湖北白龙洞遗址骨化石表面 的黑色膜壳状物质

郑利平¹,武仙竹¹,金普军²,常云平³

(1. 重庆师范大学科技考古与文物保护技术实验室,重庆400047;2. 陕西师范大学材料科学与工程学院,西安710062;3. 重庆师范大学历史与社会学院,重庆400047)

摘 要:本文采用扫描电镜/能谱、X-射线衍射、红外光谱分析等不同检测方法,对湖北郧西县白龙洞 红色黏土地层中出土的骨化石表面黑色膜壳状物质进行检测分析。分析结果为骨化石表面黑色膜壳层中 含有碳羟磷灰石 [Ca₁₀(PO₄)₃(CO₃)₃(OH)₂]、方解石(CaCO₃),以及菱铁矿(FeCO₃)、赤铁矿(Fe₂O₃)、 磷铁矿 [Fe₂₅(PO₄)₁₄(OH)₂₄]等。其中显色物相主要为菱铁矿、赤铁矿与磷铁矿的共生沉积物。菱铁矿、 赤铁矿与磷铁矿三者共生,使骨化石表面膜壳状矿物质层整体颜色呈现为黑色。该层黑色膜壳状矿物质 层的形成原因,与化石周围土壤中的 CO₃²和 Fe 有关。该层黑色膜壳状矿物质的存在,对红色黏土中骨 化石长期保存有一定保护作用,它能阻隔和减轻埋藏环境中酸性腐蚀、地层挤压等自然原因对化石标本 造成破坏,因此也使骨化石能够保存得较为完整。

关键词:骨化石,黑色物质,矿物,扫描电镜,红外光谱,X-射线衍射 中图法分类号:Q983⁺.3; 文献标识码:A; 文章编号:1000-3193(2012)04-0364-07

1前言

白龙洞遗址位于湖北省郧西县安家乡神雾岭村4组,地理坐标为32°59′40.0″N, 110°31′33.6″E,海拔550m。遗址地处秦岭造山带武当隆起西北缘中、低山地区,山沟下 切较深,但山岭顶部较为平缓^[1]。根据上世纪80年代以来的发现和研究,已基本确定白 龙洞是中更新世早期秦岭南麓的古人类活动遗址^[2-3]。近年的进一步调查和试掘发现,该 遗址的骨化石表面保存有较多人工改造痕迹(包括锤击、切割、砍斫、戳刺等痕迹)、其 他动物改造痕迹(包括有食肉目动物啃咬痕、啮齿目动物啃咬痕、偶蹄目动物踩踏痕等)^[2], 并且还较普遍地覆盖有一层黑色矿物质(图1:1-4)^[1]。此前,已对骨化石表面的各种痕 迹现象做过初步分析和研究,本文是对骨化石表面的黑色胶结物的分析和探讨。

化石表面的胶结物与化石埋藏环境、实体化石的石化作用(fossilization)等紧密相关^[4]。 本文通过使用扫描电镜/能谱、X-射线衍射、红外光谱分析等检测方法,对骨化石表面 黑色覆盖物进行检测分析。这种对化石表层矿物质的检测分析工作,为认识白龙洞遗址化 石埋藏现象、化石保存环境等可提供基础信息,同时也为我国古人类遗址调查、古生物化 石埋藏条件、化石成因分析等提供参考资料。

作者简介:郑利平(1976-),女,陕西子洲人,重庆师范大学科技考古与文物保护技术实验室副教授,文物保护与科技考古专业。

收稿日期: 2011-11-14; 定稿日期: 2012-05-11

基金项目: 中国科学院重点部署项目资助 (KZZD-EW-03); 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA05130101) 资助

通讯作者:武仙竹(1966-),男,湖北郧西人,重庆师范大学科技考古与文物保护技术实验室教授,古人类学与旧石器时代 考古学专业, Email: the 168@cqnu.edu.cn

2 标本提取

白龙洞遗址地层自上而下共有8层,化石主要出土于第2层。第1层为黄褐色黏土层, 土质细腻,结构较松散,局部夹杂棕黄色黏土,厚约0.50m,夹杂零星碎化石。第2层为 棕红色黏土层,土质细腻,结构致密,该层在洞穴内近水平状分布,厚约0.54m,含有丰 富的动物化石和古人类活动遗迹(石制品、骨制品和人类化石等)。第3-8层土质较为细 腻,为棕色、褐色砂质黏土层或砂砾层,基本为自然堆积层,未发现人类活动遗迹和动物 化石^[1]。2007年,课题组在白龙洞遗址试掘过程中,一方面对发现化石的现场进行详细 观察,一方面也对出土、提取的3000多件动物骨骼化石标本进行基本的观测、统计,发 现遗址中约77%左右的化石表面,均不同程度地(或多或少)覆盖着一层黑色膜壳状矿物质。 该层黑色矿物质质地坚硬,经使用磁铁验证,该层矿物质无磁性。有较多标本表面的黑色 矿物质层,是覆盖在人类和其他动物的改造痕迹之上。这种特点反映,黑色矿物质层是 骨骼被人类和其他动物改造、并原地埋藏之后,在围岩地层内石化过程中而逐步产生的。

