

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.01.020

# 锡同位素在青铜器锡料来源研究中的应用探讨

李倩

(陕西历史博物馆,西安 710061)

**摘要:**锡料是青铜器生产的关键物质资源,其来源及流通途径问题是中国乃至世界范围内青铜时代研究的重要议题之一。通过对锡同位素这一新兴锡料溯源方法的梳理归纳,结合地中海青铜时代青铜器锡料来源研究的应用实践,以及对中国盘龙城遗址和琉璃河遗址锡料来源的初探,为中国青铜器锡料产地与来源等考古问题的解决提供新思路。

**关键词:**锡同位素;锡料来源研究;青铜器

**中图分类号:**K871.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**1007-7545(2024)01-0160-11

## Exploration of the Application of Tin Isotope in the Study of Tin Material Source in Bronzes

LI Qian

(Shaanxi History Museum, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** Tin is an important material resource for bronze production, and the issue of its origin and circulation is one of the important issues in Bronze Age research in China and worldwide. By combing and summarizing the new method of tin isotope tracing, combined with the application practice of the research on tin source of Mediterranean Bronze Age bronzes, and the preliminary study on tin source of Panlongcheng Site and Liulihe Site in China based on the above basis, the new ideas for solving the archaeological problems of tin origin and source of Chinese bronzes were provided.

**Key words:** tin isotopes; study on the source of tin material; bronze

锡是人类最早使用的金属之一,约5000年前就被用于青铜器的制作<sup>[1]</sup>,成为青铜时代金属生产的关键物质资源。与铜矿、铅矿相比,锡矿数量较少且分布相对集中,更难获得,因此其开采、冶炼、运输往往能指示冶金技术发展、产品生产组织与远途贸易网络等相关信息,锡料来源及流通路径问题也成为中国乃至世界范围内青铜时代研究的重要议题之一。

锡料示踪方法涉及历史文献、考古资料、地质资料、微量元素分析和铅同位素分析等,其中,历史文献法<sup>[2-9]</sup>与地质资料法<sup>[10-12]</sup>偏重梳理锡矿的历史记

载与近现代产区分布,缺乏对青铜器与锡矿之间直接来源关系的考证;考古资料法<sup>[13]</sup>主要涉及采矿遗址、冶炼遗址,以及坩埚、矿渣等冶炼遗存,鉴于目前样本范围有限,也较难建立起明确的流通过程;微量元素法<sup>[14]</sup>与铅同位素分析法<sup>[15-21]</sup>则是通过地球化学的相关理论和方法来进行青铜器矿料来源研究,但青铜器中的微量元素往往由铜料主导,铅同位素也通常表征的是铅料或铜料,因此这些方法理论上更适用于锡器、锡锭等锡金属的锡料示踪。鉴于上述方法的局限性,目前仍需继续探索相关方法体系与技术手段,以建立锡矿石—精炼锡—青铜器各个

收稿日期:2023-09-04

作者简介:李倩(1994-),女,硕士研究生,馆员

操作链步骤的直接量化关联,还原锡料产地、流通过程等关键信息。

近年来,锡同位素作为一种新兴的锡料溯源方法,被广泛应用于地中海、欧洲及中亚地区的锡料来源研究中,至今已发表相关研究 50 余项,并形成了以德国曼海姆的考特恩格尔霍恩考古研究中心和美国纽约市立大学为代表的专业研究团队,欧洲地区锡矿床及青铜器锡同位素数据库已雏形渐现,在筛选潜在锡源、青铜冶炼回收模式探讨,以及欧洲-地中海锡料贸易网络构建等研究上也展示出了极大的潜力与价值。基于中国青铜器锡料来源研究现状,本文拟在对锡同位素分析理论基础、现有锡同位素分析体系归纳总结的基础上,结合地中海青铜时代青铜器锡料来源研究的应用实践,以及对中国盘龙城遗址及琉璃河遗址锡料来源的初探,为中国青铜矿料产地与来源等考古问题的解决提供新思路。

## 1 锡同位素分析理论基础

### 1.1 锡同位素测试技术

锡同位素测试最早使用热电离质谱仪(Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS)完成<sup>[23]</sup>,但锡的高电离度(7.3 eV)会阻碍热电离质谱仪对其的电离,使测试外部精度 $>0.5\%$ <sup>[22]</sup>,难以识别不同样品间的锡同位素比值差异<sup>[23-24]</sup>。2002年 CLAYTON等<sup>[25]</sup>首次将多接收电感耦合等离子体质谱仪(Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, MC-ICP-MS)应用于锡同位素分析,该分析技术对锡元素有较好的电离效果<sup>[26]</sup>,结合离子色谱法<sup>[27]</sup>等样品分离纯化方法,标准-样品交叉法(SSB法)、内标法<sup>[28]</sup>和双稀释剂法<sup>[29]</sup>等仪器质量分馏校正方法,可将外部精度控制在 $0.03\%$ 以下<sup>[30]</sup>,确保锡同位素的高精度测试,奠定了锡同位素分析的基础。

锡同位素值通常使用 $\delta$ 值表示,即样品测得的锡同位素比值相对于某一标准参考物质的锡同位素比值的千分偏差,其表达式为:

$$\delta^{1xx/1xx}\text{Sn} = \left[ \left( \frac{\delta^{1xx/1xx}\text{Sn}}{\text{Sample}} \right) / \left( \frac{\delta^{1xx/1xx}\text{Sn}}{\text{Standard}} \right) - 1 \right]$$

锡同位素表征存在两项变量:锡标准溶液(Standard)与锡同位素比值( $^{1xx/1xx}\text{Sn}$ )。锡标准溶液目前没有国际统一认证的标准,使用较多的有 NIST SRM 3161a(美国国家标准与技术研究所); Sn\_IPGP(巴黎地球物理研究所); NCS Sn(中国钢铁研究总院集团); SPEX1、SPEX2(SPEX CertiPrep 商业机构)等。不同锡标准溶液可以通过标准转化特性来进行转化;锡有 10 个稳定同位素( $^{112-124}\text{Sn}$ ),低质量同位

素 $^{112}\text{Sn}$ 、 $^{114}\text{Sn}$ 、 $^{115}\text{Sn}$ 由于相对丰度非常低( $<1\%$ ),一般不进行测量,而同位素质量相关分馏会影响锡的奇数同位素,一般也不进行测量。测量时锡同位素比值的选择与锡标准样品、内标、同位素相对丰度等因素相关,不同锡同位素比值可以通过线性分馏规律来进行转化。

