿源的模式年龄、 μ 值、 κ 值等地质信息,能够在缺乏潜在矿源及其 Pb 同位素数据的情况下给出地质与地球化学上的推测,自提出后得到了广泛的应用。目前,特征参数法已与简单对比法相融合,结合 Cu, Sn, Ag 等非传统同位素以及微量元素,共同分析古金属制品中 Cu, Pb, Ag 等金属的矿石来源(Wood et al., 2019; Albarede et al., 2020; Hsu et al., 2023)。

2.3 等时法

古锡锭、富锡青铜中的 Sn 主要源自锡石。锡石在结晶过程中, U, Th 可以类质同象的形式进入其晶格, 因此锡石中的 Pb 主要为 U, Th 衰变而来的放射性成因铅, 而初始铅[即普通铅, $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$, $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$ 和 $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$] 大多可以忽略不计(Farthing, 2002), 因此可由公式 7, 8 构建等时线方程(公式 10), 通过计算等时线年龄来限制锡锭及富锡青铜器中 Sn 的来源。

$$\frac{^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}} = \frac{^{235}\text{U}(e^{\lambda_5 t} - 1)}{^{238}\text{U}(e^{\lambda_8 t} - 1)} \quad (10)$$

基于上述认识, Molofsky et al. (2014) 对非洲南部 Thulamela, Mapungubwe, Bosutswe, Great Zimbabwe 4 个遗址以及罗马尼亚出土的低铅青铜器(Sn-Cu), 南非 Rooiberg 锡矿床附近 2 处古冶炼场的锡锭、炉渣、炉渣中的锡颗粒、鼓

风口, 开展了 Pb 同位素研究, 发现: (1) 古冶炼场鼓风口与炉渣的 Pb 同位素比值变化很大, 明显不同于锡锭及炉渣中锡颗粒(图 9-A); (2) 古冶炼场锡锭和锡颗粒的 Pb 同位素比值构成了一条很好的等时线, 年龄为 $(2\,052 \pm 34)\text{Ma}$, 与 Rooiberg 锡矿床成矿岩体(Lebowa 花岗岩)的形成时代 $[(2\,057 \pm 3)\text{Ma}; \text{Kinnaird et al.}, 2004]$ 一致, 指示锡矿石来自 Rooiberg 锡矿床(图 9-A); (3) 非洲南部 Thulamela, Mapungubwe, Bosutswe 和 Great Zimbabwe 4 个遗址出土的富锡青铜制品(Sn-Cu)的 Pb 同位素比值也落在上述等时线上, 推测锡矿石很可能源自 Rooiberg 锡矿床或其附近同一成矿时代的锡矿床(图 9-B); (4) 罗马尼亚出土的富锡青铜制品 Pb 同位素比值构成了一条 $(305 \pm 102)\text{Ma}$ (海西期)的等时线, 表明锡矿石源自中欧或西欧海西期的锡矿床(图 9-C)。

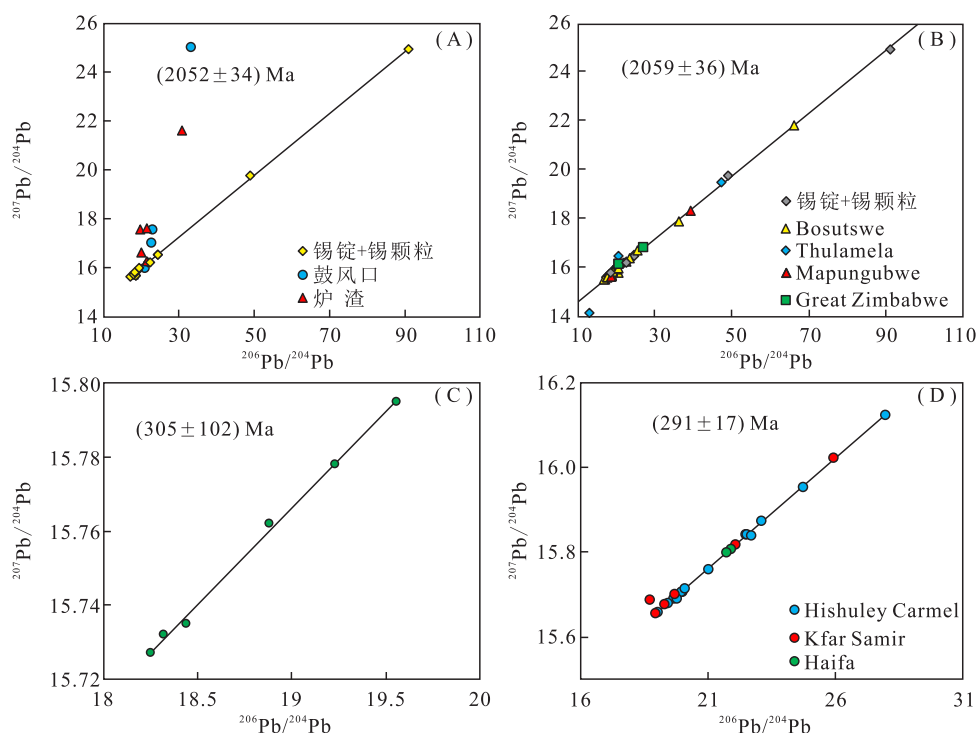


图 9 (A)南非 Rooiberg 锡矿附近古冶炼场的鼓风口(tuyeres)、炉渣(slags)、锡锭(tin ingots)和锡颗粒(tin prills)的 Pb 同位素组成; (B)Bosutswe, Thulamela, Mapungubwe 和 Great Zimbabwe 遗址低 Pb 青铜器的 Pb 同位素组成; (C)罗马尼亚低 Pb 青铜样品的 Pb 同位素比值及其构成的 Pb-Pb 等时线; (D)Hishuley Carmel, Kfar Samir 和 Haifa 地区锡锭的 Pb 同位素比值及其构成的 Pb-Pb 等时线。(A, B, C 修改自 Molofsky et al., 2014; D 修改自 Berger et al., 2019b)

