

文章编号:1005-1538(2015)增刊-0014-08

周原甲骨保存现状评估研究

王 翀¹, 白崇斌¹, 杨军昌², 王永进¹, 阎 敏¹, 严 静², 杨 博¹

(1. 陕西省文物保护研究院, 陕西西安 710075; 2. 陕西省考古研究院, 陕西西安 710054)

摘要: 为保护珍贵的周原甲骨文物, 了解文物保存现状, 将 1977 年出土周原甲骨与 2010 年出土周原甲骨及新鲜甲骨进行对比研究。采用扫描电镜、X 荧光光谱、X 衍射、红外光谱等方法, 从表面微观特征、元素成分、化学结构等方面对周原甲骨进行分析。结果表明, 经历了两千多年地下埋藏、出土后的酸洗及三十多年保存, 1977 年出土的周原甲骨, 表面疏松粉化, 微孔结构逐渐消失, 出现走向无序的裂纹及片层状脱落, 无机成分以羟基磷灰石为主, 蛋白质等有机成分已全部分解。2010 年出土的周原甲骨出土后未经任何保护处理, 目前表面未出现明显粉化与脱落, 仍有少量有机物存在。本研究成果可以作为甲骨文物保护方法与保护材料研究的基础参考资料。

关键词: 甲骨; 周原遗址; 风化; 保护

中图分类号: K877.1 **文献标识码:** A

0 引言

甲骨指中国古代占卜时用的龟甲和兽骨, 它出现于新石器时代晚期, 盛于商代, 少数甲骨表面契刻有占卜的文字——甲骨文。由于承载着厚重的中国文字与文化历史, 甲骨自出土以来一直被人们所重视。我国河南、湖北、山东等地都有甲骨文物出土的相关报道, 但较为集中的主要有两处, 一处在河南安阳殷墟, 一处在陕西周原^[1~5]。

周原甲骨先后经历多次发掘, 最早是在 1977 年, 在岐山县西厢房遗址(H11、H31)出土大量甲骨片, 其中在 H11 发现 17000 多片, H31 发现 700 多片, 有字甲骨共 297 片。此次出土甲骨以甲片为主, 覆盖龟腹甲的各个部位, 包括腹甲前沿、中部、后腿及尾部。另外, 有少量牛骨片, 这批甲骨形状差别很大, 颜色多样, 包括白色、黑色、棕色、浅黄色等。由于当时出土甲骨表面带有大量泥土和钙质沉积物, 出土后进行了清洗处理, 用清水清洗泥土, 用酸液浸泡去除钙质, 此后, 这批周原甲骨成为研究西周历史的重要资料。现今, 有字甲骨保存于宝鸡青铜博物馆, 无字甲骨清洗后保存于周原博物馆, 目前, 无字甲骨按照不同部位进行分类保存, 保存条件较为简单。近年来, 周原发掘过程中又多次有甲骨出土。目前, 我国关于甲骨的研究多集中于甲骨及刻辞的特点以及反映出的人类历史信息等^[6~12], 而关于甲骨文物的病害及保护研究较为有限^[13~14]。

有字甲骨是中国最早的古文字资料, 表面的刻辞为了解商周历史提供了可靠的依据, 为保护这批珍贵周原甲骨, 对上世纪七十年代末出土的周原有字甲骨及数万片无字甲骨进行保存现状调查, 目前甲骨存在的病害主要包括: 1) 表面粉化明显, 手触即掉粉; 2) 部分甲骨表面有明显裂纹; 3) 部分甲骨表面受污染, 颜色多样, 蓝绿色较为明显; 4) 部分甲骨表面有明显钙化成分。其中, 表面粉化最为常见, 对有字甲骨刻辞的影响也最为明显。为了解造成甲骨文物表面粉化的原因是由于长期埋藏造成, 还是出土后的保护方法及保存环境造成, 本研究将 1977 年出土周原甲骨与 2010 年出土周原甲骨及新鲜甲骨进行比对, 从表面微观特征、元素成分、化学结构等方面对周原甲骨进行分析, 并对周原甲骨保护保存方式进行讨论。

1 实验方法

1.1 实验样品

调查中发现, 现存周原甲骨文物中甲片数量远远多于骨片数量, 因此, 本研究选取周原甲片作为研究对象。借用 1977 年出土周原甲片 27 片, 以 2010 年出土周原甲片作为对照, 对照样品出土后未经任何保护处理。另外, 再选择一组新鲜甲片作为现代对照样品, 选取市售新鲜龟腹甲, 经高温水煮与超声清洗, 自然干燥, 并分割成 5 厘米大小对照样品。