### 1.2 不同锡矿石、青铜器间的锡同位素比值差异

锡同位素分析的应用前提是不同地区锡矿石的锡同位素比值存在明显差异,据此方可进行来源区分。自然界中最常见也是性质最稳定的锡矿石为锡石( $\text{SnO}_2$ ),其次为黄锡矿( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ),前者在氧化环境中形成,后者在富硫的还原环境中形成。试验证明,热液锡成矿过程中,氧化还原、气液分离等作用都会导致锡同位素分馏<sup>[27]</sup>,即锡同位素比值发生变化。而受成矿深度、成矿氛围等因素对上述作用的影响,不同地质体将会产生不同的锡同位素分馏系数,从而造成锡矿石间锡同位素比值的差异。POWELL等<sup>[31]</sup>对世界范围内四个重要锡矿产区:South Dakota(美国)、Cornwall(英国)、Erzgebirge(德捷)、Potosi(玻利维亚)出产的锡石及黄锡矿样品进行了锡同位素分析。结果表明:欧洲 Erzgebirge 与 Cornwall 锡矿区相对富集重锡同位素、美国 South Dakota 则相对富集轻锡同位素,各地区锡矿床的锡同位素比值存在显著差异。且锡石(氧化条件)的锡同位素比值整体高于黄锡矿(还原条件),证明了不同种类锡矿石的同位素分馏现象。WANG等<sup>[32]</sup>对 Etta(南达科塔州)、Elsmore(澳大利亚)、Taylor Creek(新墨西哥州)、Potosi and Oruro(玻利维亚)出产锡石的研究结果也进一步证实了不同地质条件下锡石的锡同位素比值差异,即火山、次火山岩相关锡石(Durango、Taylor Creek、Potosi and Oruro)比伟晶岩相关锡石(Etta、Elsmore)的锡同位素比值更高,范围更广。更小范围内,BRUEGMANN等<sup>[33]</sup>对欧洲地区英国、法国、葡萄牙、西班牙、意大利、塞尔维亚,以及德捷交界的 Erzgebirge 锡矿区出产锡石的锡同位素分析结果表明,同一地区不同锡矿床之间也存在着明显的锡同位素比值差异,可进行更精确产地的锡料来源研究。在中国区域内,YAMAZAKI等<sup>[34]</sup>发现中国锡石的锡同位素比值与日本、泰国和马来西亚等亚洲国家相比,范围更广,新疆、云南、江西等地也表现出了不同的锡同位素组成特征,其中,新疆相对富集重锡同位素,云南相对富集轻锡同位素,但变化有限,还需补充样品进一步确认。

青铜器方面,BALLIANA等<sup>[35]</sup>对西班牙北部阿拉贡地区内 Teruel 和 Huesca 两个遗址出土的 32 件青铜器进行了锡同位素分析,发现锡同位素比值差异为 1‰;MASON 等<sup>[36]</sup>对塞尔维亚、罗马尼亚地区 20 个遗址出土的 52 件青铜器的锡同位素分析结果则表明,塞尔维亚地区青铜器相对富集轻锡同位素,塞尔维亚北部的 Vojvodina 地区相对富集中锡同位素与重锡同位素,而塞尔维亚与罗马尼亚边境的 Banat-Transylvanian 地区则相对富集重锡同位素,青铜器样品根据锡同位素比值体现出了明显的地理集群性。

### 1.3 锡同位素的冶炼分馏

锡同位素的冶炼分馏是指锡矿石在精炼及青铜铸造过程中,受各种物理、化学作用的影响所产生锡同位素比值变化的情况,若该分馏系数过大或不具备规律性,青铜器则无法与锡石建立锡同位素关联。

BEGEMANN、YAMAZAKI 等<sup>[33-34]</sup>研究皆观察到锡同位素的冶炼分馏现象,并检测分馏系数约为 0.01~0.02‰ $u^{-1}$ 。BERGER 等<sup>[37]</sup>则通过实验室冶炼模拟系统评估了该现象,验证锡石冶炼过程中,即由氧化锡还原为金属锡时,会出现明显的同位素分馏,其分馏原因主要为锡化合物(SnO)的蒸发,以及矿渣的析出等,分馏系数约为 0.02~0.05‰ $u^{-1}$ ,而在青铜铸造过程中,锡同位素分馏系数一般小于 0.005‰ $u^{-1}$ 。相比与不同锡矿床间的锡同位素比值差异,两种冶炼情况所引起的锡同位素分馏仍处于较小数量级,不会对锡料来源研究产生明显影响。

锡石冶炼时,由于轻质同位素更易分配至锡蒸气中,导致留下金属锡的锡同位素比值重于原锡石,因此进行锡料溯源时,为获得青铜器锡料与锡石的更好匹配性,可考虑引入分馏校正系数来修正青铜器的锡同位素比值。

## 2 锡同位素分析方法体系

尽管锡同位素已被证明具有用于锡料来源研究的理论基础,但由上述研究成果可知,大多数锡矿床中的锡同位素仍存在大范围重叠的情况,因此仅靠锡石与青铜器中锡同位素比值的直接对比,难以获得两者之间良好的相关性,还需对锡同位素数据做进一步处理。综合目前的数据分析方法,主要有以下两类。

### 2.1 多同位素分析系统

德国曼海姆的考特恩格尔霍恩考古研究中心(Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie)<sup>[38-40]</sup>主要采用

多同位素分析系统来进行锡料来源研究,该方法通过锡同位素、铅同位素、铜同位素与微量元素的相关性分析与综合研究,以获得更显著的集群特征。

其中,铅同位素可用来推断来源锡矿石的地质年代,当锡金属样品(锡锭、锡器)具有高放射性成因铅同位素比值时,可通过该批样品铀铅同位素的等时线斜率推测原料锡石的 U-Pb 年代与矿化过程<sup>[41-44]</sup>。锡石物理化学性质比较稳定,在绝大多数地质环境下其 U-Pb 同位素体系容易保持封闭状态,因此能够有效保存成矿流体的地球化学特征<sup>[45]</sup>,区分地球历史上不同时期形成的锡矿床(表 1),并依此进行锡料来源匹配。但该方法受限较多,一般只适用于与含铀矿物共生的锡石,这是因为锡石天然贫铅,铅浓度通常低于 4  $\mu\text{g/g}$ ,只有与含铀矿物共生时,放射性铅才可以转移到锡石中,并主导铅同位素特征<sup>[59]</sup>,同时使用时还需考虑来自冶炼材料及燃料所带来的铅污染问题。由于锡料引入的铅会通常被铜料、铅料中的铅所掩盖,因此该方法目前还不能直接应用于青铜器锡矿地质年代推断。

表 1 不同地区锡矿床 U-Pb 地质年代

Table 1 Geologic age of U-Pb deposits of tin in different regions

地区	锡矿床	地质年代
英国	Cornwall	295~270 Ma <sup>[46]</sup>
英国	Mourne Mountains	60~50 Ma <sup>[47]</sup>
法国	Massif Central	317~298 Ma <sup>[48]</sup>
法国	Brittany	320~315 Ma <sup>[49]</sup>
德捷	Erzgebirge	320~280 Ma <sup>[50]</sup>
伊比利亚半岛	Iberian Peninsula	336~280 Ma <sup>[51]</sup>
意大利	Sardinia	307~289 Ma <sup>[52]</sup>
斯洛伐克	Slovak Ore Mountains	150~120 Ma <sup>[53]</sup>
阿富汗	Hindu Kush	80 Ma <sup>[54]</sup>
塔吉克斯坦	Pamir	100 Ma <sup>[55]</sup>
埃及	Eastern Desert	650~530 Ma <sup>[54]</sup>
印度	Tosham	1 500~700 Ma <sup>[56]</sup>
土耳其	Kestel	20~2 Ma <sup>[57]</sup>
土耳其	Hisarcik	20~2 Ma <sup>[58]</sup>
伊朗	Deh Hosein	230~180 Ma <sup>[58]</sup>