Fig. 9 (A)Lead isotope ratios of tuyeres, slags, and tin ingots and prills from two prehistoric smelting sites adjacent to the Rooiberg tin deposits; (B) Lead isotope ratios for the low-Pb bronze objects from Bosutswe, Thulamela, Mapungubwe, and Great Zimbabwe; (C) Lead isotope ratios and Pb-Pb isochrone of the Romanian low-Pb bronze samples; (D) Lead isotope ratios and Pb-Pb isochrone of tin ingots from Hishuley Carmel, Kfar Samir, and Haifa

Berger et al. (2019b)也采用了 Pb 同位素等时线年龄计算,对地中海地区青铜时代晚期的锡锭开展了溯源研究,发现以色列 Hishuley Carmel, Kfar Samir 和 Haifa 地区锡锭的 Pb 同位素比值构成了一条年龄为 (291 ± 17) Ma 的等时线(图 9-D),因此,将锡矿石的来源锁定在欧洲海西期的锡矿床。进一步的 Sn 同位素与微量元素分析表明,冶炼锡锭的锡矿石最可能来自英国 Cornwall 矿集区。

3 溯源局限与展望

以上研究实例显示,Pb 同位素在示踪国内外古金属制品的矿石来源方面取得了一系列重大成果,深化了人们对古代不同地域文明之间金属矿料流通与文化交流的认识,但依然存在着一些局限性,主要体现在 Pb 同位素的重叠效应和混合效应。

3.1 Pb 同位素重叠效应

前已述及,只要矿床的源区和/或成矿时代存在差异,其矿石的 Pb 同位素组成就可能存在差异(Faure and Mensing, 2005; Dickin, 2018)。但对于源区与成矿时代均相近的矿床,即使地域相隔很远,其矿石也可能具有相近甚至“相同”(在一定测试精度范围内重合)的 Pb 同位素组成,这即是 Pb 同位素的重叠效应(李晓岑, 2000; 崔剑锋和吴小红, 2008)。针对这一局限性,目前主要有 2 种解决途径:(1)将 Pb 同位素与 Cu, Sn, Ag 等非传统同位素以及微量元素相结合,开展综合溯源研究;(2)采用合适的统计方法开展大样本概率分析。

早在 20 世纪 90 年代, Pemicka et al. (1990)就提出了将 Pb 同位素与微量元素相结合来解决 Pb 同位素重叠效应的方案。近 10 年来,随着测试分析技术的进步,将 Pb 同位素与 Cu, Sn, Ag 等非传统同位素以及微量元素相结合,开展综合溯源研究,是目前解决 Pb 同位素重叠效应的重要途径。本文 2.2 中 Desautly et al. (2011)、Desautly and Albarède (2013)的案例是 Pb, Cu, Ag 综合溯源的成果;2.3 中 Berger et al. (2019b)的案例则是 Pb, Sn 同位素与微量元素联合示踪的成果,该作者在文中还针对锡锭及低铅青铜(Sn-Cu)进一步提出了以 Pb 同位素确定潜在锡矿床,以 Sn 同位素和微量元素缩小矿源范围的

溯源方案。此外, Jansen et al. (2017, 2018)在开展地中海东部青铜时代金属矿料溯源研究时也指出, Cu 同位素可作为 Pb 同位素的重要补充,帮助解决铜矿石 Pb 同位素的重叠效应; Hsu et al. (2023)采用了 Pb 同位素与微量元素联合示踪,提出了俄罗斯远东滨海地区古金属时代(公元前 1 100 年至公元 400 年)铜制品中的 Cu 矿石很可能来自中国东北辽西走廊和辽东半岛的新认识。

采用合适的统计方法开展大样本概率分析,亦是解决 Pb 同位素重叠效应的另一重要途径。近年来,随着全球矿床 Pb 同位素数据库的建立, De Ceuster and Degryse (2020)在 Baxter et al. (1997)的基础上,全面引入了核密度评估方法(kernel density estimate, KDE)来帮助分析古金属制品的 Pb 同位素组成。该方法的核心在于,先评估每个矿区 Pb 同位素的核密度,并给出可视化数学概率,然后计算研究样品来自每个矿区的相对概率,分析最可能的源区。他们通过罗马铅锭、德国铅锭和法国贝尔图维尔的 88 件银器藏品 3 个分析案例,证实了这种方法的有效性。De Ceuster and Degryse (2020), De Ceuster et al. (2023)还表示,该方法还具有帮助推断古金属制品中不同来源矿石的混合与回收重熔、探索金属的流通的潜力,但需要足够量的数据集。目前该方法已被 Pollard et al. (2023)收入到 Handbook of Archaeological Science(2nd edition)一书中。

