

成都金沙遗址古人类与古动物牙齿的 FTIR 与 XRD 分析

黄成敏¹, 张 擎², 柏 松¹, 王成善^{3*}

1. 四川大学建筑与环境学院环境科学与工程系, 四川 成都 610065
2. 成都市文物考古研究所, 四川 成都 610071
3. 中国地质大学(北京)地球科学院, 北京 100083

摘 要 利用 FTIR 与 XRD 判断成都金沙遗址古人类与古动物牙齿釉质和牙本质中羟基磷灰石受埋藏环境和成岩作用的污染程度。XRD 图谱结果反映牙釉质和牙本质样品中最主要成分是羟基磷灰石, 但衍射峰宽, 且部分重叠, 表明羟基磷灰石结晶度差。所有样品 FTIR 图谱中 H_2O 和 OH^- 的振动带显著, PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 主要振动带的特征峰明显, 近似现代生物羟基磷灰石。表征羟基磷灰石结晶程度的 PCI 指数值在 2.4 至 4.0 之间, 同时利用 BPI 指数估算的羟基磷灰石中 CO_3^{2-} 含量较高, 说明样品结晶程度不高。上述结果表明, 所取的金沙遗址古人类与古动物牙齿釉质和牙本质中羟基磷灰石受埋藏和成岩作用的污染小。

关键词 羟基磷灰石; 牙釉质; 牙本质; FTIR; XRD; 金沙遗址

中图分类号: O348.6; O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)12-2448-05

引 言

古人类和古动物牙齿是揭示古人类食物、古环境与古气候、古人类起源的重要材料。然而, 因长时期埋藏地下, 受成岩作用的影响, 古牙易受污染^[1, 2]。因此, 判别古人类和古动物牙齿是否受污染, 是利用古代牙齿进行环境考古研究的前提条件。

牙齿主要由生物成因的羟基磷灰石构成。新鲜生物牙中羟基磷灰石一般为弱结晶状态, 在生物被埋藏后, 经成岩作用, 部分非晶态羟基磷灰石, 会转变为具晶体结构, 导致结晶度增加; 同时, 羟基磷灰石中含有一定量的 CO_3^{2-} , 可以取代羟基(OH^-)的位置(A型取代)和 PO_4^{3-} 的位置(B型取代), 且一般以 B 型取代为主。受埋藏作用影响和被污染后, 磷灰石中的 $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 比值较小, CO_3^{2-} 含量降低^[2, 3]。上述埋藏和成岩过程中的磷灰石结构与成分的变化是判别牙齿和骨骼是否受污染、可否作为进一步研究的材料的重要特征。目前, X 射线衍射(XRD)和傅立叶红外光谱(FTIR)是鉴别羟基磷灰石受成岩作用影响或埋藏环境污染最有效方法^[2-5]。

成都金沙古人类遗址是近年来我国考古的重大发现之一^[6]。金沙遗址发现有商代晚期至西周时期古人群墓葬, 还发掘出土大量的象牙、野猪等牙齿与骨骼, 为研究古蜀文明

的演化、古环境与古气候演变提供了重要的研究材料。由于牙釉质和牙本质中存在的羟基磷灰石稳定能力有差异, 同时也可以分别反映动物的不同年龄时期的食物结构^[7]。为此, 我们采用 XRD 和 FTIR 对金沙古遗址中的古人牙齿和古野猪獠牙、象牙的牙釉质和牙本质的晶体结构和成岩作用的影响均进行了探讨。

1 材料与方 法

1.1 材 料

取保存相对完好、不同个体的古人之牙齿 4 枚以及古象牙 1 枚和野猪獠牙牙齿 2 枚。

所有牙齿采用机械方法清洗后, 在去离子水中浸泡。使用手术刀手工剥离牙釉质和牙本质, 获 4 枚古人牙的牙釉质(1139E, 1138E, 1070E, 1052E)和牙本质(1139B, 1138B, 1070B, 1052B), 2 枚野猪牙齿的牙釉质(6811E, C27E)和牙本质(6811B, C27B)以及 1 枚象牙的牙釉质(7513E)和牙本质(7513B)等共计 14 个牙釉质和牙本质样品。