虽然青铜器中的微量元素可能会被占比更多的铜料掩盖,但通过锡同位素与微量元素的相关性分析,亦可找寻到由锡料引入的微量元素,以反映来源锡石的矿物共生特征。锑(Sb)、银(Ag)、硒(Se)、铟(In)、铋(Bi)、铅(Pb)、镉(Cd)、镍(Ni)等微量元素及铕(Eu)等稀土元素<sup>[60-62]</sup>均被证明可用于锡料溯源中,这些微量元素可能来源于锡石的共生矿物,并在冶炼或回收重熔时仍保持着一定的规律性,因此能反映出一些锡矿石的来源特征,如锡中的 In 可

能与含铜硫化物有关, Bi 则可能与铋矿物有关, 由此可根据不同锡石的共生特征, 进一步缩小锡料来源范围。但目前有关锡石微量元素分布与其在冶炼过程中含量变化尚缺具体研究, 金属腐蚀过程中微量元素的贫化或富集现象也需进一步说明, 因此该方法也尚不能直接指示来源信息。

铜同位素与锡同位素的相关性分析则可用来说明青铜器混合重熔等行为, 一般来说, 锡青铜中铜同位素组成由铜料决定, 锡同位素组成由锡料决定, 如果仅是两种原始矿料的合金冶炼, 理论上不太可能出现铜、锡同位素的相关性, 但当多种具有不同铜、锡同位素组成的青铜混合时, 铜和锡的同位素特征皆会改变, 原本无序的同位素参数也将会沿特定混合线分布, 指示出该批青铜器特有的金属冶炼模式, 从而可与单次铸造青铜器进行区分。

综上所述, 多同位素分析系统本质上是一种丰富青铜器锡同位素特征的方法, 以此进行青铜器的精准分类, 同时根据铅同位素、微量元素等可与锡石相关联的指标也可不断缩小潜在锡源范围, 通过此双重方式确定出最具可能性的锡源及相应的矿物特征、冶金技术等信息。

## 2.2 概率性来源分析系统

考虑到多同位素分析系统的样品限制及诸多不确定性, 美国纽约市立大学(CUNY)研究团队主要采用概率性来源分析系统<sup>[63]</sup>, 该系统包括以下核心分析步骤: 1) 采用 K-means 聚类算法对青铜器锡同位素数据进行处理, 并通过随机选择聚类中心、多次初始化聚类中心、以及迭代多次等方式获得最优聚类, 该聚类算法尤其适合样品数量较多的情况。2) 采用贝叶斯分类算法进行锡矿概率性来源分析, 即对潜在锡源的锡石样品进行锡同位素分析后, 基于样品数量及样品锡同位素比值范围拟合出每个锡源的概率密度函数, 再根据所有锡源概率密度函数生成的概率带判断青铜器中锡料来源于此的可能性。

概率性来源分析系统与多同位素分析系统是两套不同原理的分析理论体系, 前者基于概率论和统计学的数据处理, 后者则基于地球化学的数据相关性分析, 虽然两者目前都存在局限性, 如概率性来源分析系统必须建立在庞大的锡同位素数据基础上, 且无法指示准确来源, 而多同位素分析系统在青铜器锡料来源分析上则相对局限, 需充分考虑微量元素与同位素来源问题, 但两者皆体现出了对锡同位素数据的积极尝试, 并引入了跨学科理论与方法, 为青铜器锡料来源研究带来了新视角, 也取得了一定的研究成果。

## 3 锡同位素分析应用实践

### 3.1 地中海锡料来源问题

与中国中原地区锡料来源问题相似, 地中海地区也同样面临着尚未发现大规模可供开采的锡矿床, 却出土了数量众多青铜器的困境, 这无疑需要依靠远程贸易<sup>[64-66]</sup>, 且由于锡料耗费巨大, 可能存在多个锡源及锡源时序性转移的情况。

地中海的潜在锡源有欧洲、中亚、非洲等, 其中, 欧洲地区锡矿床分布较为广泛, 大型锡矿床主要有英国的 Cornwall、法国的 Massif Central 与 Brittany、伊比利亚半岛(葡萄牙北部/西班牙), 以及德捷边界的 Erzgebirge; 中亚地区在土耳其、阿富汗、乌兹别克斯坦、印度等地也具有相当规模的锡矿床; 非洲地区埃及也显示出了锡料开采及贸易的可能性。

研究表明, 东地中海以色列地区 Hishuley Carmel(公元前 1300 年)、Kfar Samir south(公元前 1400—1300 年)、Haifa 遗址(公元前 1300 年)出土锡锭大多具有高放射铅特征, 其 U-Pb 同位素数据指示其所用锡石的地质年代应为 308~274 Ma, 对照表 1 不同地区锡矿床 U-Pb 地质年代可将锡料来源范围缩小至欧洲, 锡同位素特征则表现为兼有重、中、轻三类(重锡同位素比值  $>0.19\%u^{-1}$ ; 中锡同位素比值  $0.12\%u^{-1} \sim 0.18\%u^{-1}$ ; 轻锡同位素比值  $<0.12\%u^{-1}$ ), 对照欧洲地区不同锡矿床的锡石锡同位素比值差异, 可推测以色列地区锡料来源可能为英国 Cornwall/德捷 Erzgebirge/法国 Massif Central 等欧洲大型锡矿床。

Haifa 沉船与英国西南部德文郡的 Salcombe 沉船(公元前 1300-1150 年)、法国 Rochelongue 的 d'Agde 沉船出土锡锭在同位素及微量元素上则表现出了高度相似性, 推测三者可能为同一锡源, 其中, Salcombe 沉船出土了 40 块锡锭、280 块铜锭, 铜锭与锡锭的比例为 7:1(Haifa: 10:1), 正好符合铜、锡料青铜铸造比例, 而 Salcombe 锡锭与青铜器的锡同位素 ( $\delta Sn = (0.073 \pm 0.026)\%u^{-1}$ ) 结果则进一步确定了英国 Cornwall、Erzgebirge 锡矿床的可能性, 结合考古学背景及地理运输条件, 推断英国 Cornwall 锡矿区的 Carnmenellis 与 Land's End Granite Salcombe 锡矿床最可能为 Salcombe 锡锭及青铜器的锡料来源, 铜料则与撒丁岛或西班牙地区的最为匹配。而由英国、法国、以色列出土锡锭的同质性则可推测存在西北欧-地中海锡贸易路线, 将英国生产的锡锭与在欧洲非英国地区生产的铜锭等