3.2 Pb 同位素混合效应

如果古金属制品为不同来源的矿石混合熔炼而成,或不同矿石来源的金属器物混合重熔而成,其 Pb 同位素比值将介于几种矿石或器物之间,这即为 Pb 同位素的混合效应(李晓岑, 2000; 崔剑锋和吴小红, 2008)。在混合效应影响下,追溯古金属制品的矿石来源将极为困难,尤其是古青铜器(Cu-Sn-Pb 合金)中 Cu, Sn 来源,因为青铜器中来自 Cu, Sn 矿的 Pb 同位素信息会被大量来自 Pb 矿的 Pb 同位素信息所掩盖,因此本文中所列举的示踪青铜器中 Cu, Sn 来源的案例,均为低铅($Pb < 2\% \sim 3\%$)青铜器或锡锭(Gale and Stos-Gale, 1982; Hosler and Macfarlane, 1996; Molofsky et al., 2014; Berger et al., 2019b)。

探索文明间金属流通与文化交流路径是古金属制品溯源研究的根本目的, Bray et al. (2015), Pollard and Bray (2015)将 Pb 同位素与微量元素

结合,提出了针对青铜制品(Cu-Sn-Pb 合金)Pb 同位素混合效应的解决方案——“牛津研究体系(Oxford Research System)”,该方案基于大量青铜制品的 Pb 同位素和化学组成,对不同遗址中的青铜器进行归纳和地球化学特征规律总结,研究这些特征规律随地域、时代、器物类型、考古背景迁移的变化,探索各种青铜器及其矿料的流通过程。由于“牛津研究体系”跳出了将青铜器与地质来源(矿床)进行匹配的固有研究范式,目前已成功应用于西欧(Bray et al., 2015; Pollard and Bray, 2015)、阿尔卑斯山地区(Perucchetti et al., 2015)、伊朗(Cuénod et al., 2015)、欧亚草原(Hsu et al., 2016)、中国(Pollard et al., 2017; Liu et al., 2019)青铜时代青铜制品及其矿料的流通研究中。最近, Sun et al. (2023)还提出了针对青铜制品 Pb 同位素混合效应的“流形学习+贝叶斯混合模型”解决方案,并通过解析中国周代复杂的金属循环系统,探讨了中国北方、中部和南方金属资源使用的显著历史变化。

综上所述,虽然采用 Pb 同位素开展古金属溯源研究存在重叠效应和混合效应的局限性,但随着测试分析方法的进步、考古数据的积累和研究范式的转变,这些局限性正被逐渐解决。将 Pb 同位素与 Cu, Sn, Ag 等非传统同位素以及微量元素相结合,采用合理的数理统计方法开展综合溯源研究,是解决重合效应的重要途径和研究方向。跳出将金属制品与地质来源(矿床)进行匹配的固有研究范式,以重现古代文明间金属流通与文化交流路径为目标,基于大样本数据分析,开发类似于“牛津研究体系”的解决方案,将是解决混合效应的重要途径和研究方向。

4 结语

本文综述了 Pb 同位素在古代金属制品溯源研究中应用的原理、方法与实例,并简要分析了局限性,展望了应用前景。

a. Pb 同位素的实验分析手段成熟,理论上不同矿床能够根据其 Pb 同位素组成进行一定程度的区分,且在冶金过程中 Pb 同位素不会发生显著的分馏,满足大部分溯源前提,是目前应用最广的古金属制品溯源研究手段。

b. Pb 同位溯源的方法主要包括简单对比法、特征参数法和等时线法。其中,简单对比法和特

征参数法主要适用于金属制品中 Cu, Pb, Ag 等金属的矿石来源;而等时线法主要针对锡铋以及低铅富锡青铜中 Sn 的来源。

c. Pb 同位素溯源研究的局限性主要为重叠效应和混合效应。将 Pb 同位素与 Cu, Sn, Ag 等非传统同位素以及微量元素相结合,采用合理的数理统计方法开展综合溯源研究,是解决重合效应的重要途径与研究方向。跳出将金属制品与地质来源(矿床)进行匹配的固有研究范式,以重现古代文明间金属流通与文化交流路径为目标,开发类似于“牛津研究体系”的解决方案,是解决混合效应的重要途径和研究方向。

[参 考 文 献]

