

古骨胶原的氧同位素分析及其在先民迁徙研究中的应用

王宁^{①②}, 李素婷^③, 李宏飞^④, 胡耀武^{①②*}, 宋国定^{①②}

① 中国科学院古脊椎动物与古人类研究所, 中国科学院脊椎动物演化与人类起源重点实验室, 北京 100044;

② 中国科学院大学人文学院科技史与科技考古系, 北京 100049;

③ 河南省文物考古研究院, 郑州 450000;

④ 北京大学考古文博学院, 北京 100871

* 联系人, E-mail: yw.hu@ucas.ac.cn

2014-11-17 收稿, 2015-01-21 接受, 2015-02-06 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2015CB953803)、国家自然科学基金(41172161, 41373018)和北京大学研究生院才斋奖学金(CZ201304)资助

摘要 古骨中的O同位素分析可以揭示先民和动物的饮用水来源, 复原其所处的古环境, 可为探索先民的来源地和迁徙状况提供重要的参考信息. 选取中国商代都邑级别的郑州小双桥遗址出土的17例动物和先民骨骼, 在C、N稳定同位素分析食物结构的基础上, 利用O稳定同位素分析, 对动物物种间 $\delta^{18}\text{O}$ 值的差异状况与饮用水来源、代谢方式和饮食结构的关系, 以及先民 $\delta^{18}\text{O}$ 值的差异原因和身份进行了探讨. 结果表明, 不同种属动物骨胶原的 $\delta^{18}\text{O}$ 值存在较大差异, 并且这些差异与个体饮食中 C_3 和 C_4 食物比重的关系不大, 更多地是受饮用水中 $\delta^{18}\text{O}$ 值与新陈代谢方式(反刍和非反刍)的影响, 反刍类动物明显高于非反刍类动物. 此外, 遗址中先民的 $\delta^{18}\text{O}$ 值也有较大差别, 表明这些先民生前可能至少来自2个区域, V区丛葬坑H66中埋葬的先民相比IX区地层中的部分先民, 来自于更接近海洋的地区. 结合古文献和考古资料, 推测V区丛葬坑H66中埋葬的先民极有可能是东夷族人.

关键词

古骨胶原
O稳定同位素
小双桥遗址
商代
先民迁徙

骨骼中的胶原蛋白含量十分丰富, 其具有的3股 α -螺旋结构可与质地坚硬的羟磷灰石紧密结合, 使其在长期埋藏过程中不易受外界微生物和物理化学作用的影响. 因此, 古代生物骨骼中的胶原蛋白可以得到长期保存, 一直是生物考古学界研究的主要对象^[1-4]. 根据“我即我食(You are what you eat)”原理, 人类自身在生长发育过程中所需的营养和能量皆来自其对外界空气、水和食物的摄取, 并经过消化吸收后转化为身体的组成成分, 使得生物体内打上了所处环境的稳定同位素“烙印”. 因此, 古骨胶原的C、N稳定同位素分析可以揭示生物体内所蕴含的潜信息, 并已在先民食物结构重建、古代农业发展、动物饲养驯化等方面取得了大量的研究成果^[5-9].

近年来, 骨骼中的O同位素分析, 逐渐成为国际

生物考古学界新的研究热点^[10,11]. 由于O同位素分馏具有温度效应、海拔效应、纬度效应和蒸发效应等, 加上不同地区环境中的温度、湿度差异, 使得不同地区降水中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值发生变化, 进而导致不同地区地表水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值产生差异^[12,13]. 生物在饮水和食物摄取过程中, 会将地表水、植物水和食物链中其他动物体内的水分一并摄入, 并在呼出二氧化碳、汗液、尿液等排除体外过程中, 保持体内O同位素的动态平衡. 简而言之, 生物体内的水分来源均直接或间接地与生活区的降水有关, 最终使得自身骨骼中无机质和有机质的 $\delta^{18}\text{O}$ 值打上了周围环境中 $\delta^{18}\text{O}$ 值的烙印^[14,15]. 因此, 通过生物骨骼的O同位素分析, 复原个体生前所处环境的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 并结合不同区域环境 $\delta^{18}\text{O}$ 值的分布规律, 即可推测个体的生活区域和迁