原料与青铜器成品一同作为金属商品运输至东地中海区域。

然而,地中海希腊地区 Mochlos 遗址(公元前 1530—1425 年)出土锡锭却表现出与以色列截然不同的锡同位素特征,其只相对富集轻锡同位素,显示出与中亚地区锡矿床更高的匹配度。考古采矿遗址则证明,中亚乌兹别克斯坦、塔吉克斯坦及吉尔吉斯斯坦在距今 5000—4000 年就已出现活跃的锡矿开采活动<sup>[67-70]</sup>。其中,土耳其 Kestel 和 Hisarlık<sup>[71-72]</sup>、伊朗 Deh Hosein 锡矿床<sup>[73]</sup>的开采年代可追溯至青铜时代早期,而位于乌兹别克斯坦和塔吉克斯坦的 Zeravshan valley<sup>[70]</sup>则为青铜时代晚期,中亚地区显示出了极大的锡料供应潜力,甚至可能已经到达伊朗、美索不达米亚平原、阿拉伯半岛及埃及地区<sup>[74-77]</sup>。塔吉克斯坦 Mušiston 锡矿床(公元前 2450—1935 年)附近出土的青铜矿渣(公元前 1900-1400 年)也进一步说明中亚地区矿石开采与金属冶炼的具体情况,该矿渣的锡同位素( $\delta\text{Sn} = (0.023 \pm 0.144)\% \text{u}^{-1}$ )与铜同位素( $\delta^{65}\text{Cu} = 0.22 \pm 0.64\%$ )表现出与 Mušiston 铜锡共生矿的高度匹配性,揭示塔吉克斯坦原地开采、铜锡共熔冶炼的可能性,为早期青铜时代塔吉克斯坦锡料开采与运输提供了新证据。

土耳其 Uluburun 沉船(公元前 1318 年)的锡同位素特征也与上述两地区不同,相对富集重锡同位素,但目前在欧洲和中亚已知同位素数据的锡矿床中尚未找到与之明显匹配的,说明除中亚与欧洲外,地中海地区可能还存在其他锡料来源。

再结合各锡锭样品年代来看,中亚至地中海(希腊)的锡料贸易运输时间要稍早于欧洲至地中海(以色列、土耳其),推测两个锡料来源间可能存在时序性,即先由中亚供给地中海锡料,后由欧洲供给。中亚锡矿床的开采年代亦可佐证该结论。

### 3.2 北欧锡料来源问题

与地中海相似,北欧地区也暂未发现大型锡矿床。对丹麦 Guldbjerg、Stensgård、Rind、Valsømagle 各遗址出土青铜器(青铜时代早中期)的铅、锡、铜同位素及微量元素分析显示,北欧地区青铜器锡料最有可能来自距离较近的 Erzgebirge 锡矿床,Massif Central(法国)、伊比利亚半岛、Mt Bukulja(塞尔维亚)等地的锡矿床亦有可能,各个遗址间虽然存在锡同位素比值差异(Guldbjerg、Valsømagle:  $0.070 \sim 0.075\% \text{u}^{-1}$ ; Rind:  $0.086\% \text{u}^{-1}$ ; Stensgård:  $0.100 \sim 0.103\% \text{u}^{-1}$ ),但彼此差值小于锡矿床之间的区分度,仍具备同一锡源的可能性。铜源则表现出高放射性

低放射性两组类别,可能分别来自 Mitterberg(奥地利)和 Slovak 矿山(斯洛伐克),锡、铜料皆应取材于中欧地区。

### 3.3 南、中欧锡料来源问题

南欧地区的锡矿床分布特点略有不同,虽无大型锡矿床,但也存在几个小型矿床。MASON 等<sup>[63]</sup>利用概率性来源分析系统对南欧巴尔干半岛中部(波黑、保加利亚、罗马尼亚、塞尔维亚)及中欧(奥地利、捷克、匈牙利)地区 113 个遗址出土的 336 件青铜器(青铜时代中期-铜铁并用时期)及 6 个潜在锡矿出产的 150 个锡石样品进行了锡同位素分析,这也是目前最大的青铜器锡同位素数据库,结果表明巴尔干半岛中部地区至少存在三类锡源,其中,塞尔维亚中西部地区兼有重锡同位素比值( $\delta^{124}\text{Sn} > 0.7\%$ )与轻锡同位素比值( $\delta^{124}\text{Sn} < 0.2\%$ ),其对应锡源可能分别为塞尔维亚西部 Mt. Cer 和中部 Mt. Bukulja; 塞尔维亚北部 Vojvodina、罗马尼亚中西部 Transylvania 主要为中锡同位素比值( $\delta^{124}\text{Sn} = 0.2\% \sim 0.7\%$ ),其对应锡源可能为 western Erzgebirge; 塞尔维亚南部及多瑙河下游河谷地区主要为轻锡同位素比值青铜器,该地区目前尚未发现低锡同位素比值锡矿,可能与巴尔干南部(保加利亚、北马其顿、塞尔维亚南部)的未记录锡矿点有关。

中欧地区则相对富集中锡同位素( $\delta^{124}\text{Sn} = 0.2\% \sim 0.7\%$ ),与 Erzgebirge 锡矿床特征相符,铅同位素方面则表现为放射性更高,铜源可能来自 Mitterberg(奥地利),锡、铜料皆应为本土开采流通使用。

综合上述研究成果可知,欧洲大型锡矿床 Erzgebirge 可能供应了北欧、中欧及南欧地区的青铜器锡料,西欧地区则主要以 Cornwall 和 Massif Central 为主。地中海地区的锡料来源则主要有中亚和欧洲的大型锡矿床,除锡料外,该路线同时还运输有铜料、青铜锭及青铜器等,是整合各类青铜制作原料后再统一运输至地中海地区,且铜料与锡料是按照特有比例进行商品配置的,表明专业化青铜贸易网络与青铜冶金技术体系的形成。

### 3.4 中国中原地区锡料来源问题

中国商代中原地区目前暂未发现以当时技术条件可开发利用的锡矿资源,历年来也有“中原说”、“赣湘说”、“燕辽说”、“西南说”等争论,本文尝试基于目前有限的中国青铜器锡同位素数据,对中国中原地区锡料来源问题进行锡同位素视角的分析。