- 程顺波, 2008. 西藏蒙亚啊层状夕卡岩铅锌矿床地质特征及成因探讨[D]. 武汉: 中国地质大学.
- Cheng S B, 2008. Geological Characteristics and Genesis of Mengya'a Layered Skarn Lead-Zinc Deposit in Tibet [D]. Wuhan: China University of Geoscience. (in Chinese)
- 程顺波, 庞迎春, 曹亮, 2008. 西藏蒙亚啊矽卡岩铅锌矿床的成因探讨[J]. 华南地质与矿产, 24(3): 50—56.
- Cheng S B, Pang Y C, Cao L, 2008. The genesis of Mengya'a skarn-type lead-zinc deposit, Tibet [J]. Geology and Mineral Resources of South China, 24(3): 50—56. (in Chinese)
- 程文斌, 2011. 西藏冈底斯—念青唐古拉成矿带典型矽卡岩矿床研究[D]. 北京: 中国地质大学.
- Cheng W B, 2011. Studies on Typical Skarn Deposits in Gangdise-Nyainqentanglha Metallogenic Belt, Tibet [D]. Beijing: China University of Geosciences. (in Chinese)
- 程文斌, 顾雪祥, 唐菊兴, 等, 2010. 西藏冈底斯-念青唐古拉成矿带典型矿床硫化物 Pb 同位素特征——对成矿元素组合分带性的指示[J]. 岩石学报, 26(11): 3350—3362.
- Cheng W B, Gu X X, Tang J X, et al., 2010. Lead isotope characteristics of ore sulfides from typical deposits in the Gangdese-Nyainqentanglha metallogenic belt: Implications for the zonation of ore-forming elements [J]. Acta Petrologica Sinica, 26(11): 3350—3362. (in Chinese)
- 程文斌, 郎兴海, 欧阳辉, 等, 2024. Cu, Sn, Ag 同位素在古金属制品溯源研究中的应用[J]. 地质学报, 98(7): 2001—2024.
- Cheng W B, Lang X H, Ouyang H, et al., 2024. Applica-

- tion of Cu, Sn and Ag isotopes in tracing the ancient metal products [J]. *Acta Geologica Sinica*, 98 (7): 2001—2024. (in Chinese)
- 程文斌, 郎兴海, 欧阳辉, 等, 2023. 商代含高放射性成因铅的青铜器矿料来源与古蜀三星堆在矿业贸易中的地位[J]. *地质论评*, 69(6): 2247—2262.
- Cheng W B, Lang X H, Ouyang H, et al., 2023. The source of mineral materials for Shang Dynasty bronze containing high-radioactive lead and the position of Ancient Sanxingdui in mining trade [J]. *Geological Review*, 69(6): 2247—2262. (in Chinese)
- 崔剑锋, 吴小红, 2008. 铅同位素考古研究——以中国云南和越南出土青铜器为例[M]. 北京: 文物出版社.
- Cui J F, Wu X H, 2008. Archaeological Study of Lead Isotope: A Case Study of Bronze Wares Unearthed in Yunnan and Vietnam [M]. Beijing: Cultural Relics Press. (in Chinese)
- 丁枫, 唐菊兴, 崔晓亮, 2006. 硫、铅同位素及微量元素对西藏雄村铜金矿成矿物质来源的指示[J]. *矿床地质*, 25(增刊1): 399—402.
- Ding F, Tang J X, Cui X L, 2006. The indication of S and Pb isotopic compositions and trace elements to ore-forming material source in the Xiongcu Cu-Au deposit, Tibet [J]. *Mineral Deposits*, 25 (S1): 399—402. (in Chinese)
- 费凡, 2014. 西藏勒青拉与蒙亚啊 Pb-Zn 矿床成矿特征对比[D]. 北京: 中国地质大学.
- Fei F, 2014. Tibet Leqingla and Mengyaa Pb-Zn Deposit Metallogenic Characteristics of the Contrast [D]. Beijing: China University of Geosciences. (in Chinese)
- 费光春, 2010. 西藏洞中拉热液型铅锌矿床成矿作用研究[D]. 成都: 成都理工大学.
- Fei G C, 2010. Research on Metallization of the Dongzhongla Epithermal-type Lead-Zinc Deposit in Tibet, China [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology. (in Chinese)
- 付强, 郑远川, 黄克贤, 2012. 西藏龙马拉多金属矿床硫、铅同位素组成及其地质意义[J]. *有色金属(矿山部分)*, 64(4): 26—30.
- Fu Q, Zheng Y C, Huang K X, 2012. Sulfur and lead isotopic compositions of Longmala polymetallic deposit, Tibet and its geological significance [J]. *Nonferrous Metals (Mining Section)*, 64 (4): 26—30. (in Chinese)
- 高一鸣, 2010. 西藏工布江达县亚贵拉-沙让多金属矿床地质特征及区域成矿研究[D]. 北京: 中国地质科学院.
- Gao Y M, 2010. Regional Metallogenic Rule and Geological Characteristics of Yaguila-Sharang Mineralization Concentration Area [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences. (in Chinese)
- 黄勇, 丁俊, 唐菊兴, 等, 2011. 西藏雄村铜金矿床 I 号矿体成矿构造背景与成矿物质来源探讨[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 38(3): 306—312.
- Huang Y, Ding J, Tang J X, et al., 2011. Tectonic setting and source of ore-forming materials of No. I orebody in the Xiongcu copper-gold deposit, Tibet [J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 38(3): 306—312.
- 金正耀, 1990. 晚商中原青铜的矿料来源[C]//杜石然. 第三届中国科学史国际讨论会论文集. 北京: 科学出版社.
- Jin Z Y, 1990. Mineral sources of bronze in the Central Plains of late Shang Dynasty [C]//Du S R. Proceedings of the Third International Symposium on the History of Chinese Science. Beijing: Science Press. (in Chinese)
- 金正耀, 2008. 中国铅同位素考古[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社: 1—305.
- Jin Z Y, 2008. Lead Isotope Archaeology in China [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press: 1—305. (in Chinese)
- 金正耀, 2004. 论商代青铜器中的高放射成因铅[J]. *考古学集刊*, 15(2): 269—278.
- Jin Z Y, 2004. On the high radioactive lead in the bronze ware of Shang Dynasty [J]. *Archaeological Collection*, 15(2): 269—278. (in Chinese)
- 金正耀, 常向阳, 张擎, 等, 2004. 成都金沙遗址铜器研究[J]. *文物*, (7): 76—88.
- Jin Z Y, Chang X Y, Zhang Q, et al., 2004. A study on the bronze ware of Jinsha Site in Chengdu [J]. *Cultural Relics*, (7): 76—88. (in Chinese)
- 金正耀, Chase W T, 平尾良光, 等, 1994. 江西新干大洋洲商墓青铜器的铅同位素比值研究[J]. *考古*, (8): 744—747+735.
- Jin Z Y, Chase W T, Pingwei L G, et al., 1994. Study on Pb isotope ratio of bronzes of Xingan Oceanian Shang Tomb in Jiangxi Province [J]. *Archaeology*, (8): 744—747+735. (in Chinese)
- 金正耀, 马源久夫, 三轮嘉六, 等, 1995. 广汉三星堆遗址青铜器的铅同位素比值研究[J]. *文物*, (2): 80—85.
- Jin Z Y, Mayuan J F, Sanlun J L, et al., 1995. Study on Pb isotope ratio of bronzes in Sanxingdui relic pit of Guanghan [J]. *Cultural Relics*, (2): 80—85. (in Chinese)
- 郎兴海, 2012. 西藏雄村斑岩型铜金矿集区成矿作用与成矿预测[D]. 成都: 成都理工大学.