样品经研磨, 过 100 目筛。采用 Lee-Thorp^[8] 等的预处理方法, 取 30 mg 样品首先用 1.5~2.0% 次氯酸钠浸泡 30 min, 清除外源性的有机污染物, 然后用去离子水清洗 3 次。离心后, 余下的无机粉末浸泡于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液 15 min, 去除埋藏过程中可能沉淀的碳酸盐物质, 然后用去

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 国家科技攻关课题项目(2004BA810B05)资助

作者简介: 黄成敏, 1968 年生, 四川大学建筑与环境学院环境科学与工程系副教授 e-mail: cmhuang@tome.com * 通讯联系人

离子水反复清洗,最后在 60 °C 下干燥,备用。

1.2 方法

1.2.1 XRD

采用 X-Pert Pro 型 (Philips, 荷兰) X 射线衍射仪分析, Cu K α 辐射, 工作电压为 40 kV, 电流 40 mA, 以连续方式分别对牙釉质和牙本质进行扫描 (15°~60°)。

1.2.2 FTIR

利用傅里叶变换红外光谱仪 (170SX Nicolet, 美国) 分析。采用 KBr 压片法, 取 3 mg 样品, 与 300 mg KBr 混合进样, 检测范围 4 000~400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹。

1.3 FTIR 指数

基于 FTIR 中的 CO₃²⁻ 和 PO₄³⁻ 的多个特征性吸收峰及其强度的定性及半定量分析, 可构成多种指数, 来指示羟基磷灰石结晶度和有序程度以及成分的变化, 由此推断受成岩作用的影响程度。其中常用指数为 PCI (或 CI) 和 BPI^[3, 4]。PCI 指数为 Shemesh 于 1990 年提出, 指 PO₄³⁻ 在 565 和 605 cm⁻¹ 吸收峰强之和与两峰之间 590 cm⁻¹ 谷峰强之比^[2, 3, 9-11]。

BPI 指数用于反映 B 型取代的 CO₃²⁻ 与 PO₄³⁻ 的比例, 目前常采用为 CO₃²⁻ 在 1 415 或 1 465 cm⁻¹ 与 PO₄³⁻ 在 605

cm⁻¹ 处的吸收峰强之比。鉴于 1 465 cm⁻¹ 与反映 A 型取代的 CO₃²⁻ 在 1 450 cm⁻¹ 吸收峰部分重叠, 另外 1 465 cm⁻¹ 峰所反映 CO₃²⁻ 相对含量还有其他不明 CO₃²⁻ 来源^[3, 9], 为此本文采用 1 415 cm⁻¹ 的吸收峰与 605 cm⁻¹ 处的吸收峰强之比构成 BPI 指数。

高的 PCI 和低的 BPI 常表明样品受成岩作用影响强^[2, 3]。

2 结果与讨论

2.1 XRD

所有牙釉质和牙本质 14 个样品中羟基磷灰石主要特征衍射峰明显, 但晶面 (211)、(112) 和 (300) 的衍射峰部分重叠在一起, 部分样品中晶面 (202) 也与前 3 个衍射峰部分重叠 (图 1, 部分图谱略)。与现代人牙和生物磷灰石的结晶度差、31°~35° 之间的 3 或 4 个衍射峰的重叠程度不一的特征相同^[12, 13]。XRD 图谱中并未发现石英、钠长石、钾长石等杂质矿物。XRD 结果表明金沙遗址的牙釉质和牙本质保存均较好。