引用格式: 王宁, 李素婷, 李宏飞, 等. 古骨胶原的氧同位素分析及其在先民迁徙研究中的应用. 科学通报, 2015, 60: 838-846

Wang N, Li S T, Li H F, et al. Oxygen isotope analysis of ancient bone collagen and its application in the study of human migration (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 838-846, doi: 10.1360/N972014-01015

徙状况. 在探讨生物体内O同位素值的分馏机制和影响因素的基础上^[16-20], 一些国外学者开始尝试对古代骨骼和牙齿样品进行O同位素分析, 以期解决考古学上一些悬而未决的问题. 例如, Sjogren和Price^[21]对遗址出土动物骨骼进行O同位素分析, 证明与本地饲养为主的猪不同, 部分牛和羊有可能来自外地, 尤其牛的迁徙更为频繁, 表明牛有可能代表一定的文化象征意义. 古骨的O同位素分析, 在重建古气候、动物和先民起源和迁徙等领域所取得的研究成果, 为一系列考古学问题的解决提供了新的思路和研究手段.

然而, 在当前考古材料的O同位素分析中, 国外学者主要是通过头发或古代骨骼、牙齿样品中的碳酸盐、磷酸盐等无机物成分进行分析, 对于古骨中有机物成分——胶原蛋白的分馏状况研究相对较少. 因此, 骨胶原 $\delta^{18}\text{O}$ 值差异与饮用水来源、代谢方式和饮食结构的关系, 尚需更深入的研究和更多考古材料的证明. 此外, 国内大量考古遗址中业已开展了古骨胶原的C、N稳定同位素分析工作, 并在早期人类进化、中国古代农业起源和发展、社会复杂化和民族迁徙等方面取得了丰硕的成果^[22-30], 但是古骨胶原的O稳定同位素分析工作相对较少, 仅有古代动物的相关报道^[31], 在先民骨骼的O稳定同位素分析领域尚属空白, 极大地限制了相关考古学术研究的深入开展.

小双桥遗址位于河南省郑州市西北20 km处的石佛乡小双桥村及其西南部, 地理位置为东经 $113^{\circ}30'$, 北纬 $34^{\circ}38'$. 小双桥遗址是一处十分重要的商代中期都邑级遗址, ^{14}C 测年数据显示其绝对年代为公元前1435~1412年, 距今约3400年(图1)^[32,33]. 在遗址中心区, 除发现有大型高台夯土建筑基址、宫殿建筑基址等丰富的文化遗存外, 整个宫殿区的不同区域内均发现了大量祭祀类遗迹和多种类型的人牲遗存. 根据考古发掘资料显示, 该遗址的不同祭祀场在规模上存在较大的差异, 人牲的葬式也存在多种类型, 地层也埋葬了大量的散乱人骨. 此外, 遗址中也出土了大量的动物骨骼, 为开展古骨胶原的O稳定同位素分析工作提供了丰富的考古材料.

因此, 本文拟选取河南郑州小双桥遗址考古发掘出土的先民和动物的古骨材料作为考古样品的代表, 在C、N稳定同位素分析的基础上, 开展O稳定同位素分析, 进而揭示不同物种和先民骨胶原 $\delta^{18}\text{O}$ 值差异以及其与个体饮用水来源、代谢方式和饮食结构

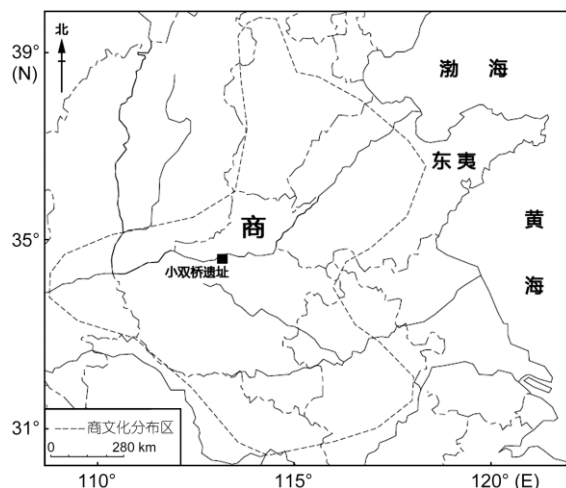


图1 郑州小双桥商代遗址的地理位置和商文化分布范围

Figure 1 Location of Xiaoshuangqiao site and the distribution range of Shang Dynasty territory

的对应关系, 并籍此探索小双桥遗址中先民的身份及相关商代考古学问题. 最后, 还将进一步探讨古骨胶原的O稳定同位素分析在先民迁徙研究中的应用前景.