- Lang X H, 2012. Metallogenesis and Metallogenic Prediction for Xiongcun Porphyry Copper-Gold District, Tibet[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology. (in Chinese)
- 李晓岑, 2000. 中国铅同位素考古[M]. 昆明: 云南科学技术出版社: 1—104.
- Li X C, 2000. Lead Isotope Archaeology in China [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press: 1—104. (in Chinese)
- 刘婷婷, 唐菊兴, 刘鸿飞, 等, 2011. 西藏墨竹工卡县洞中拉铅锌矿床 S、Pb 同位素组成及成矿物质来源[J]. 现代地质, 25(5): 869—876.
- Liu T T, Tang J X, Liu H F, et al., 2011. Sulfur and lead isotope composition and tracing for sources of ore-forming materials in the Dongzhongla Pb-Zn deposits in Mozhuogongka County, Tibet [J]. Geoscience, 25(5): 869—876. (in Chinese)
- 刘希军, 王桂琴, Castillo P R, 等, 2013. 高精度铅同位素 ^{207}Pb - ^{204}Pb 双稀释剂 TIMS 测试方法[J]. 地球化学, 42(2): 103—115.
- Liu X J, Wang G Q, Castillo P R, et al., 2013. Highly precise Pb isotope analysis by ^{207}Pb - ^{204}Pb double spike method using TIMS[J]. Geochimica, 42(2): 103—115. (in Chinese)
- 孟祥金, 侯增谦, 李振清, 2006. 西藏驱龙板岩铜矿 S、Pb 同位素组成: 对含矿斑岩与成矿物质来源的指示[J]. 地质学报, 80(4): 554—560.
- Meng X J, Hou Z Q, Li Z Q, 2006. Sulfur and lead isotope compositions of the Qulong porphyry copper deposit, Tibet: Implications for the sources of plutons and metals in the deposit [J]. Acta Geologica Sinica, 80(4): 554—560. (in Chinese)
- 秦颖, 王昌燧, 朱继平, 等, 2004. 青铜器铅同位素指示意义的范铸实验研究[J]. 文物保护与考古科学, 16(2): 36—38.
- Qin Y, Wang C S, Zhu J P, et al., 2004. Molding experiment on indicating meaning of lead isotopes in bronze [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 16(2): 36—38. (in Chinese)
- 曲晓明, 侯增谦, 李佑国, 2002. S、Pb 同位素对冈底斯斑岩铜矿带成矿物质来源和造山带物质循环的指示[J]. 地质通报, 21(11): 768—776.
- Qu X M, Hou Z Q, Li Y G, 2002. Implications of S and Pb isotopic compositions of the Gangdese porphyry copper belt for the ore-forming material source and material recycling within the orogenic belt [J]. Geological Bulletin of China, 21(11): 768—776. (in Chinese)
- 田建花, 2013. 郑州地区出土二里岗期铜器研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学.
- Tian J H, 2013. Study on Erligang Period Bronze Ware Unearthed in Zhengzhou Area [D]. Hefei: University of Science and Technology of China. (in Chinese)
- 田建花, 金正耀, 李瑞亮, 等, 2012. 殷墟 1004 号王墓出土青铜胄研究[J]. 汉江考古, 122(1): 92—99.
- Tian J H, Jin Z Y, Li R L, et al., 2012. An elemental and lead-isotopic study on bronze helmets from royal tomb No. 1004 in Yin Ruins[J]. Jiangnan Archaeology, 122(1): 92—99. (in Chinese)
- 熊潇, 朱赖民, 袁洪林, 等, 2016. 北秦岭铜峪铜矿床铅同位素的 fsLA-MC-ICP-MS 微区原位分析测定及其地质意义[J]. 科学通报, 61(25): 2811—2822.
- Xiong X, Zhu L M, Yuan H L, et al., 2016. In-situ microanalysis of Pb isotopic compositions using fsLA-MC-ICP-MS for the Tongyu copper deposit in the north Qinling orogen and its geological significance [J]. Chinese Science Bulletin, 61(25): 2811—2822. (in Chinese)
- 闫国强, 钟康惠, 白景国, 等, 2011. 西藏洞中拉铅锌矿床成因探讨[J]. 新疆地质, 29(2): 212—216.
- Yan G Q, Zhong K H, Bai J G, et al., 2011. Discussion on the genesis of the Dong Zhongla lead-zinc deposit, Tibet [J]. Xinjiang Geology, 29(2): 212—216. (in Chinese)
- 杨勇, 罗泰义, 黄智龙, 等, 2010. 西藏纳如松多银铅矿 S、Pb 同位素组成: 对成矿物质来源的指示[J]. 矿物学报, 30(3): 311—318.
- Yang Y, Luo T Y, Huang Z L, et al., 2010. Sulfur and lead isotope compositions of the Narusongduo silver zinc-lead deposit in Tibet: Implications for the sources of plutons and metals in the deposit [J]. Acta Mineralogica Sinica, 30(3): 311—318. (in Chinese)
- 张哨波, 高明, 岳国利, 等, 2009. 西藏亚贵拉铅锌矿床地质特征及成因浅析[J]. 矿产与地质, 23(4): 297—301.
- Zhang S B, Gao M, Yue G L, et al., 2009. Geological characteristics and brief origin analysis of Yaguila lead-zinc deposit in Xizang [J]. Mineral Resources and Geology, 23(4): 297—301. (in Chinese)
- 张文, 刘勇胜, 胡兆初, 2018. 微区原位 LA-MC-ICP-MS 铅同位素分析研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 37(5): 812—826.
- Zhang W, Liu Y S, Hu Z C, 2018. Recent progress of in situ analysis of Pb isotopes by using laser ablation multi-collector ICP mass spectrometry[J]. Bulletin of

- Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 37 (5): 812–826. (in Chinese)
- Albarède F, Desaulty A M, Blichert-Toft J, 2012. A geological perspective on the use of Pb isotopes in archaeometry [J]. *Archaeometry*, 54(5): 853–867.
- Artoli G, Angelini I, Nimis P, et al., 2016. A lead-isotope database of copper ores from the southeastern Alps: A tool for the investigation of prehistoric copper metallurgy [J]. *Journal of Archaeological Science*, 75: 27–39.
- Baxter M J, Beardah C C, Wright R V S, 1997. Some archaeological applications of kernel density estimates [J]. *Journal of Archaeological Science*, 24: 347–354.
- Berger D, Brüggmann G, Pernicka E, 2019a. On smelting cassiterite in geological and archaeological samples: Preparation and implications for provenance studies on metal artefacts with tin isotopes [J]. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 11(1): 293–319.
- Berger D, Figueiredo E, Brüggmann G, et al., 2018. Tin isotope fractionation during experimental cassiterite smelting and its implication for tracing the tin sources of prehistoric metal artefacts [J]. *Journal of Archaeological Science*, 92: 73–86.
- Berger D, Soles J S, Giumlia-Mair A R, et al., 2019b. Isotope systematics and chemical composition of tin ingots from Mochlos (Crete) and other Late Bronze Age sites in the eastern Mediterranean Sea: An ultimate key to tin provenance? [J]. *PloS One*, 14(6): e0218326.
- Bray P, Cuénod A, Gosden C, et al., 2015. Form and flow: The “karmic cycle” of copper [J]. *Journal of Archaeological Science*, 56: 202–209.
- Brill R H, Wampler J M, 1967. Isotope studies of ancient lead [J]. *American Journal of Archaeology*, 71(1): 63–77.
- Budd P, Pollard A M, Scaife B, et al., 1995. The possible fractionation of lead isotopes in ancient metallurgical processes [J]. *Archaeometry*, 37: 143–150.
- Chen K Y, Yuan H L, Bao Z A, et al., 2014. Precise and accurate in situ determination of lead isotope ratios in NIST, USGS, MPI-DING and CGSG glass reference materials using femtosecond laser ablation MC-ICP-MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38: 5–21.
- Chen K L, Mei J J, Rehren T, et al., 2019. Hanzhong bronzes and highly radiogenic lead in Shang period China [J]. *Journal of Archaeological Science*, 101: 131–139.
- Cheng W B, Chen S, Peng Y W, et al., 2024. Ore genesis of the Mengya’ a distal Pb-Zn deposit in the Lhasa terrane, Tibet, China: Constraints from in situ garnet U-Pb dating and C-H-O-Sr isotopes [J]. *Geological Journal*, 59(2): 405–421.
- Cuénod A, Bray P, Pollard A M, 2015. The “tin problem” in the near east—further insights from a study of chemical datasets on copper alloys from Iran and Mesopotamia [J]. *Iran*, 51(1): 29–48.
- Cui J, Wu X, 2011. An experimental investigation on lead isotopic fractionation during metallurgical processes [J]. *Archaeometry*, 53(1): 205–214.
- De Ceuster S, Degryse P, 2020. A “match-no match” numerical and graphical kernel density approach to interpreting lead isotope signatures of ancient artefacts [J]. *Archaeometry*, 62: 107–116.
- De Ceuster S, Machaira D, Degryse P, 2023. Lead isotope analysis for provenancing ancient materials: A comparison of approaches [J]. *RSC Advances*, 13(28): 19595–19606.
- de Madinabeitia S G, Ibarguchi J G, Zalduegui J S, 2021. IBERLID: A lead isotope database and tool for metal provenance and ore deposits research [J]. *Ore Geology Reviews*, 137: 104279.
- Desaulty A M, Albarède F, 2013. Copper, lead, and silver isotopes solve a major economic conundrum of Tudor and early Stuart Europe [J]. *Geology*, 41(2): 135–138.
- Desaulty A M, Telouk P, Albalat E, et al., 2011. Isotopic Ag-Cu-Pb record of silver circulation through 16th–18th century Spain [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(22): 9002–9007.
- Dickin A P, 2018. Radiogenic Isotope Geology (3rd Edition) [M]. Cambridge: Cambridge University Press: 99–133.
- Doe B R, Zartman R E, 1979. Plumbotectonics I: The Phanerozoic [M]//Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (2nd Edition). New York: Wiley-Interscience: 22–70.
- Elburg M, Vroon P, van der Wagt B, et al., 2005. Sr and Pb isotopic composition of five USGS glasses (BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G, TB-1G, NKT-1G) [J]. *Chemical Geology*, 223(4): 196–207.
- Eshel T, Erel Y, Yahalom-Mack N, et al., 2022. From Iberia to Laurion: Interpreting changes in silver supply to the Levant in the late Iron Age based on lead isotope analysis [J]. *Archaeological and Anthropol-*