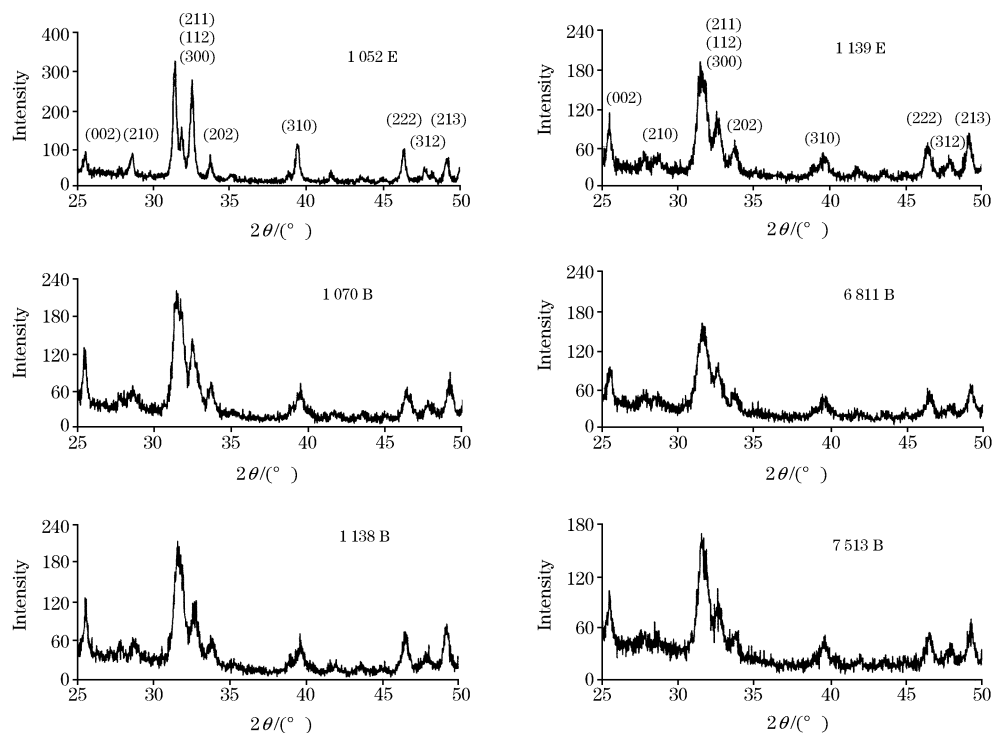


Fig. 1 X-ray diffraction diagram of fossil tooth enamel and dentin from Jinsha Relict

2.2 FTIR

H₂O 和 OH⁻: 所有样品的 H₂O 的伸缩振动带 (约 3 300~3 430 cm⁻¹) 非常明显, 生物磷灰石此带极强, 非 KBr 吸水所至, 且大大高于非生物成因磷灰石, 不少学者认为生物磷灰石本身含有分子水^[12]。1 630~1 650 cm⁻¹ 的 H₂O⁻ 有机质弯曲振动带也显著 (见图 2 和图 3, 部分图谱略)。近似现代生物磷灰石的 H₂O 的伸缩振动带和弯曲振动带^[4]。所有样

品均出现 OH⁻ 伸缩振动带 (约 3 520~3 572 cm⁻¹)。然而, 约 630 cm⁻¹ 的 OH⁻ 受阻转动带都没有明显, 即使是现代新鲜的牙齿样品常难以出现^[4, 12]。

PO₄³⁻: 反对称伸缩振动 ν_3 为磷灰石最强带, 1 025~1 041 cm⁻¹ 的峰一般尖锐, 也都出现约 1 090 cm⁻¹ 的峰。反对称弯曲振动 ν_4 也为强带, 605 和 565 cm⁻¹ 的峰分裂深度较大。对称伸缩振动 ν_1 是弱带 (约 961 cm⁻¹), 所有样品都出

现, 部分样品以吸收肩形式重叠于 PO_4^{3-} ν_3 之上。另外, ν_2 振动带(约 470 cm^{-1}) 在古牙样品 FTIR 图中均明显出现。 CO_3^{2-} ν_3 和 ν_2 带出现于所有样品中。 ν_2 带(约 874 cm^{-1}) 强度较高; 而 ν_3 振动频率因 CO_3^{2-} 在晶格中位置不同而变化, 现代生物磷灰石主要为 $1541 \sim 1548 \text{ cm}^{-1}$, 1455 cm^{-1} ,

1417 cm^{-1} 等 3 个峰, 表明 CO_3^{2-} 同时交代 OH^- 和 PO_4^{3-} , A 型和 B 型取代均存在^[12]。在金沙牙齿样品中, 也都出现这 3 个峰, 反映这些样品受成岩作用影响小, 近似现代生物磷灰石。