黑色矿物质在化石表面的覆盖,对化石表面改造痕迹的科学研究造成一定难度。该 层黑色物质是什么成分?是什么原因附着于骨化石表面?与化石形成和埋藏过程有什么关 系?为揭示该层黑色物质与化石之间的关系,课题组决定以发掘获取的T1W2②:52号 标本(大型哺乳动物管状骨,图1:1)为实验样品,分别采用X-射线衍射、红外光谱、 扫描电镜等多种实验技术进行实验分析,探讨化石表面黑色物质的化学成分及其形成机理。

3 检测方法

陕西师范大学化学实验教学中心采用下列3种方法对遗址化石进行了分析:

3.1 扫描电镜 /X 射线能谱分析

扫描电镜为 FEI 公司的 Quanta-200 型环境扫描电子显微镜,配有 EDAX Genesis-2000X-射线能谱仪 (EDS),谱仪分辨率 <131eV。测试条件为高真空模式,加速电压 20KV,扫描过程中对样品表面使用了喷金功能(扫描过程中如果样品不导电,样品上会 累积较多负电荷而影响成像质量;对样品表面喷金后可增强导电性能、保障检测分析的准确性)。

3.2 X-射线衍射分析

分析仪器为日本 Rigalcu 生产的 D/Max-3c 全自动 X-射线衍射仪,额定功率为 3KW,电压、电流稳定性±0.3%,X射线管电压最大60KV,管流最大80mA,测角计半 径185mm,20扫描范围为3°~160°;测角计精度-0.02°~0.02°。利用 Jade 分析软件对 X-射线衍射图谱进行物相鉴定。样品制备工作,是采用刮膜的方法提取黑色膜壳状物质。刮 取黑色膜壳状物质时,在其底部保留有残余层,从而保证黑色膜壳状物质样品的纯洁性, 排除其他物质对分析结果的影响。



图 1 白龙洞遗址骨化石出土现场及化石标本 Figure 1 Excavated spot and fossil bones at Bailong Cave site

表面沉积有黑色矿物质的哺乳动物管状骨(T1W2②: 52); 2. 表面沉积有黑色矿物质的华丽黑鹿左下颌骨(T1W2②: 57); 3. 白龙洞遗址化石出土现场(T1W2探方); 4. 表面沉积有黑色矿物质的虎左上颌(T1W2②: 63); 5, 6. 黑色矿物质在化石表面的不同沉积状态(T1W2②: 63, 局部)

3.3 红外光谱分析

实验设备为傅立叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer),该 仪器为德国 Brucher 公司生产。样品制备与 X—射线衍射分析的方法相同。光谱仪型号为 EQUINX55,光谱范围 7500-370cm⁻¹。远红外线工作区间:450~60cm⁻¹。光谱分辩率优于 0.2cm⁻¹。红外光谱透过率精度优于 0.1%T。信噪比(即 Signal to Noise Ratio,指设备输出 信号与电压噪声的比值,信噪比越高则所受杂声影响越小)高于 3600:1。分析工作中使 用了溴化钾压片法(先将样品碾磨成细小颗粒,再把它与干燥的 KBr 粉末均匀混合,然 后把混合样品置于 KBr 压片模具中,模压生产一个 KBr 压片以供实验)。

4 实验分析

4.1 扫描电镜分析结果

样品经切割打磨,在扫描电镜下观察黑色矿物质的形貌(图2:1)。可以看到,黑 色矿物质是以多个小颗粒的形态聚集、沉积(胶结)在化石的表面上,具有清晰的膜壳状 特征,未见磨损、碰撞迹象。黑色矿物质的这种沉积特点反映,遗址化石没有经过水流或



图 2 白龙洞遗址骨化石实验分析 Figure 2 Experimental analysis of the fossil bone at the Bailong Cave site 1. 黑色物质的形貌及元素分析区 2. 黑色物质元素分析能谱图