1 材料和方法

(i) 样品选择. 共选取17例不同种属动物和先民的古骨样品, 包括7例动物(3例猪, 2例牛, 1例狗, 1例羊)和10例先民个体样品. 其中, 10例人骨样品涉及小双桥遗址中葬式最典型的2类人群, 包括V区H66为代表的祭祀坑埋葬的个体以及商代地层中埋葬的个体. 所有实验样品的编号、出土位置、种属等考古信息, 如表1所示.

(ii) 胶原蛋白的提取. 骨胶原的制备方法, 依据Jay和Richards^[34]的文章, 略作修改. 机械去除骨样内外表面的污染物, 称取2 g左右, 加入0.5 mol/L HCl溶液于4℃浸泡, 每隔2 d更换酸液, 直至骨样松软、无明显气泡. 去离子水清洗至中性后, 加入0.125 mol/L NaOH溶液室温下浸泡 20 h. 去离子水洗至中性后, 浸于0.001 mol/L HCl溶液在70℃下加热48 h, 趁热过滤, -20℃冷冻. 次日冷冻干燥24 h得骨胶原, 称重, 计算骨胶原得率(骨胶原重量/骨样重量), 详见表1.

(iii) 元素含量与稳定同位素测试. 骨胶原中C、N元素含量及C、N稳定同位素比值的测定在中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所环境稳定

表1 小双桥遗址骨样考古信息及元素和稳定同位素测试结果^{a)}

Table 1 Sample archaeological contexts, as well as results of elements and stable isotopes of collagen

编号	出土单位	先民性别/动物种属	骨胶原产率(%)	C (%)	N (%)	C/N	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
1	IX T238 ④a	-	2.0	34.3	12.1	3.3	-7.4	9.1	11.2
2	IX T238 ④a	-	2.0	38.1	13.5	3.3	-9.8	9.7	10.2
3	IX T238 ④a	-	2.0	42.2	15.2	3.2	-7.3	9.0	10.6
4	IX T238 H63	女	4.0	42.8	15.3	3.3	-9.4	6.0	11.7
5	V T15 H66	男	3.0	40.7	14.5	3.3	-9.9	6.9	11.8
6	V T15 H66	男	5.0	43.3	15.5	3.3	-11.2	7.4	11.9
7	V T15 H66	男	4.0	42.4	15.1	3.3	-9.6	6.6	11.8
8	V T15 H66	男	4.0	42.6	15.1	3.3	-11.9	10.1	12.4
9	V T15 H66	男	1.0	45.5	16.8	3.2	-11.3	10.1	12.2
10	V T95 H114	-	5.0	43.0	15.4	3.2	-12.0	10.3	12.4
11	VI T41 M20	狗	2.0	42.8	15.1	3.3	-15.5	9.2	10.9
12	IX T207 H24	猪	2.0	44.6	16.0	3.3	-8.0	8.4	11.2
13	V T129 H98	猪	5.0	43.9	15.8	3.2	-10.6	8.3	10.6
14	V T137 ③	猪	5.0	42.5	15.3	3.2	-10.8	8.2	10.7
15	V T15 H66	牛	2.0	42.1	15.0	3.3	-11.1	6.2	13.5
16	IX T211 H37	牛	7.0	43.8	15.8	3.2	-10.5	7.7	13.3
17	V T97 ④	羊	4.0	42.4	15.1	3.3	-15.2	7.2	15.6

a) “-” 表示部分先民个体因为出土骨架保存不够完整, 未能进行男女性别判定

同位素实验室进行. 取少量骨胶原, 称重, 于Elementar Vario-Isoprime100型稳定同位素质谱分析仪(Isoprime 100 IRMS coupled with Elementar Vario)测试其C、N含量及同位素比值. 测试C、N含量所用的标准物质为磺胺(Sulfanilamide). C、N稳定同位素比值分别以USGS 24标定碳钢瓶气(以PDB为基准)和IEAE-N-1标定氮钢瓶气(以AIR为基准)为标准, 每测试10个样品中插入一个实验室自制胶原蛋白标样($\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-14.7\text{‰}\pm 0.2\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $6.88\text{‰}\pm 0.2\text{‰}$). 分析精度都为 $\pm 0.2\text{‰}$, 测试结果以 $\delta^{13}\text{C}$ (相对于V-PDB)、 $\delta^{15}\text{N}$ (相对于AIR)表示, 详见表1.