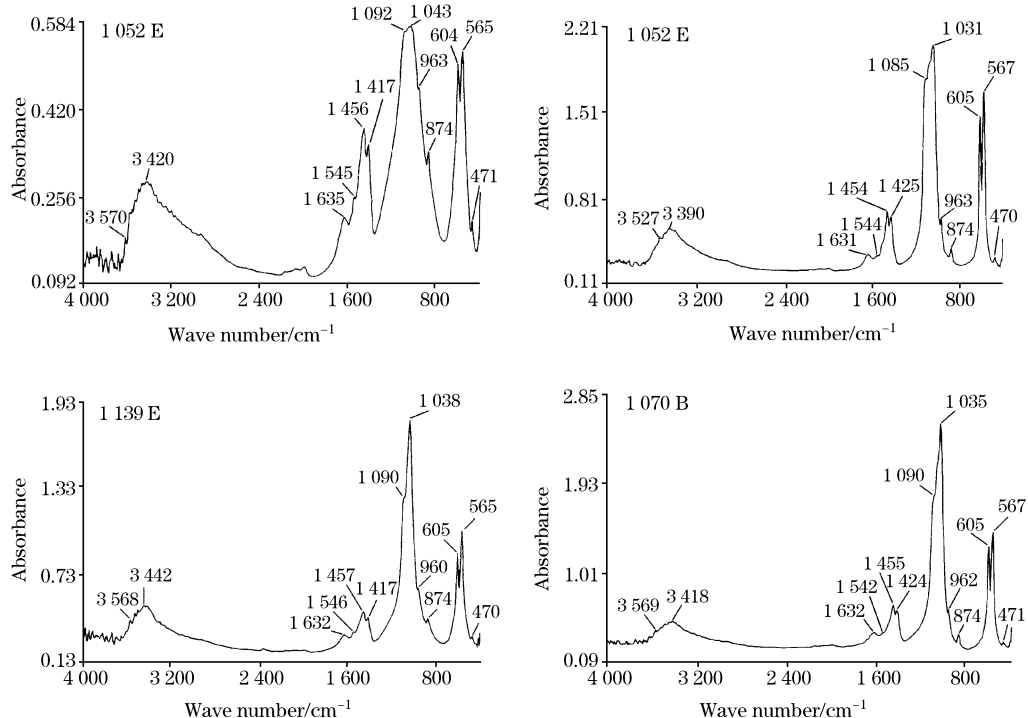


Fig. 2 FTIR spectra of tooth enamel and dentin from ancient people in Jinsha Relict