其他自然营力的搬运^[5],这为白龙洞遗址的化石埋藏属于原地埋藏提供了证据。这一观察、 分析结果,与学者此前对骨骼化石表面人工改造痕迹的研究结果(属于原地埋藏类型)也 是相符合的^[3]。原地埋藏、保存起来的化石,是由于生物体没有经受任何介质的搬运, 在死亡或人类遗弃地点被较快掩埋,化石个体一般较为完整,少有搬运介质冲磨和碰撞迹 象^[6]。扫描电镜形貌观察中,发现化石表面有极少不规则的小空洞,推测是动物骨骼化 石在高能化学环境下的溶蚀空洞,而与搬运介质的破坏现象无关。

根据 X 射线能谱仪分析出的能谱图(图 2:2)和元素检测结果(表 1)研究发现, 黑色矿物质中含有 C, O, Fe, P, Ca;其中 Ca、O 含量较高,均达 30%以上;其次为 P 和 C,

含量都在15% 左右, P含量远低于O含量; Fe含量相对较低,只有7.24%。在这5 种矿物质元素里,黑色物质的显色元素 是 Fe 的化合物。由此推测,黑色矿物质 的显色物相为铁的化合形态,而不是此 前通常所认为的是 Mn 元素的呈色现象 (在元素能谱分析中未发现 Mn 的存在)。

表1 骨化石表面黑色物质 X 射线能谱元素分析结果 Table 1 Result of X-ray energy spectrum analysis for the black substance

	 ~		
			1

Element	Ca	0	Р	С	Fe
Wt%	32.67	30.27	15.95	13.87	07.24

4.2 红外光谱分析结果

红外光谱的基本原理是当分子吸收光能后,使物质分子振动加激(振幅扩大)。在 此基础上,通过分子内部原子间的振动及转动信息等,来分析物质分子结构等。

由化石表层黑色物质红外光谱图(图3:1)和光谱振动带列表(表2)可知,在波 长为1041 cm⁻¹、604 cm⁻¹、567 cm⁻¹、471 cm⁻¹位置出现 PO₄³⁻的谱带,1041 cm⁻¹处的吸收 为最强带,604 cm⁻¹、567 cm⁻¹处为双峰组成,分裂宽度较大,分裂深度较小,471 cm⁻¹处 的谱带弱;在波长为1418 cm⁻¹、866 cm⁻¹的位置出现 CO₃²⁻的谱带,1418 cm⁻¹处的谱带较强, 866 cm⁻¹处的谱带弱;在波长为3446 cm⁻¹-3410 cm⁻¹的位置出现 H₂O 的谱带;在1871-1340 cm⁻¹ 区域总体出现两个较大的谱带,但两带又出现若干分裂峰,这种现象可以解释为 PO₄³⁻、 CO₃²⁻在分子结构中同时交代,以致这一区域出现较为复杂的红外光谱。动物硬骨本身的 无机化学成分主要是羟磷灰石 [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂],占硬骨的 65%,经过长期的石化作用



Figure 3 Experiment analysis of the fossil bone at the Bailong Cave site 1. 黑色物质红外光谱图 2. 黑色物质 X- 射线衍射图谱

后形成骨化石, CO₃²⁻占据了部分 PO₄³⁻ 的位置。从红外谱图可以明显看出这一现象。

红外光谱分析结果表明,黑色物质当中含有 PO₄³⁻、CO₃²⁻等基团以及含水化合物,这 是物相定性鉴定的有力参考依据。与矿物的红外光谱^[7]比对,结合扫描电镜分析结果, 黑色物质的主要物相鉴定为碳羟磷灰石,也有可能存在碳酸钙、菱铁矿、氧化铁、磷铁矿等。

4.3 X-射线衍射分析结果

X 射线衍射仪分析数据经 Origin5.0 软件处理,形成图谱(图3:2)。再采用 Jade5.0 物相鉴定软件分析鉴定。化石表面的这层黑色物质成分较为复杂,结晶化程度不 够好,衍射峰繁杂,物相鉴定难度很大。

利用 Jade5.0 物相鉴定软件进行化石物相鉴定时,需要考虑三个基本要素:一是衍射 图谱的衍射峰;二是其他分析技术提供的可能存在的元素与基团,这里我们参考前面 X 射线能谱元素分析结果与红外光谱分析结果,将这些可能存在的元素和基团在物相鉴定时 作为重要的参考依据;三是考古出土现状、埋藏土壤以及地质环境。

经过严格的X衍射图谱衍射峰比对,发现衍射谱图在d=2.7799、2.6799、3.4600、2.2313、1.9290、1.8380、1.7360、3.0392等位置的衍射峰与碳羟磷灰