表 2 为 YAMAZAKI 等<sup>[78]</sup>关于中国湖北盘龙

城(商早期,公元前1400年)与北京琉璃河地区(西周,公元前1000-900年)出土6件青铜器,以及新疆、江西、云南出产7件锡石的锡同位素数据,由于锡石

冶炼过程会出现锡同位素分馏现象,因此需要先对青铜器的锡同位素数据进行分馏校正,结合实验室冶炼试验,研究采用了 $(0.66 \pm 0.09)\%$ 的校正值。

表2 样品青铜器与锡石化学成分测定结果

Table 2 Chemical composition of bronze and cassiterite

样品序号	样品类型	来源	铜/%	锡/%	铅/%	铁/%	$\delta^{124/120}\text{Sn}_{\text{SPEX1}}/\%$
1807	青铜刀	湖北盘龙城	83.5	11.3	5.2	0.08	-0.75
1813	青铜箭镞	湖北盘龙城	83.0	9.5	7.5	<0.05	-0.82
1827-3	青铜爵	湖北盘龙城	73.9	8.7	17.2	0.14	-0.62
1829	青铜器皿	湖北盘龙城	75.4	11.9	12.7	0.10	-0.78
1950	青铜面具	北京琉璃河	77.6	9.8	10.1	0.58	-1.03
1953	圆形装饰品	北京琉璃河	81.8	14.2	4.0	<0.05	-0.67
HY38	锡石	新疆萨惹什克锡矿	—	—	—	—	0.09
GL1	锡石	新疆甘梁子锡矿	—	—	—	—	0.34
KM3	锡石	新疆卡姆斯特锡矿	—	—	—	—	-0.14
KM08-1	锡石	新疆卡姆斯特锡矿	—	—	—	—	-0.05
YB-17	锡石	江西岩背锡矿	—	—	—	—	0.11
Dulong	锡石	云南都龙锡矿	—	—	—	—	-0.44
Gejiu	锡石	云南个旧锡矿	—	—	—	—	-0.19

由青铜器锡含量与锡同位素的相关性分析(图1)可知,盘龙城出土青铜中除1827-3外,1807、1813、1829显示出了锡含量与锡同位素的正相关性,且锡同位素更为接近,可能与1827-3具有不同的锡料来源,但由于缺少样品出土相关信息,因此暂无法从类型上和器群关系上解释该差异的原因。

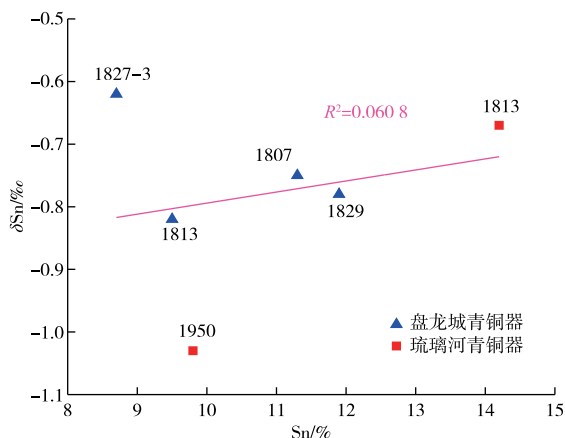


图1 锡含量与锡同位素相关性分析

Fig. 1 Correlation analysis of tin content and tin isotope

由青铜器与锡石锡同位素匹配度分析(图2)可知,基于当前数据,盘龙城出土序号1807、1813、1829青铜器与新疆卡姆斯特锡矿、云南个旧锡矿匹配度更高,而1827-3则与新疆萨惹什克锡矿、江西岩背锡矿的匹配度更高,锡同位素数据更切合彭子成先生主张的“多产地来源说”<sup>[79]</sup>,江西、云南皆有

作为盘龙城锡源的可能。同时,由锡同位素数据可排除云南都龙地区作为潜在锡源的可能性,这或与云南不同锡矿床的开采年代、开采难易度与开采规模有关。而琉璃河遗址2件青铜器间锡同位素数据差异较大,其中,1950显示出了更低的锡同位素比值,1829则与盘龙城的锡同位素特征更为类似,可能存在不同锡源。

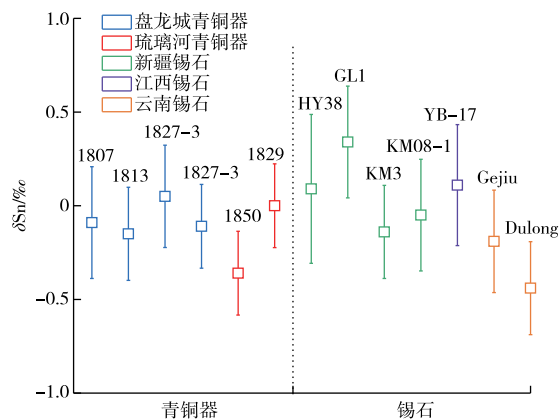


图2 青铜器与锡石锡同位素匹配度分析

Fig. 2 Analysis of tin isotope matching degree between bronzes and cassiterite

#### 4 展望

基于上述研究结果可知,锡同位素分析在锡料来源研究上已有初步的应用,在地中海、北欧等地区的锡料来源的研究中也发挥出重要作用,有望成为锡料示踪的新方法,但同时,锡同位素目前也面临较

多难题亟待解决:

1)锡同位素冶炼分馏造成的锡矿石与青铜器的相关性误差。需要结合实验室冶金考古判断不同冶炼条件锡同位素组成的变化规律,掌握冶炼过程造成的锡同位素分馏规律,系统证明锡同位素分析方法的科学性。

2)缺乏标准化分析模式与数据表征方法。需要使用统一的锡标准溶液、同位素比值和质量分馏校正方法,确保锡同位素数据的准确性,以实现跨区域大数据分析。

3)有限的锡矿床与青铜器数据。需要对锡矿遗址进行样品分析,明确锡矿床成矿年代、成矿原因、伴生矿产、历时性开采情况、同位素及微量元素等基本信息,确保锡矿床与青铜器各项分析数据的有效关联。

通过将锡同位素应用于中国青铜时代锡料来源研究可知,中国各锡矿间的锡同位素比值差异(最大差值0.77‰)要稍小于欧洲地区,各锡矿床间锡同位素比值差异尚未明显显现,还需先重点开展采矿遗址的年代分析与伴生矿产分析,缩小潜在锡源范围,再结合锡同位素分析,以确定概率最大的锡料来源。

但毋庸置疑,锡同位素目前已可实现青铜器的集群分类,确定遗址锡料来源的“单一性”或“多元性”,并能有效排除明显不符合其锡同位素比值范围的锡源,这将大大降低锡料来源问题的争论。同时,锡同位素也展示出其在青铜器回收重熔问题研究中的价值,由锡、铅、铜等金属原料同位素的相关性分析不仅可以证明重熔行为的存在,更可推断出两组分青铜混合、青铜与锡料混合,以及青铜与铜料混合等多种重熔模式,这将为中国古代冶金技术发展以及金属利用行为的研究带来新证据。此外,结合地中海等地区锡源寻找的经验,还可由沿线青铜器所用锡料特征的同质性进一步理清楚程金属贸易网络,从商品运输传播的角度探讨青铜器原料贸易机制及其对文化发展的影响。

**致谢:**本文写作得到大英博物馆亚洲部藏品负责人、牛津大学博士生导师刘睿良教授的指导与帮助,谨致谢忱。

#### 参考文献

- [1] LEHMANN B. Formation of tin ore deposits: a reassessment[J]. *Lithos*, 2020; 105756. DOI: 10. 1016/j. lithos. 2020. 105756.