1.2 实验仪器与方法

1.2.1 扫描电镜分析 本课题利用扫描电子显微镜

收稿日期: 2014-05-19; 修回日期: 2015-03-11

作者简介: 王 翀(1979—), 女, 2008 年毕业于西北大学, 获植物学博士学位, 现主要从事石质、有机质文物相关生物学问题研究, E-mail: wangchongmail@163.com

对周原甲骨表面的显微特征进行研究,采用 TESCAN 公司 VEGA 扫描电子显微镜观察样品表面微区形貌,根据样品表面特征选择:加速电压5 ~ 10kV,放大倍数 1.00kx。将样品经超声清洗三次,每次 10 分钟,静置干燥,为避免对文物造成不可逆破坏,未选择传统喷金方法,采用低真空直接对样品表面进行形貌扫描。

1.2.2 X 射线衍射分析 X-射线衍射分析(XRD)主要用于分析物质的物相结构,由于每种晶体物质都有特定的衍射图,因此可以将衍射图看为晶体的“指纹”进行分析。本课题通过 XRD 技术研究周原甲骨的成份特征,采用理学标准型全自动 X 射线衍射仪 D/max2500 进行衍射分析。取微量样品在玛瑙研钵中研磨至粉末进行测试,测试条件:电压 40kV,电流 200mA,靶:Cu,石墨单色滤波,室温 22℃ ~ 23℃,湿度 52% ~ 53%。

1.2.3 红外光谱分析 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)可反映物质组分及结构特征,本课题采用 FTIR 技术对周原甲骨的红外光谱特征进行研究以确定甲骨组分及结构。采用 Thermo Fisher 公司 Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪。在干燥条件下,从甲片侧面取少量实验样品放入玛瑙研钵内,加

入适量经干燥去除结晶水的 KBr 晶体,调整样品浓度以保证较高透光率,在红外灯照射下把样品与 KBr 混匀,反复研磨成粉末状,取少许研磨后样品在压片机上制成透明薄片,对薄片进行红外光谱测定,测定范围 4000 ~ 400cm⁻¹。

1.2.4 X 射线荧光分析 本课题采用 X 射线荧光光谱分析法对周原甲骨的元素组成进行定量分析。采用精工公司能量色散型 X 射线荧光光谱仪 SEA200 (日本精工) 观察样品元素相对含量,实验条件如下:X-射线产生元素 Rh,X-光管电压 50kV,X-光管电流 200μA,He 气体保护。将样品经超声清洗 3 次,每次 10min,静置干燥,对样品进行扫描。

2 结 果

2.1 显微形貌及元素分析

通过扫描电子显微镜及能谱对比分析 1977 年出土甲骨,2010 年出土甲骨及新鲜对照甲骨的表面形貌分析,其中,对 2010 年出土甲骨在出土当年(2010 年)及出土 3 年后(2014 年)分别进行电镜分析。结果见图 1,表 1。