石 $[Ca_{10}(PO_4)_3(CO_3)_3(OH)_2]$ 的标准图谱相吻合; d=3.0350、1.9127、1.8748 等位置的衍射峰与方解石(CaCO_3)的标准图谱相吻合; d=3.3118、2.6448、2.3258、2.0661、1.8701、1.6557、1.6122、4.8810 等位置的衍射峰与磷铁矿 $[Fe_{25}(PO_4)_{14}(OH)_{24}]$ 的衍射峰相吻合; d=2.7860、1.7315、3.5930、2.3459、2.1321、1.9626 等的衍射峰与菱铁矿 $[FeCO_3]$ 的衍射峰相吻合 $^{[7]}$; d=2.6947、2.5117、1.6898、1.8357、1.4827、1.4500、3.6845、2.1996等位置的衍射峰与赤铁矿 (Fe_2O_3)的衍射峰相吻合 $^{[8]}$ 。由

		•			1 4		. I	
Table	2	Vibrat	ion pos	sition	of the	FIR	spectru	m
表 2 、	骨	化石表	面黑色	物质纲	红外光	谱振	动带位	置

红外吸收带	频率(cm ⁻¹)	吸收带强弱程度			
H_2O	34463410	小分裂极多, 较强			
H_2O	1871-1560	小分裂极多, 较强			
CO3 ²⁻	1560-1340	小分裂极多, 较强			
PO ₄ ³⁻	1041	最强			
PO4 ³⁻	960	很弱			
CO3 ²⁻	874, 866	双分裂带,弱			
PO4 ³⁻	604, 567	双分裂带,较强			
PO ₄ ³⁻	471	较强			

• 368 •

• 369 •

此推断黑色物质的主要物相有: 碳羟磷灰石 $[Ca_{10}(PO_4)_3(CO_3)_3(OH)_2]$ 和方解石 $(CaCO_3)$, 还存在菱铁矿 $[FeCO_3]$ 、赤铁矿 (Fe_2O_3) 和磷铁矿 $[Fe_{25}(PO_4)_{14}(OH)_{24}]$, 其中显色物 相为菱铁矿、赤铁矿 与磷铁矿。

在物相鉴定的过程中,经与铁锰矿物的衍射峰比对,分析样品的衍射峰强度(diffraction peak intensity)不与铁锰矿物质接近,故排除了该黑色物质为铁锰矿物的推测。

5 讨论与结论

5.1 分析结论

经扫描电镜 / 能谱分析、X- 射线衍射分析、红外光谱分析推断, 白龙洞遗址骨化石 表面黑色膜壳状矿物质中含有碳羟磷灰石 [Ca₁₀(PO₄)₃(CO₃)₃(OH)₂]、方解石 (CaCO₃), 以及菱铁矿 [FeCO₃]、赤铁矿 (Fe₂O₃)、磷铁矿 [Fe₂₅ (PO₄)₁₄(OH)₂₄] 等。其中显色物 相为菱铁矿、赤铁矿与磷铁矿。赤铁矿、菱铁矿、磷铁矿三者共生, 使化石表面的颜色为 黑色,和碳羟磷灰石、方解石等一起在骨化石表面形成一层黑色的矿物质保护层。

5.2 成因分析

动物骨骼在长期石化作用中, CO₃²⁻首先侵入骨组织, 主要由无机化学成分 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂变为Ca₁₀(PO₄)₃(CO₃)₃(OH)₂。化石中CO₃²⁻含量增高, CO₃²⁻占据了部 分PO₄³⁻的位置,由羟基磷灰石变成为碳羟磷灰石^[9]。骨化石中的CaCO₃一部分是动物骨 骼原有的成分,一部分来源于埋藏的岩土矿物。Ca₁₀(PO₄)₃(CO₃)₃(OH)₂和CaCO₃成为骨 化石的主体成分。随着CO₃²⁻占据PO₄³⁻的位置,PO₄³析出游离在骨化石的周围。当周围 土壤中含水量、CO₃²⁻与铁含量上升时,在适当的动力学条件下缓慢沉积,逐渐形成了菱 铁矿、赤铁矿与磷铁矿的共生矿物。菱铁矿颜色为黄棕、灰棕、灰、黄灰、绿灰、浅绿、 白;赤铁矿颜色由灰到黑,有时为暗褐红色;磷铁矿呈现颜色深绿并逐渐过渡为绿黑色^[7]。 三者共生,颜色相减,随使骨化石表面的的黑色膜壳状矿物质呈现为黑色。在化石标本表 面矿物质不同沉积现象的对比中,可以看出这种黑色矿物质是在缓慢的沉积过程中逐渐富 集形成的(图1:5,6)。白龙洞遗址红色黏土中含有较多的氧化铁物质,并且存在垂直 渗流的水流溶蚀和沉积条件^[10],这为白龙洞遗址化石表面形成矿物质薄膜提供了条件。