- logical Sciences, 14: 120.
- Farthing D J, 2002. The Mineralogy of Tin Slags [D]. Baltimore: Johns Hopkins University.
- Faure G, Mensing T M, 2005. Isotopes: Principles and Applications (3rd Edition) [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.: 214—283.
- Franklin J M, Lydon J W, Sangster D F, 1981. Volcanic-associated massive sulfide deposits [J]. 75th Anniversary Volume of Economic Geology: 485—627.
- Franklin J M, Gibson H L, Jonasson I R, et al., 2005. Volcanogenic massive sulfide deposits [J]. 100th Anniversary Volume of Economic Geology: 523—560.
- Friedman A M, Conway M, Kastner M, et al., 1966. Copper artifacts: Correlation with some types of copper ores [J]. Science, 152: 1504—1506.
- Gale N H, Stos-Gale Z A, 1981. Lead and silver in the ancient Aegean [J]. Scientific American, 244 (6): 176—193.
- Gale N H, Stos-Gale Z A, 1982. Bronze Age copper sources in the Mediterranean: A new approach [J]. Science, 216(4541): 11—19.
- Gale N H, Stos-Gale Z A, 2000. Lead isotope analysis applied to provenance studies [M]//Ciliberto E, Spoto G. Modern Analytical Methods in Art and Archaeology. New York: John Wiley and Sons Publication: 503—584.
- Hannington M D, 2014. Volcanogenic massive sulfide deposits [M]//Holland H D, Turekian K K. Treatise on Geochemistry (2nd Edition). Volume 13: 463—488.
- Holmes A, 1946. An estimate of the age of the Earth [J]. Nature, 157: 680—684.
- Holmes A, 1947. A revised of the age of the Earth [J]. Nature, 159: 127—128.
- Hosler D, Macfarlane A, 1996. Copper sources, metal production, and metals trade in late Postclassic Mesoamerica [J]. Science, 273(5283): 1819—1824.
- Hsu Y K, Bray P J, Hommel P, et al., 2016. Tracing the flows of copper and copper alloys in the early Iron Age societies of the eastern eurasian steppe [J]. Antiquity, 90: 357—375.
- Hsu Y K, Klein S, O'Sullivan R, et al., 2023. Provenance and distribution networks of the earliest bronze in the Maritime Territory (Primorye), Russian Far East [J]. The Journal of Island & Coastal Archaeology, 18(2): 329—349.
- Hsu Y K, Sabatini B J, 2019. A geochemical characterization of lead ores in China: An isotope database for provenancing archaeological materials [J]. PLoS One, 14(4): e0215973.
- Jansen M, Hauptmann A, Klein J, 2018. Copper and Lead Isotope Characterization of Late Bronze Age Copper Ingots in the Eastern Mediterranean: Results from Gelidonya, Gournia, Enkomi and Mathiati [M]//Giunilia M A, Lo S F. Bronze Age Metallurgy on Mediterranean Islands, Monographies Instrumentum 56, Editions Mergiol, Drémel-Lafage: 552—578.
- Jansen M, Hauptmann A, Klein S, et al., 2017. The potential of stable Cu isotopes for the identification of Bronze Age ore mineral sources from Cyprus and Faynan: Results from Uluburun and Khirbat Hamra Ifdan [J]. Archaeological and Anthropological Sciences, 10(6): 1485—1502.
- Jin Z Y, Liu R L, Rawson J, et al., 2017. Revisiting lead isotope data in Shang and Western Zhou bronzes [J]. Antiquity, 91(360): 1574—1587.
- Kamenov G, Macfarlane A W, Riciputi L, 2002. Sources of lead in the San Cristobal, Pulacayo, and Potosi mining districts, Bolivia, and a reevaluation of regional ore lead isotope provinces [J]. Economic Geology, 97: 573—592.
- Killick D J, Stephens J A, Fenn T R, 2020. Geological constraints on the use of lead isotopes for provenance in archaeometallurgy [J]. Archaeometry, 62: 86—105.
- Kinnaird J A, Kruger F J, Cawthorn R G, 2004. Rb-Sr and Nd-Sm in fluorite related to the granites of the Bushveld complex [J]. South African Journal of Geology, 107: 413e430.
- Klein S, Brey G P, Durali-Müller S, et al., 2010. Characterisation of the raw metal sources used for the production of copper and copper-based objects with copper isotopes [J]. Archaeological and Anthropological Sciences, 2(1): 45—56.
- Klein S, Rose T, 2020. Evaluating copper isotope fractionation in the metallurgical operational chain: An experimental approach [J]. Archaeometry, 62: 134—155.
- Klein S, Rose T, Westner K, et al., 2022. From OXALID to GlobaLID: Introducing a modern and FAIR lead isotope database with an interactive application [J]. Archaeometry, 64: 935—950.
- Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, et al., 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective [J]. 100th Anniversary Volume of Economic Geology: 561—607.
- Liu R L, Pollard A M, Rawson J, et al., 2019.