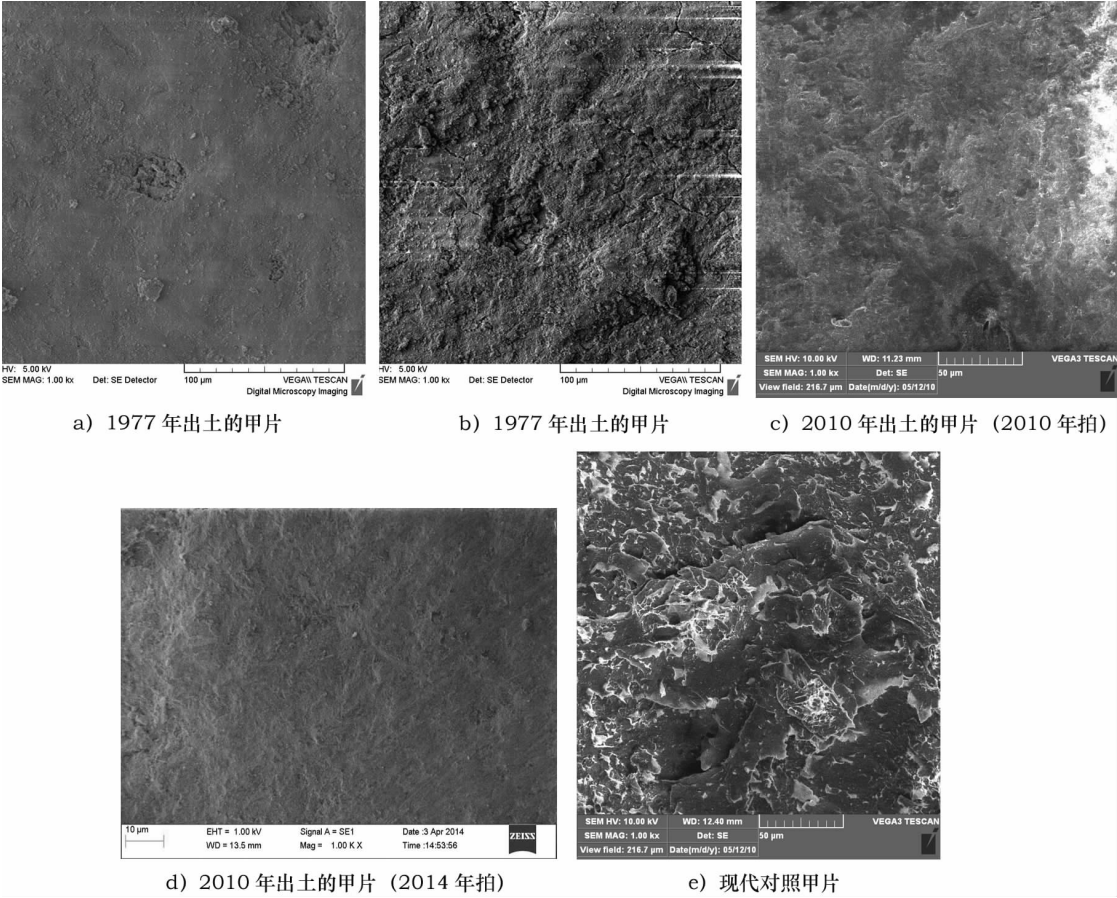


图 1 扫描电镜观察表面显微形貌
Fig.1 Surface under SEM

表 1 能谱分析元素组成

Table 1 Element analysis by EDS

(%)

样 品	元素相对含量								
	C	N	O	Ca	P	S	Cl	Si	Al
周原甲片(1977 年)	5.36	—	48.41	29.45	15.53	0.70	0.55	—	—
周原甲片(2010 年)	18.28	—	63.81	8.68	8.09	0.70	—	0.74	0.40
对照新鲜甲片	22.83	4.12	72.83	0.03	0.04	0.08	—	—	0.08

由图 1 扫描电镜结果可以看出,1977 年出土的甲片(图 a,b)表面疏松粉化,微孔结构逐渐消失,出现走向无序的裂纹及片层状脱落;2010 年出土的甲片(图 c)在出土当年表面完整,无明显裂纹;2010 年出土的甲片(图 d)在 2014 年,表面结构开始不平整;在现代甲片(图 e)表面具有三维多孔网状结构,结构致密。

将周原甲片与新鲜甲片进行比较,由表 1 能谱结果可以看出,周原甲片中均不含 N 元素,C、O 元素的比例较低,说明周原甲片有机成分含量有限,并且,1977 年出土的甲片中 C、O 元素相对含量明显低于 2010 年出土甲片。在 2010 年出土甲骨及现代对照样品发现 Al 的存在,推测与样品表面粘附的微量土壤有关。

前人研究结果认为,新鲜甲骨主要由无机物与有机物组成,其中无机物主要由 Ca、P、O 组成,约占 70%,以羟基磷灰石、碳酸盐及氟化物形式存在,有机物约占 30%,主要由 C、N、O、H 组成,以胶原蛋白、脂类、多糖形式存在。从力学结构角度分析,无机物组成多孔网状骨架,作为支撑物,有机物作为粘结物填充其中,从表面看,甲骨具有三维多孔网状结构,主要用于营养成分的渗透和成骨细胞的生长,并具有一定的力学强度^[15]。

本研究结果可以看出,经历长期地下埋藏,周原甲骨有机蛋白质成分已分解,无机骨架是目前甲骨的主要结构,具有力学支撑作用。

2.2 元素组成

利用 X 射线荧光光谱仪对周原甲片与现代甲片进行检测,结果见表 2。

由表 2 可知,两批出土的周原甲片,它们金属元素相对含量变化不大,均以 Ca 为主,同时少量存在 Mn、Fe、Sr、Zn 等元素,说明出土时采用的现场保护方式及出土后的保存对甲片中金属元素未造成明显影响;与新鲜甲片对比可以看出,经历数千年的地下埋藏,周原甲片中 Ca 的比例高于现代新鲜甲片,Fe、Sr、Zn 等元素比例低于现代甲片,推测原因可能