- [2] 石璋如. 殷代的铸铜工艺[J]. 中央研究院历史语言研究所集刊, 1955, 26: 95-129.  
SHI Z R. Copper casting in the Yin Dynasty [J]. *Collected Works of the Institute of Historical and Linguistic Studies, Academia Sinica*, 1955, 26: 95-129.
- [3] 天野元之助. 殷代产业に関する若干の問題[J]. 东方学报, 1953(2): 231-237.  
MOTONOSUKEA. Some problems related to Shang Dynasty industry [J]. *Oriental Journal*, 1953 (2): 231-237.
- [4] 闻广. 中原古代青铜与锡矿[J]. 地质评论, 1980, 26(4): 331-240.  
WEN G. Ancient bronze and tin mining in the Central Plains [J]. *Geological Review*, 1980, 26(4): 331-240.
- [5] 童恩正, 魏启鹏, 范勇. “中原找锡论”质疑[J]. 四川大学学报(哲学社会科学版), 1984(4): 80-99.  
TONG E Z, WEI Q P, FAN Y. Questioning the theory of "finding tin in the Central Plains" [J]. *Journal of Sichuan University (Philosophy and Social Science Edition)*, 1984(4): 80-99.
- [6] 张光直. 考古学专题六讲[M]. 北京: 文物出版社, 1986: 124-132.  
ZHANG G Z. Six lectures on topics in archaeology [M]. Beijing: Cultural Relics Press, 1986: 124-132.
- [7] 夏湘蓉, 仲均, 王根元. 中国古代矿业开发史[M]. 北京: 地质出版社, 1980: 207-209.  
XIA X R, ZHONG J, WANG G Y. History of mining development in ancient China [M]. Beijing: Geology Press, 1980: 207-209.
- [8] 翦伯赞. 中国史纲要: 第一卷[M]. 上海: 三联书店, 1950: 207.  
JIAN B Z. Outline of Chinese history; Volume 1 [M]. Shanghai: SDX Joint Publishing Company, 1950: 207.
- [9] 郭沫若. 青铜时代[M]. 北京: 人民出版社, 1954: 297-308.  
GUO M R. Bronze age [M]. Beijing: People's Publishing House, 1954: 297-308.
- [10] 陆秋燕, 李延祥. 广西各类型铜鼓的分布与铜锡铅矿点之间的关系: 兼论广西古代铜鼓矿料来源和铸造地问题[J]. 广西民族研究, 2017(1): 143-148.  
LU Q Y, LI Y X. The relationship between distribution of various types of bronze drums and ores source in Guangxi; also on the ores source and cast site of ancient bronze drums in Guangxi [J]. *Guangxi Ethnic Studies*, 2017(1): 143-148.
- [11] 刘锦新. 泛论我国锡矿的主要成因: 工业类型的特征及其成矿分区[J]. 锡矿地质参考之(三), 1980: 199-202.

- LIU J X. A general discussion on the main causes of tin ores in China; characteristics of industrial types and their mineralization zoning[J]. Tin Mining Geological References(Ⅲ), 1980; 199-202.
- [12] 廖苏平. 试论中国青铜时代锡矿的来源[J]. 南方文物, 2002(2); 30-40.
- LIAO S P. An experimental study of the sources of tin ore in Bronze Age China [J]. Cultural Relics in Southern China, 2002(2): 30-40.
- [13] 陈光祖. 商代锡料来源初探[J]. 考古, 2012(6); 54-68.
- CHEN G Z. A preliminary study on the sources of tin in the Shang Dynasty [J]. Archaeology, 2012 (6): 54-68.
- [14] 南普恒, 潜伟, 李延祥, 等. 羊舌晋侯墓地铜器矿料来源的微量元素分析[J]. 中原文物, 2017(2); 100-106.
- NAN P H, QIAN W, LI Y X, et al. On the copper provenance of bronze unearthed from the Yangshe Cemetery: a trace-element study[J]. Cultural Relics of Central China, 2017(2); 100-106.
- [15] 金正耀. 晚商中原青铜的矿料来源研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 1984.
- JIN Z Y. A study on the ore sources of Late Shang Central Plains bronzes[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 1984.
- [16] 易德生. 科技考古视野下的商王朝锡料来源与“金道锡行”[J]. 中国社会科学, 2013(5); 163-185.
- YI D S. The source of tin and the “Copper-tin Road” of the Shang Dynasty in the perspective of Archaeometry[J]. Social Sciences in China, 2013(5); 163-185.
- [17] 田建花, 马江波. 先秦青铜生产的锡料来源探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(12); 67-72.
- TIAN J H, MA J B. Discussion on sources of tin material for Bronze production in Pre-Qin Dynasty[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2017(12); 67-72.
- [18] MOLOFSKY L J, KIKKICK D, DUCEA M N, et al. 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, 2014, 50; 440-450.
- [19] BEGEMANN F, KALLAS K, SCHMITT-STRECKER S, et al. Tracing ancient tin via isotope analyses[J]. Diseases of the Nervous System, 1999. DOI: 10. 1007/ BF01562517.
- [20] GALILI E, GALE N, ROSEN B. A late Bronze Age shipwreck with a metal cargo from Hishuley Carmel, Israel[J]. International Journal of Nautical Archaeology, 2013, 42(1); 2-23.
- [21] BERGER D, BRÜGMANN G, PERNICKA E. On smelting cassiterite in geological and archaeological samples; preparation and implications for provenance studies on metal artefacts with tin isotopes [J]. Springer Berlin Heidelberg, 2019 (1). DOI: 10. 1007/ s12520-017-0544-z.
- [22] ROSMAN K J R, LOSS R D, LAETER J R D. The isotopic composition of tin[J]. International Journal of Mass Spectrometry & Ion Processes, 1984, 56 (3): 281-291.
- [23] ROSMAN K J R, MCNAUGHTON N J. High-precision measurement of isotopic fractionation in tin[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1987, 75(1): 91-98.
- [24] GALE N H. The isotopic composition of tin in some ancient metals and the recycling problem in metal provenancing[J]. Archaeometry, 2010, 39(1): 71-82.
- [25] CLAYTON R, ANDERSSON P, GALE N H, et al. Precise determination of the isotopic composition of Sn using MC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2002, 17(10): 1248-1256.
- [26] MOYNIER F, FUJII T, TELOUK P. Mass-independent isotopic fractionation of tin in chemical exchange reaction using a crown ether[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 632(2): 234-239.
- [27] WANG X, FITOUSSI C, BOURDON B, et al. A new method of Sn purification and isotopic determination with a double-spike technique for geological and cosmochemical samples [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(5): 1009-1019.
- [28] ALBAREDE F, TELOUK P, BLICHERT-TOFT J, et al. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(12): 2728-2744.
- [29] 王倩, 侯清华, 张婷, 等. 铜同位素测定方法研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(3): 497-506.
- WANG Q, HOU Q H, ZHANG T, et al. Progresses of copper isotope analytical methods [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(3): 497-506.
- [30] CREECH J B, MOYNIER F, BADULLOVICH N. Tin stable isotope analysis of geological materials by double-spike MC-ICPMS[J]. Chemical Geology, 2017, 457; 61-67.
- [31] POWELL W, YAO J M, MATHUR R, et al. Sn-isotope fractionation as a record of hydrothermal redox reactions[J]. American Mineralogist, 2018, 103: 1591-1598.