5.3 黑色矿物质对化石的保护作用

白龙洞遗址出土动物化石的地层为红色黏土^[1],这是一种酸性、高铁土壤化石埋藏环 境。化石表面这层黑色矿物质的存在,一定程度上阻止了骨化石在高能化学环境(强酸性 环境)下遭受强烈腐蚀。扫描电镜观测发现,大部分骨化石表面有少数溶蚀空洞,但这种 细弱的空洞未大面积出现。分析其原因,可能正是因为有这层黑色矿物质的隔离、保护作 用,使化石受到的风化、腐蚀程度较弱,并使之保存较为完好。

5.4 研究意义

化石是我们进行地层古生物学和古人类学研究的重要材料,我国北方化石埋藏以阶 地堆积为主,南方化石埋藏以洞穴堆积为主^[2,4,6]。但长期以来,化石埋藏环境及其形成 机理分析研究较为薄弱,特别是我国南方洞穴化石的埋藏环境研究很少。本文以白龙洞古

31 卷

人类遗址出土的骨骼化石为标本,对其进行多种实验技术分析,发现该遗址化石表面存在 有碳羟磷灰石、赤铁矿、菱铁矿、磷铁矿等矿物质形成的膜壳状保护层。这对认识我国动 物化石的化石成因与保存环境等具有重要意义。

致谢:本文得到中国地质大学方云教授和审稿专家的帮助,在此深表感谢!

参考文献

- [1] 武仙竹, 裴树文, 吴秀杰, 等. 湖北郧西白龙洞古人类遗址初步研究 [J]. 人类学学报, 2009, 28 (1): 1-15.
- [2] 吴汝康,吴新智,张森水,主编.中国远古人类 [M],北京:科学出版社,1989:1-437.
- [3] 武仙竹,李禹阶,裴树文,等.湖北郧西白龙洞遗址骨化石表面痕迹研究 [J]. 第四纪研究, 2008, 28 (6): 1023-1033.
- [4] 童金南, 殷鸿福, 主编. 古生物学 [M], 北京: 高等教育出版社, 2007:6-19.
- [5] 谢又予主编.中国石英砂表面结构特征图谱 [M].北京:海洋出版社, 1984: 19-119.
- [6] 尤玉柱. 史前考古埋藏学概论 [M], 北京: 文物出版社, 1989: 55-102.
- [7] 彭文世,刘高葵著.矿物红外光谱图集 [M].北京:科学出版社,1982:112、146、269-271.
- [8] 中国科学院贵阳地球化学研究所《矿物 X 射线粉晶鉴定手册》编著组. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社。 1978: 110-118.
- [9] 周玲棣,刘永康,周国富.现代生物磷灰石及化石磷灰石研究[J]. 矿物学报,1999,19(1):41-47.

[10] 李潇丽,武仙竹,裴树文.湖北郧西白龙洞洞穴发育于古人类生存环境探讨[J]. 第四纪研究, 2012, 32 (2): 199-208.

Discussion of the Formation Mechanism of a Black Substance on the Surface of Fossil Bones at the Bailong Cave Site in Yunxi County, Hubei Province

ZHENG Li-ping¹, WU Xian-zhu¹, JIN Pu-jun², CHANG Yun-ping³

(1.Chongqing Normal University, Chongqing 400047; 2.Shanxi Normal University, xi'an 710062;
3. History and Society College of Chongqing Normal University, Chongqing 400047)

Abstract: Compositional analysis of materials adhering to fossil bones is a very complex type of research. In this work, a layer of black covered the surface of fossil bones from a red clay stratum at the Bailong Cave Site in Yunxi County, Hubei Province. The result of this research showed that this substance was composed of $Ca_{10}(PO_4)_3(CO_3)_3(OH)_2$, $CaCO_3$, $FeCO_3$, Fe_2O_3 and $Fe_{25}(PO_4)_{14}(OH)_{24}$ by spectral analysis using SEM/EDS, FIR and XRD. The color phases that were associated were minerals of $FeCO_3$, Fe_2O_3 and $Fe_{25}(PO_4)_{14}(OH)_{24}$. The form of the black substance was related to $CO_3^{2^2}$ and Fe in the adhering soil. It is noted that presence of the black substance stopped the strong corrosion of comparatively complete fossil bones in this high-energy chemical environment.

Keywords: Fossil; Bones; Minerals; SEM/EDS; FIR; XRD