为:1)周原甲骨当年制作时所采用的甲骨材料与现代甲骨材料元素含量有差异;2)长期的地下埋藏过程中,甲片中的 Fe、Sr、Zn 等元素可能与周围环境发生了离子交换。关于这一现象还需要进一步研究。

表 2 X-荧光分析元素组成

Table 2 Element analysis by XRF

(%)

样 品	元素平均值				
	Ca	Mn	Fe	Sr	Zn
周原甲片 (出土于 1977 年)	98.44	0.35	0.59	0.57	0.04
周原甲片 (出土于 2010 年)	98.59	0.30	0.42	0.70	0.00
对照新鲜甲片	80.87	0	12.06	4.35	2.72

关于 Mn 的存在:在 1977 年出土甲片及 2010 年出土甲片的元素分析结果中有 Mn 的存在,在现代甲片中没有检测到,检测结果是多片样品的平均值,并不代表每一片样品中都有,但 1977 年出土甲片中出现 Mn 元素的样品表面均出现蓝色。

2.3 无机结构分析

通过 X 射线衍射对比分析 1977 年出土甲骨,2010 年出土甲骨及新鲜对照甲骨的无机成分,结果见图 2,表 3。

由 X 射线衍射分析结果可以看出,1977 年出土甲片(图 2(a))无机成分以羟基磷灰石为主,还有少量方解石、高岭石;2010 年出土甲片(图 2(b))的无机成分为羟基磷灰石和方解石;现代甲片样品(图 2(c))主要成分为羟基磷灰石。

由衍射结果可以看出,两千多年的地下保存对甲片无机成份影响较小,羟基磷灰石仍然是甲片主要的无机成份,有少量钙以方解石的形式存在,在 1977 年出土粉化较为严重的样品中检测到高岭石成分,关于它的来源还需要进一步研究。