- Panlongcheng, Zhengzhou and the movement of metal in early Bronze Age China [J]. *Journal of World Prehistory*, 32(4):393–428.
- McGill R A R, Budd P, Scaife B, et al., 1999. The investigation and archaeological applications of anthropogenic heavy metal isotope fractionation [J]. *Bar International Series*, 792:258–261.
- Molofsky L J, Killick D, Ducea M N, et al., 2014. A novel approach to lead isotope provenance studies of tin and bronze: Applications to South African, Botswana and Romanian artifacts [J]. *Journal of Archaeological Science*, 50:440–450.
- Perucchetti L, Bray P, Dolfini A, et al., 2015. Physical barriers, cultural connections: Prehistoric metallurgy across the alpine region [J]. *European Journal of Archaeology*, 18:599–632.
- Pollard A M, Bray P J, 2015. A new method for combining lead isotope and lead abundance data to characterize archaeological copper alloys [J]. *Archaeometry*, 57:996–1008.
- Pollard A M, Bray P, Hommel P, et al., 2017. Bronze age metal circulation in China [J]. *Antiquity*, 91(357):674–687.
- Pollard A M, Ma Q, Bidegary A-I, et al., 2023. The Use of Kernel Density Estimates on Chemical and Isotopic Data in Archaeology [M]//Pollard A M, Armitage R A, Makarawicz C A. *Handbook of Archaeological Science*(2nd Edition). Chichester: Wiley:1227–1240.
- Powell W, Frachetti M, Pulak C, et al., 2022. Tin from Uluburun shipwreck shows small-scale commodity exchange fueled continental tin supply across late Bronze Age Eurasia [J]. *Science Advances*, 8(48):eabq3766.
- Qu X M, Hou Z Q, Zaw K, et al., 2007. Characteristics and genesis of Gangdese porphyry copper deposits in the southern Tibetan Plateau: Preliminary geochemical and geochronological results [J]. *Ore Geology Review*, 31:205–223.
- Rapp G R, Allert J, Vitali V, et al., 2000. Determining Geologic Sources of Artifact Copper: Source Characterization Using Trace Element Patterns [M]. Lanham: University Press of America:1–168.
- Rapp G R, Henrickson E, Miller M, et al., 1980. Trace-element fingerprinting as a guide to the geographic sources of native copper [J]. *Journal of Metals*, 32(1):35–44.
- Stacey J S, Kramers J D, 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 26:207–221.
- Stephens J A, Ducea M N, Killick D J, et al., 2021. Use of non-traditional heavy stable isotopes in archaeological research [J]. *Journal of Archaeological Science*, 127:105334.
- Sun Z, Liu S, Zhang J, et al., 2023. Resolving the complex mixing history of ancient Chinese bronzes by Manifold Learning and a Bayesian Mixing Model [J]. *Journal of Archaeological Science*, 151:105728.
- Thorpe R I, 1999. The Pb isotope linear array for volcanogenic massive sulfide deposits of the Abitibi and Wawa subprovinces, Canadian Shield [J]. *Economic Geology Monograph*, 10:555–576.
- Tomczyk C, 2022. A database of lead isotopic signatures of copper and lead ores for Europe and the Near East [J]. *Journal of Archaeological Science*, 146:105657.
- Wood J R, Montero-Ruiz I, Martínón-Torres M, 2019. From Iberia to the southern Levant: The movement of silver across the Mediterranean in the early Iron Age [J]. *Journal of World Prehistory*, 32:1–31.
- Woodhead J, Volker F, McCulloch M, 1995. Routine lead isotope determinations using a ^{207}Pb - ^{204}Pb double spike: A long-term assessment of analytical precision and accuracy [J]. *Analyst*, 120:35–39.
- Zartman R E, Doe B R, 1981. Plumbotectonics—The model [J]. *Tectonophysics*, 75(1–2):135–162.
- Zartman R E, Haines S M, 1988. The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs—A case for bi-directional transport [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(6):1327–1339.
- Zhangsun Y Z, Jin Z Y, Feng F Z, et al., 2021. Revisiting the lead isotopic compositions of the Shang bronzes at Hanzhong and the new hypothesis of Qinling as the source of highly radiogenic lead [J]. *Archaeometry*, 63:122–141.