- [32] WANG D, MATHUR R, POWELL W, et al. Experimental evidence for fractionation of tin chlorides by redox and vapor mechanisms [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 250: 209-218.
- [33] BRUEGMANN G, LOCKHOFF N, ROBERTS B W, et al. The Salcombe metal cargoes: new light on the provenance and circulation of tin and copper in Later Bronze Age Europe provided by trace elements and isotopes [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2022, 138: 105543. DOI: 10.1016/j.jas.2022.105543.
- [34] YAMAZAKI E, NAKAI S I, YOKOYAMA T, et al. Tin isotope analysis of cassiterites from Southeastern and Eastern Asia [J]. *Geochemical Journal*, 2013, 47(1): 21-35.
- [35] BALLIANA E, ARAMEND M, RESANO M. Copper and tin isotopic analysis of ancient bronzes for archaeological investigation: development and validation of a suitable analytical methodology [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(9): 2973-2986.
- [36] MASON A H, POWELL W G, BANKOFF H A, et al. Tin isotope characterization of bronze artifacts of the central Balkans [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2016, 69: 110-117.
- [37] BERGER D, FIGUEIREDO E, BRUGMANN G, et al. Tin isotope fractionation during experimental cassiterite smelting and its implication for tracing the tin sources of prehistoric metal artefacts [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2018, 92: 73-86.
- [38] BERGER D, SOLES J S, GIUMLIA-MAIR A R, et al. 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*, 2019, 14(6): e0218326. DOI: 10.1371/journal.pone.0218326.
- [39] BERGER D, BRUEGMANN G, FRIEDRICH R, et al. Shiny bronze in glassy matter: an inconspicuous piece of slag from the Bronze Age mining site of Musiston (Tajikistan) and its significance for the development of tin metallurgy in Central Asia [J]. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2022. DOI: 10.1007/s12520-022-01606-2.
- [40] BERGER D, BRÜGMANN G, BUNNEFELD J, et al. Identifying mixtures of metals by multi-isotope analysis: disentangling the relationships of the Early Bronze Age swords of the Apa-Hajdusámson type and associated objects [J]. *Archaeometry*, 2021. DOI: 10.1111/arc.12714.
- [41] LI C Y, ZHANG R Q, DING X, et al. Dating cassiterite using laser ablation ICP-MS [J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 72: 313-322.
- [42] GUO J, ZHANG R Q, LI C Y, et al. Genesis of the Gaosong Sn-Cu deposit, Gejiu district, SW China: constraints from in situ LA-ICP-MS cassiterite U-Pb dating and trace element fingerprinting [J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 92: 627-642.
- [43] YUAN S D, PENG J T, HU R Z, et al. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China) [J]. *Mineralium Deposita*, 2008, 43(4): 375-382.
- [44] ZHANG R Q, LEHMANN B, SELTMANN R, et al. Cassiterite U-Pb geochronology constrains magmatic-hydrothermal evolution in complex evolved granite systems: the classic Erzgebirge tin province (Saxony and Bohemia) [J]. *Geology*, 2017, 45(12): 1095-1098.
- [45] 涂家润, 崔玉荣, 周红英, 等. 锡石 U-Pb 定年方法评述 [J]. *地质调查与研究*, 2019(12): 241-249.
- TU J R, CUI Y R, ZHOU H Y, et al. Review of U-Pb dating methods for cassiterite [J]. *Geological Survey and Research*, 2019(12): 241-249.
- [46] MOSCATI R J, NEYMARK L A. U-Pb geochronology of tin deposits associated with the Cornubian Batholith of southwest England: direct dating of cassiterite by in situ LA-ICPMS [J]. *Mineralium Deposita*, 2020, 55(1): DOI: 10.1130/g39634.1.
- [47] GANERD M, CHEW D M, SMETHURST M A, et al. Geochronology of the tardree rhyolite complex, Northern Ireland: implications for zircon fission track studies, the North Atlantic Igneous province and the age of the Fish Canyon sanidine standard [J]. *Chemical Geology*, 2011, 286(3/4): 222-228.
- [48] MARIGNAC C, CUNEY M. Ore deposits of the French Massif Central: insight into the metallogensis of the Variscan collision belt [J]. *Mineralium Deposita*, 1999, 34(5/6): 472-504.
- [49] LEROUGE C, GLOAGUEN E, WILLE G, et al. Distribution of In and other rare metals in cassiterite and associated minerals in Sn±W ore deposits of the western Variscan Belt [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2017. DOI: 10.1127/ejm/2017/0029-2673.
- [50] ROMER R L, THOMAS R, STEIN H J, et al. Dating multiply overprinted Sn-mineralized granites: examples from the Erzgebirge, Germany [J]. *Mineralium Deposita*, 2007, 42(4): 337-359.
- [51] RIZVANOVA N G, SKUBLOV S G, CHEREMAZOVA E V. Geology age of hydrothermal processes in the Central Iberian zone (Spain) according to U-Pb dating of