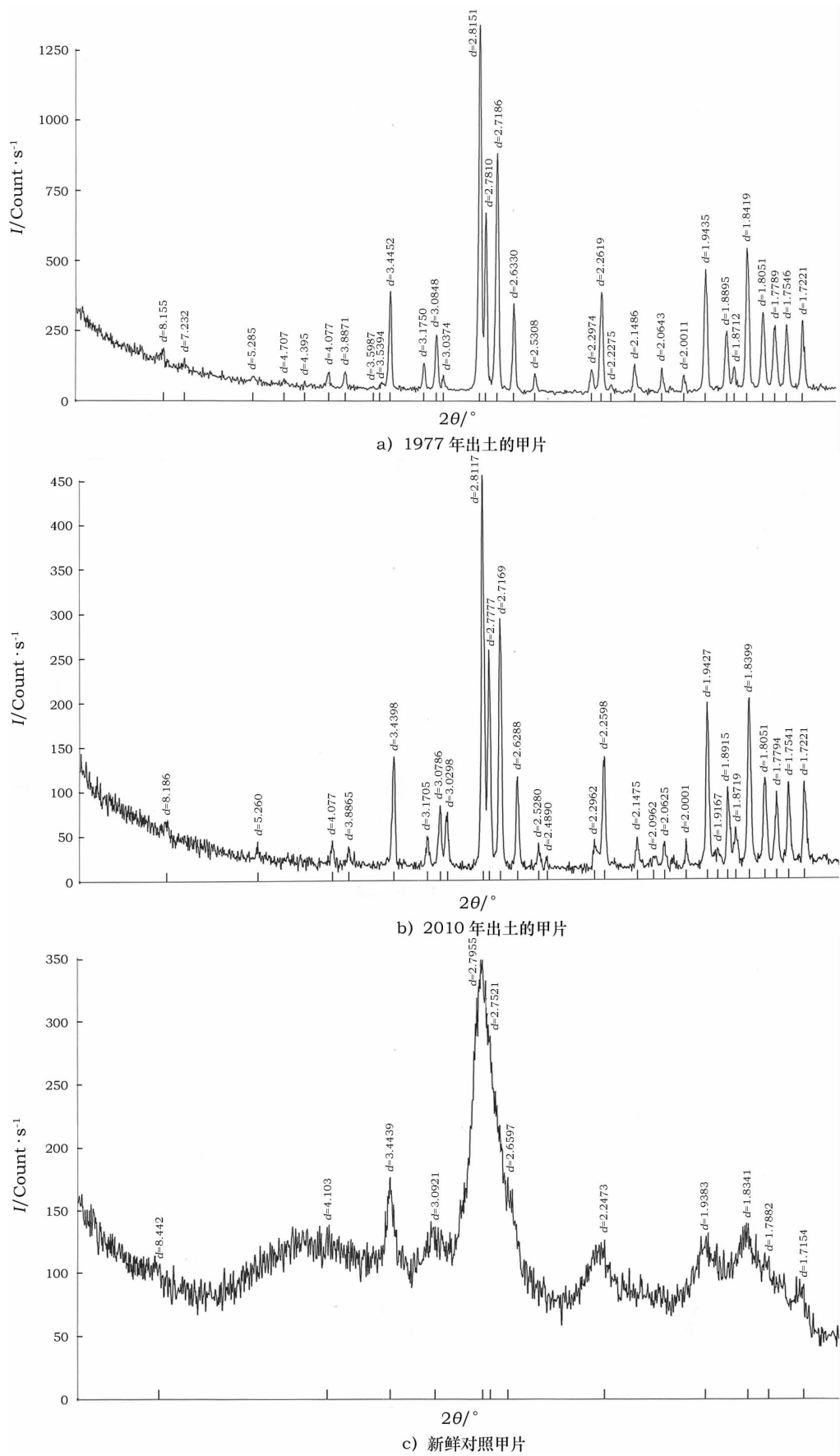


图 2 周原甲片 X 射线衍射图谱
Fig.2 The XRD spectrum of oracles

表 3 周原甲骨 X 射线衍射分析结果

Table 3 The XRD analysis of oracles (%)