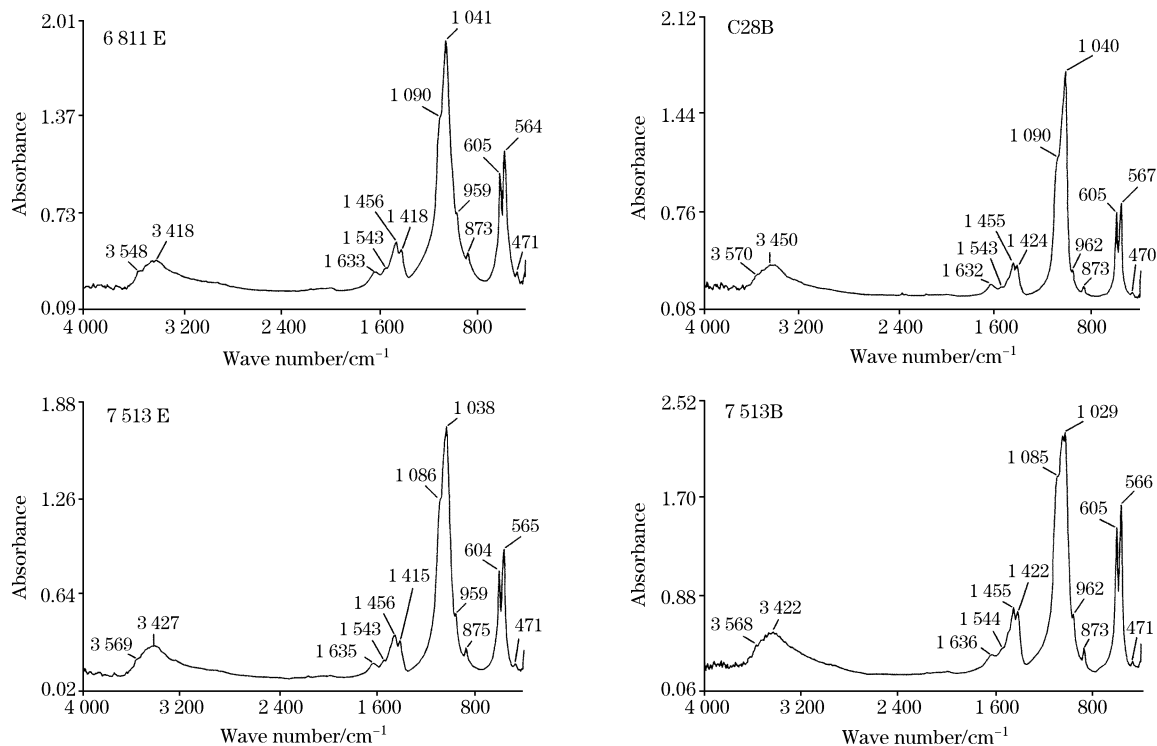


Fig. 3 FTIR spectra of tooth enamel and dentin from ancient animals in Jinsha Relict

2.3 FTIR 结晶指数

Shemesh 对沉积磷灰石中研究得出的 PCI 值超过 4.0 以上为显著变化,对现代牙和古牙齿研究结果的范围内 2.6~3.8(见图 4)^[1, 2, 9, 14]。在墨西哥古人类的骨骼磷灰石 PCI 值主要在 3~4.8 之间^[10]。虽然不同的古人或古动物的材料、年代选取各异,但 PCI 值可以供判别羟基磷灰石是否污染的大致范围。金沙遗址古人类与古动物的 PCI 值在 2.4~4.0 的范围内,而经醋酸处理的现代和古代人与动物骨骼的 PCI 指数还有最高约 0.5 的增加,因此,金沙遗址样品在未受污染的范围^[9]。

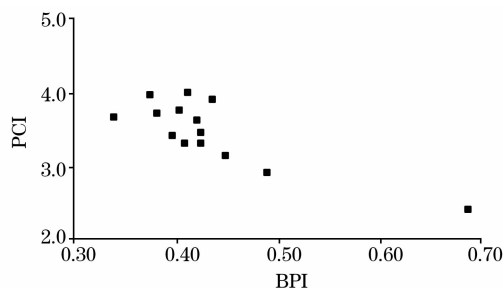


Fig. 4 PCI and BPI values of hydroxyapatite from fossil tooth enamel and dentin

利用 BPI 指数可以估算羟基磷灰石 CO_3^{2-} 的含量^[3]。金沙遗址中,除其中一个古人牙釉质样品 CO_3^{2-} 含量高至 7.6%外,其余值在 4.1%~5.6%之间,与现代和古哺乳动物牙齿样品的 CO_3^{2-} 含量大致相当或略高,如现代和古鹿牙釉质 CO_3^{2-} 含量在 4.13%~4.93%^[4], 2.9%~4.2%^[3],非洲现代河马牙釉质 3.2%~4.6%^[15], 11 个哺乳动物现代和古骨骼磷灰石中的 CO_3^{2-} 含量在 4.5%至 5.1%之间^[11]。

另外,金沙遗址牙样品高 PCI 值一般对应低的 BPI, BPI 与 PCI 呈极显著负相关, $r = -0.8108$ ($p < 0.001$, $n = 14$) 与 Wright^[9] 等以及 Greene^[2] 的研究结果具相同趋势。