- cassiterite and apatite[J]. 2018. DOI:10.18454/PMI.2017.3.275.
- [52] BONI M, STEIN H J, ZIMMERMAN A, et al. Re-Os age for molybdenite from SW Sardinia (Italy): a comparison with  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of Variscan granitoids[J]. *Millpress*, 2003; 247-250.
- [53] HURAI V, CHOVAN M, MONIKA H, et al. Slovak ore mountains; origin of hydrothermal mineralization and environmental impacts of mining [J]. *Acta Mineralogica-Petrographica*, 2010; 2-36.
- [54] PAVLOVA G G, BORISENKO A S. The age of Ag-Sb deposits of central Asia and their correlation with other types of ore systems and magmatism[J]. *Ore Geology Reviews*, 2009; 35(2): 164-185.
- [55] SELTMANN R. Preliminary non-fuel mineral resource assessment of Afghanistan-2007 [M/OL]. *Afghanistan Geological Survey*, 2001. DOI: 10.2113/econgeo.107.7.1515-a
- [56] MELCHER F, GRAUPNER T, HANS-EIKE G, et al. Tantalum-(niobium-tin) mineralisation in African pegmatites and rare metal granites; constraints from Ta-Nb oxide mineralogy, geochemistry and U-Pb geochronology[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 64: 667-719.
- [57] YENER K A, SAYRE E V, JOEL E C, et al. Stable lead isotope studies of central Taurus ore sources and related artifacts from eastern Mediterranean Chalcolithic and Bronze Age sites [J]. *Journal of Archaeological Science*, 1991, 18(5): 541-577.
- [58] YAZGAN E. Cassiterite (tin) mineralization related with Erciyes Volcanic Activities and the mode of formation of the Hematite-Cassiterite-Yazganite-Tridymite Paragenesis and its implication for bronze alloys[J]. 2013. DOI:10.13140/RG.2.2.14894.51527.
- [59] POWELL W, JOHNSON M, PULAK C, et al. From peaks to ports; insights into tin provenance, production, and distribution from adapted applications of lead isotopic analysis of the Uluburun tin ingots[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2021, 134: 105455. DOI: 10.1016/j.jas.2021.105455.
- [60] RAPP G. Trace elements as a guide to the geographical source of tin ore smelting experiments[M]//FRANKLIN A D, OLIN J S, WERTIME T A. The search for ancient tin. U. S. Government Printing Office, Washington D C, 1978; 59-63.
- [61] GRANT M R. The sourcing of Southern African tin artifacts[J]. *Journal of Archaeological Science*, 1999, 26(8): 1111-1117.
- [62] ROTHE R D, Jr GRR. Trace element analysis of Egyptian eastern desert tin and its importance to Egyptian archaeology[M]//HUSSEIN A, MIELE M, RIAD S. Proceedings of the Egyptian-Italian seminar on the geosciences and archaeology in the Mediterranean countries. Special Publication 70. Cairo: The Geological Survey of Egypt, 1995; 229-244.
- [63] MASON A, POWELL W, BANKOFF H A, et al. Provenance of tin in the Late Bronze Age balkans based on probabilistic and spatial analysis of Sn isotopes[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2020, 122: 105181. DOI:10.1016/j.jas.2020.105181.
- [64] MUHLY J D. New evidence of sources and trade in Bronze Age tin [M]//FRANKLIN A D, OLIN J S, WERTIME T A. The search for ancient tin. Washington D C: Smithsonian Institute Press, 1978; 43-48.
- [65] MUHLY J D. Tin trade routes of the Bronze Age[J]. *American Scientist*, 1973, 61: 404-413.
- [66] MUHLY J D. Sources of tin and the beginnings of bronze metallurgy[J]. *American Journal of Archaeology*, 1985, 89(2): 275-291.
- [67] CIERNY J, WEISGERBER G. Bronze Age tin mines in central Asia[M]//GIUMLIA-MAIR A R, LO SCHIAVO F. The problem of early tin; acts of the XIV th UISPP Congress, University of Liège, Belgium, 2-8 September 2001. BAR International Series 1199. Oxford: Archaeopress, 2003; 23-31.
- [68] STÖLLNER T, SAMASCHEV Z, BERDENOV S, et al. Tin from Kazakhstan; steppe tin for the West[M]//YALÇINÜ. Anatolian Metal V. Der Anschnitt, Beiheft 24. Bochum; Deutsches Bergbau-Museum; 2011; 231-252.
- [69] GARNER J. Das zinn der bronzezeit in Mittelasien II : die montanarchäologischen forschungen an den Zinnlagerstätten[C]//Archäologie in Iran und Turan 12. Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbau Museum Bochum 194. Bochum; Deutsches Bergbau-Museum, 2013.
- [70] GARNER J. Bronze Age tin mines in central Asia[C]//HAUPTMANN A, MODARRESSI-TEHRANI D. Archaeometallurgy in Europe III : proceedings of the 3rd International Conference, Deutsches Bergbau-Museum Bochum, June 29-July 1, 2011. Der Anschnitt, Beiheft 26. Bochum; Deutsches Bergbau-Museum, 2015: 135-143.
- [71] YENER K A, OZBAL H. Kestel; an early Bronze Age source of tin ore in the Taurus Mountains, Turkey[J]. *Science*, 1989; 244, 200-203.
- [72] YENER K A, KULAKOLU F, YAZGAN E, et al.

- New tin mines and production sites near Kültepe in Turkey: a third-millennium BC highland production model[J]. *Antiquity*, 2015, 89(345):596-612.
- [73] NEZAFATI N, PERNICKA E, MOMENZADEH M. Introduction of the Deh Hosein ancient tin-copper mine, western Iran: evidence from geology, archaeology, geochemistry and lead isotope data [J]. *TUBA-AR*, 2009(12):223-236.
- [74] CLEUZIUS S, BERTHOUD T. Early tin in The Near East: a reassessment in the light of new evidence from Western Afghanistan [J]. *Expedition*, 1982, 25(1): 14-19.
- [75] PARZINGER H, BOROFKA N. Woher stammt das zinn der bronzezeit in Mittelasien [J]. *Archäologie in Deutschland*, 2001(3):12-17.
- [76] PARZINGER H, BOROFKA N. Das zinn der bronzezeit in Mittelasien I; die siedlungsarchäologischen untersuchungen im umfeld der Zinnlagerstätten. *Archäologie in Iran und Turan* 5[C]//Philipp von Zabern, Mainz, 2003.
- [77] THORNTON C P, LIEZERS L K, LIEZERS C C, et al. Stech and pigott revisited; new evidence concerning the origins of tin bronze in the light of chemical and metallographic analyses of the metal artefacts from Tepe Yahya, Iran [C]//KARS H, BURKE E. Proceedings of the 33rd International Symposium on Archaeometry. 22-26. April 2002, Amsterdam. *Geoarchaeological and Bioarchaeological Studies* 3. University of Amsterdam, Amsterdam, 2002:395-398.
- [78] YAMAZAKI E, NAKAI S, SAHOO Y, et al. Feasibility studies of Sn isotope composition for provenancing ancient bronzes [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2014, 52:458-467.
- [79] 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 destination of ancient mineral materials in Jiangxi, Hubei and Anhui provinces [J]. *Archaeology*, 1997(7):53-61.

#### (上接第 60 页)

- [9] 谢铿, 王海北, 刘三平, 等. 高锂盐湖卤水萃取分离硼 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020(8):30-35.
- XIE K, WANG H B, LIU S P, et al. Extraction and separation of boron from salt lake brine containing high lithium [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2020(8):30-35.
- [10] 李贺, 宁顺明, 张丽芬, 等. 盐湖老卤中硼的萃取工艺研究 [J]. *矿冶工程*, 2020, 40(3):107-110, 115.
- LI H, NING S M, ZHANG L F, et al. Technique for extraction of boron from salt lake brines [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2020, 40(3):107-110, 115.
- [11] 徐振亚, 苏慧, 张健, 等. 萃取法在盐湖卤水提硼中的研究进展 [J]. *过程工程学报*, 2021, 21(11):1259-1268.
- XU Z Y, SU H, ZHANG J, et al. Progress in boron recovery from salt lake brines by solvent extraction [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2021, 21(11):1259-1268.
- [12] 熊妍, 鲍宗必, 邢华斌, 等. 盐湖卤水提硼萃取剂的研究进展 [J]. *化工进展*, 2012, 31(8):1647-1655.
- XIONG Y, BAO Z B, XING H B, et al. Progress in extractant for boron recovery from salt-lake brine [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(8):1647-1655.