样 品	羟基磷灰石	方解石	高岭石
周原甲片(出土于 1977 年)	96	2	2
周原甲片(出土于 2010 年)	96	4	0
新鲜对照甲片	>99	0	0

2.3 成分分析

通过傅里叶变换红外光谱分析 1977 年出土甲骨,2010 年出土甲骨及新鲜甲骨的成分,结果见图 3。

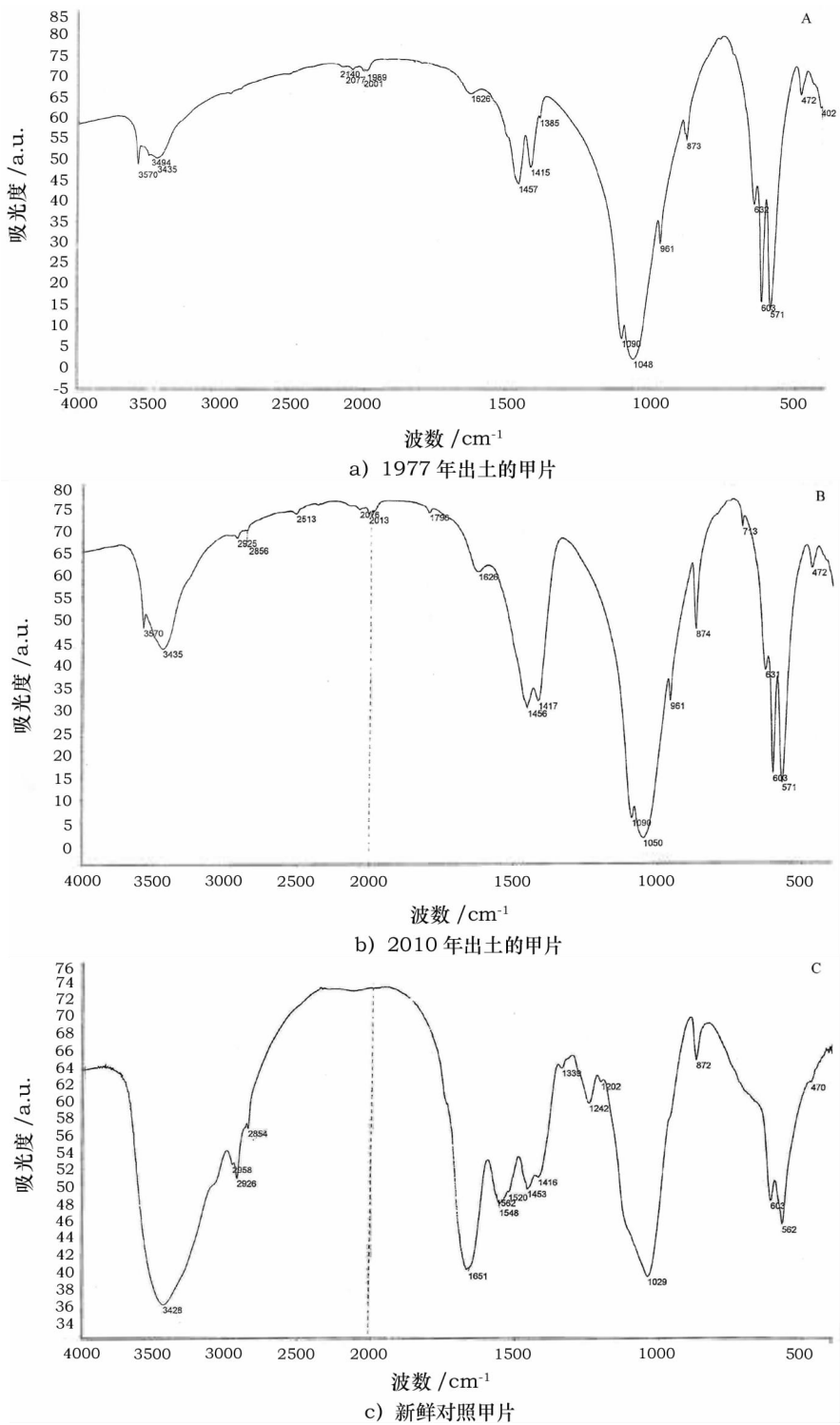


图 3 周原甲骨红外光谱图
Fig.3 The FTIR spectrum of oracles

红外光谱分析在不同波段范围可满足对有机物与无机物的分析。

如图3所示,在 $1200 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 范围的红外吸收光谱主要反应样品的有机成分特征,将1977年出土甲片与2010年出土甲片进行对比,2010年出土甲片在 $2925, 2856\text{cm}^{-1}$ 附近出现C-H伸缩振动,推测新出土甲片中仍有少量有机物存在,但在早期出土的周原甲片中未发现有机物。新鲜甲片在 $1562, 1548, 1520\text{cm}^{-1}$ (酰胺Ⅱ带的振动吸收峰)、 1242cm^{-1} (酰胺Ⅲ带的N-H的变形峰)出现特征峰,同时 $2854, 2926, 2958\text{cm}^{-1}$ (酰胺B带的C-H伸缩振动)及 $3436, 3428\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰(酰胺A带的N-H伸缩)振动更加显著,说明现代甲片中明显存在蛋白质成分。

在 $400 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ 范围的红外吸收光谱反应的是样品无机成分特征,由图3可以看出,两批周原甲片无机成分特征峰差异不明显,均含有羟基磷灰石特征峰。在 $631, 603, 571\text{cm}^{-1}$ (PO_4^{3-} ν_4 振动产生)处,特征峰尖锐、显著,在 961cm^{-1} 附近出现 PO_4^{3-} ν_1 振动。与新鲜甲片相比较,周原甲片的羟基磷灰石吸收峰更显著。

由上述结果可知,两批出土的周原甲片无机成分差异不显著,均含有羟基磷灰石特征峰。但2010年出土甲片中仍有少量有机物存在,而1977年出土的甲片未明显检出有机物。将新鲜甲片与周原甲片相比较,周原甲片的蛋白质等有机成分已经发生降解,但羟基磷灰石吸收峰显著。

3 讨论

1) 酸洗对文物后期保存的影响。表面粉化是骨角质文物保存过程中的常见问题,1977年周原甲骨出土后经历的酸液清洗及后期保存都可能对表面粉化有一定影响。通过对2010年出土甲骨在2010年、2014年电镜结果可以看出甲骨表面由致密到疏松的发展过程,这是自然风化的结果。另外,酸液清洗对甲骨的影响主要包括两个方面:一方面,酸液在去除钙化层的同时可能将甲骨表面少量残存有机物水解,失去有机物的填充与粘结,加速了表面疏松多孔及裂隙的形成^[16]。另一方面,酸液清洗可对甲骨无机成分造成影响,主要包括对羟基磷灰石、碳酸钙的破坏,表层的无机物被逐渐分解,形成现在肉眼可见的粉化层,并导致文物力学强度的降低^[15]。

2) 最佳环境湿度的选取。在甲骨保藏过程中应注意控制环境的湿度,避免湿度剧烈变化,缓解风化的发生,有报道相对湿度60%是骨质文物保存的最佳环境^[17]。

3) 蓝绿色甲骨片成因问题。人们普遍认为蓝色是由于土壤中铜离子污染造成,但通过XRF及能谱分析都没有发现铜离子的存在,但是将蓝色甲骨与同批出土的其它甲骨相比较,检测到锰离子,这与Céline等人^[18]研究结果相似,这一现象可能会与甲骨经历的灼烧及保存环境有关,应进一步研究。