可见,金沙遗址古牙羟基磷灰石相对较低的 PCI 值,高 BPI,高的 CO_3^{2-} 含量也反映牙齿样品受污染程度低。

3 结 论

利用 XRD 和 FTIR 方法以及由 FTIR 等参数构成的结晶指数判断金沙遗址古人与古动物牙齿釉质和本质特征近似现代生物羟基磷灰石,表明所取的金沙牙齿样品无论牙釉质和牙本质受埋藏和成岩作用的污染小,样品可以用于古环境与古气候等方面的进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Dupras T L, Schwarcz H P. *Journal of Archaeological Science*, 2001, 28: 1199.
- [2] Greene E F, Tauch S, Webb E, et al. *Microchemical Journal*, 2004, 76: 141.
- [3] Sponheimer M, Lee-Thorp J A. *Journal of Archaeological Science*, 1999, 26: 143.
- [4] Michel V, Ildefonse P, Morin G. *Applied Geochemistry*, 1995, 10: 145.
- [5] YANG Qun, WANG Yi-lin, LI Chao-zhen, et al(杨 群, 王怡林, 李朝真, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(2): 299.
- [6] ZHANG Qing, ZHOU Zhi-qing, ZHU Zhang-yi(张 擎, 周志清, 朱章义). *Archaeology(考古)*, 2002, (7): 9.
- [7] Van der Merwe N J, Williamson R F, Pfeiffer S, et al. *Journal of Anthropological Archaeology*, 2003, 22: 245.
- [8] Van der Merwe N J, Thackeray J F, Lee-Thorp J A, et al. *Journal of Human Evolution*, 2003, 44: 581.
- [9] Wright L E, Schwarcz H P. *Journal of Archaeological Science*, 1996, 23: 933.
- [10] Stuart Williams H L Q, Schwarcz H P, White C D, et al. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1996, 126: 1.
- [11] Rink W J, Schwarcz H P. *Journal of Archaeological Science*, 1995, 22: 251.
- [12] ZHOU Ling-di, LIU Yong-kang, ZHOU Guo-fu(周玲棣, 刘永康, 周国富). *Acta Mineralogica Sinica(矿物学报)*, 1999, 19(1): 41.
- [13] HU Yao-wu, WANG Chang-sui, ZUO Jian, et al(胡耀武, 王昌燧, 左 健, 等). *Acta Biophysica Sinica(生物物理学报)*, 2001, 17(4): 621.
- [14] White C, Longstaffe F J, Law K R. *Journal of Archaeological Science*, 2004, 31: 233.
- [15] Zazzo A, Lécuyer C, Sheppard S M F, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(10): 2245.

FTIR and XRD Analysis of Hydroxyapatite from Fossil Human and Animal Teeth in Jinsha Relict, Chengdu

HUANG Cheng-min¹, ZHANG Qing², BAI Song¹, WANG Cheng-shan^{3*}

1. Department of Environmental Science and Engineering, School of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China

2. Chengdu Institute of Relics and Archaeology, Chengdu 610071, China

3. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract Diagenetic effect during burial on the hydroxyapatite in enamel and dentin from fossil human and animal teeth was examined, using X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). For the enamel and dentin of all fossil teeth, XRD patterns exhibit bulge line and overlap between major reflections of hydroxyapatite, and the crystallinity of hydroxyapatite is low. For each infrared spectrum, H_2O and OH^- have distinct peaks of absorbance, and PO_4^{3-} and CO_3^{2-} ions have intensive infrared vibration modes at the fundamental wave numbers. The component of hydroxyapatite of all fossil teeth is similar to the modern biological hydroxyapatite. Furthermore, the index (PCI) which reflects the hydroxyapatite crystallinity of each sample ranges from 2.4 to 4.0 while the index (BPI) reflecting the amount of type B carbonate to phosphate indicates that the values of CO_3^{2-} content in hydroxyapatite are rather high, accordingly the crystallinity of all fossil hydroxyapatites are poor. It could be concluded that little alteration of hydroxyapatites from fossil human and animal teeth occurred in the process of diagenesis in Jinsha Relict, Chengdu, China.

Keywords Hydroxyapatite; Tooth enamel; Dentin; FTIR; XRD; Jinsha Relict

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)

* Corresponding author