4 结论

为有效保护珍贵的周原甲骨文物,本研究采用多种测试分析技术,从表面微观结构、元素组成、化学成分、结构、光谱学特性等方面对甲骨的保存现状进行描述,并对形成该现状的原因进行讨论。现得出以下主要结论:

1) 2010年出土的周原甲骨经历两千多年地下埋藏,出土后未经任何保护处理,出土当年表面未出现明显粉化与脱落,出土三年多以后表面开始不平整;甲骨中有机物大部分已经分解,仍有少量存在,它们对于维持甲骨天然结构及表面形貌有重要作用;无机成分以羟基磷灰石为主,维持甲骨的力学结构。

2) 周原甲骨与现代甲骨相比,周原甲骨中无机Ca离子的比例明显高于现代甲骨,Fe、Sr、Zn等元素比例低于现代甲骨,推测原因:(1)周原甲骨当年制作时所采用的甲骨材料与现代甲骨材料元素含量有差异;(2)长期地下埋藏过程中,甲片中的Fe、Sr、Zn等元素可能与周围环境发生了离子交换;有少量钙以方解石的形式存在。

3) 1977年出土周原甲骨经历酸液清洗及三十多年出土保存,与2010年出土甲骨相比,其表面疏松粉化,微孔结构逐渐消失,出现走向无序的裂纹及片层状脱落,其无机成分以羟基磷灰石为主,没有发现有机物的存在。

4) 甲骨由有机物与无机物共同组成,随着时间推移与环境变化,其有机成分逐渐分解最终消失,只留下无机骨架结构起支撑作用,这一动态过程的观察、研究应长期持续,这是甲骨文物保护方法与保护材料研究的基础。另外,出土甲骨现场应同时注意保护其有机成分及无机成分。

致谢:本次调查分析工作得到陕西省岐山县周原博物馆与陕西省考古研究院领导、同事的大力支持,在此致以诚挚的谢意。

参考文献:

- [1] 朴载福. 湖北沙市周梁玉桥遗址甲骨的性质考证[J]. 江汉考古, 2009(3): 76-80.
PIAO Zai-fu. An examination of the oracle-bone recovered from Zhouliangyuqiao site in Shashi, Hubei[J]. Jiangnan Archaeol, 2009(3): 76-80.
- [2] 王 华. 济南大辛庄遗址出土甲骨攻治技术研究[D]. 山东大学硕士论文, 2006.
WANG Hua. The study of the oracle bones preparation techniques in Daxinhuang site in Jinan[D]. Shandong University, 2006.
- [3] 蒋 刚. 重庆·鄂西地区商周时期甲骨的类型学研究[J]. 江汉考古, 2005(4): 59-68.
JIANG Gang. Typological Study of Oracle Bones of Shang and Zhou Dynasty from Chongqing and Western Hubei[J]. Jiangnan Archaeol, 2005(4): 59-68.
- [4] 刘一曼. 安阳殷墟甲骨出土地及其相关问题[J]. 考古, 1997(5): 51-61, 103.
LIU Yi-man. The problems about the original location about the oracles in Yinxu site, Anyang [J]. Archaeology, 1997(5): 51-61, 103.
- [5] 赵振华. 洛阳两周卜用甲骨的初步考察[J]. 考古, 1985(4): 371-379.
ZHAO Zhen-hua. The preliminary study about the oracles in Zhou Dynasty in Luoyang[J]. Archaeology, 1985(4): 371-379.
- [6] 曹定云. 从“龙骨”到甲骨的飞跃——王懿荣发现甲骨文 110 周年纪念[J]. 殷都学刊, 2009(3): 1-6.
CAO Ding-yun. From Dragon Bones to Oracle Bones—the 110th Anniversary of Wang Yi-rong's Discovery of Oracle Bones [J]. Yindu J, 2009(3): 1-6.
- [7] 周忠兵. 卡内基博物馆所藏甲骨的整理与研究[D]. 吉林大学博士, 2009.
ZHOU Zhong-bing. A study of the oracle bone collections in the Carnegie Museum[D]. Jilin University, 2009.
- [8] 王蕴智. 商代甲骨文的发现、流传与研究[J]. 黄河文明与可持续发展, 2008(1): 20-53.
WANG Yun-zhi. The discovery, inheritance and research of oracle inscriptions in Shang Dynasty[J]. Yellow River Civilization Sustainable Devel, 2008(1): 20-53.
- [9] 方 辉. 大辛庄甲骨文的几个问题[J]. 文史哲, 2003(4): 5-7.
FANG Hui. Several problems about oracle bones Daxinhuang site [J]. J Lit Hist Phil, 2003(4): 5-7.
- [10] 徐 基. 大辛庄遗址及其出土刻辞甲骨的研究价值[J]. 文史哲, 2003(4): 16-18.
XU Ji. Conversation by Writing on “Daxinhuang Oracle-Bone Inscriptions and the Archaeology of Shang Dynasty” [J]. J Lit Hist Phil, 2003(4): 16-18.
- [11] 王宇信. 西周甲骨的发现与研究[J]. 史学月刊, 1983(1): 15-20.
WANG Yu-xin. The discover and research about the oracles in the Western Zhou Dynasty[J]. J Hist Sci, 1983(1): 15-20.
- [12] 王玉哲. 陕西西周原所出甲骨文的来源试探[J]. 社会科学战线, 1982(1): 101-105.
WANG Yu-zhe. The origin of the oracles in Zhouyuan site, Shaanxi[J]. Soc Sci Front, 1982(1): 101-105.
- [13] 成小林, 原思训. 周原甲骨灼烧状况与风化原因研究. 文物保护与考古科学, 2004, 16(1): 20-28.
CHENG Xiao-lin, YUAN Si-xun. Research on heating stages and degradation of oracle bones unearthed from Zhouyuan site[J]. Sci Conserv Archaeol, 2004, 16(1): 20-28.
- [14] 成小林, 原思训. 周原甲骨的加固保护研究[J]. 中国历史文物, 2002(4): 81-87.
CHENG Xiao-lin, YUAN Si-xun. Study on the protection and reinforcement of Zhou Yuan bones[J]. J Nat Museum Chin Hist, 2002(4): 81-87.
- [15] 王蕙贞. 文物保护学[M]. 北京: 文物出版社, 2009: 3.
WANG Hui-zhen. Conservation relics lessons in China [M]. Beijing: Cultural Relics Press, 2009: 3.
- [16] Matienzo L J, Snow C E. The Chemical Effects of Hydrochloric Acid and Organic Solvents on the Surface of Ivory [J]. Stud Conserv, 1996, 31: 133-139.
- [17] 王丽琴, 程德润, 党高潮, 等. 湿度对骨质文物的影响及最佳存放湿度的研究[J]. 文物保护与考古科学, 2002, 14(1): 10-14.
WANG Li-qin, CHENG De-run, DANG Gao-chao, et al. Effect of humidity on the bone relics and selection of the best humidity for its preservation[J]. Sci Conserv Archaeol, 2002, 14(1): 10-14.
- [18] Céline Chadeaux, Colette Vignaud, emilie Chalmin, Jasinto Robles-CamaCho, Joaquin aRRoyo-CabRales, eileen Johnson, ina ReiChe1. Color origin and heat evidence of paleontological bones: Case study of blue and gray bones from San Josecito Cave, Mexico[J]. Am Mineral, 2009, 94: 27-33.

Study on the conservation status of Zhouyuan oracle bones

WANG Chong¹, BAI Chong – bin¹, YANG Jun – chang², WANG Yong – jin¹, YAN Min¹, YAN Jing², YANG Bo¹

(1. Shaanxi Institute For the Conservation and Restoration of Cultural Heritage, Xi'an 710075, China;

2. Shaanxi Provincial Institute of Archaeology, Xi'an 710054, China)

Abstract: In 1977, the oracle bones from Zhouyuan site were unearthed for the first time and became important cultural relics for research on the Western Zhou dynasty. To help protect the precious oracle bones and realize the current situation, this batch of oracle bones is compared with the fresh ones unearthed in 2010. Scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X – ray diffraction and X – ray fluorescence have been used to show surface microscopic characteristics, elemental composition and the chemical structure. The results indicate that after more than two thousand years hidden in the earth, pickling and about 30 years exposing in the air, the oracle bones unearthed in 1977 have deteriorated significantly, for example, by powdering, the fading away of microporous structure and disorderly cracking. Inorganic elements like hydroxyapatite have remained, but proteins and other organic compounds have decomposed. For the oracle bones unearthed in 2010 and kept without any human disturbance, the surface is smooth and there is a small amount of retained organic matter. This research result can be used as a basic reference for researches on methods and materials for oracle relics preservation.

Key words: Oracles; Zhouyuan site; Deterioration; Conservation

(责任编辑 潘小伦)