O稳定同位素比值的测定同样在中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所环境稳定同位素实验室进行. 采用高温裂解的方法, 使用Elementar PyroCube连接到Isoprime100同位素质谱仪进行同位素分析. 称取少量每管提取物, 精确称重. 在分析过程中, 将待测样品在实验室常温放置1周, 使其与空气中水蒸气充分平衡, 并分别以国际标样IAEA-601和IAEA-CH-7为标准, O稳定同位素比值均以维也纳标准平均海水(VSMOW)为标准, 分析精度为 $\pm 0.3\text{‰}$, 测试结果以 $\delta^{18}\text{O}$ (相对于VSMOW)表示, 详

见表1.

(iv) 数据处理. 数据统计分析采用SPSS 20和Origin 8.0软件.

2 结果与讨论

2.1 骨骼污染判定

骨骼在埋藏过程中受湿度、温度及微生物等因素的影响, 其结构和化学组成可能发生改变^[2]. 因此, 判断骨样是否被污染是进行C、N和O稳定同位素分析的前提.

由表1可知, 所有样品的骨胶原提取率在1%~7%之间, 均值为 $3.4\% \pm 1.6\%$ ($n=17$), 显著低于现代样品(约含20%骨胶原), 表明骨胶原在长期埋藏过程已发生不同程度的降解. 然而, 判断骨胶原是否污染的最重要指标当属骨胶原的C、N含量和C/N摩尔比值. 样品C、N含量分别在34.3%~45.5%和12.1%~16.8%之间, 接近于现代骨胶原的C、N含量(41%, 15%)^[35]. 尤其重要的是, 所有样品的C/N摩尔比值在3.2~3.4之间, 也都落于未受污染样品的范围内(2.9~3.6)^[36]. 由此可见, 全部样品提取出的骨胶原的稳定同位素分析

结果确实可信。

2.2 小双桥遗址古骨O稳定同位素分析结果

图2(a)为小双桥遗址动物和先民的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 散点图。由图可见,不同种属动物之间和先民个体之间的 $\delta^{18}\text{O}$ 值较为离散。其中,猪的 $\delta^{18}\text{O}$ 值最低,介于10.6‰~11.2‰,平均值为 $10.8\text{‰} \pm 0.3\text{‰} (n=3)$,同时,狗的 $\delta^{18}\text{O}$ 值(10.9‰)同样较低。此外,2例牛的 $\delta^{18}\text{O}$ 值其次(13.3‰, 13.5‰),羊的 $\delta^{18}\text{O}$ 值最高(15.6‰)。先民的 $\delta^{18}\text{O}$ 值分布较为广泛,介于10.2‰~12.4‰,平均值为 $11.6\text{‰} \pm 0.7\text{‰} (n=10)$,略高于猪和狗,而低于牛和羊。总体而言, $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值有一定的负相关性($r=-0.4987, P=0.042$),并且物种间的 $\delta^{18}\text{O}$ 值差异较为明显。

2.3 物种间 $\delta^{18}\text{O}$ 值差异与饮用水来源、代谢方式和饮食结构的关系

图2(b)为小双桥遗址动物和先民的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值误差棒图。可以看出,4种动物和先民的 $\delta^{18}\text{O}$ 均值有不同程度的差异。总体而言,猪和狗的 $\delta^{18}\text{O}$ 值十分接近,而牛和羊的 $\delta^{18}\text{O}$ 值明显高于猪和狗,先民的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与猪和狗较为接近。本文对动物和先民骨胶原 $\delta^{18}\text{O}$ 值的差异状况,及其与饮用水来源、代谢方式和饮食结构的关系展开讨论。

研究表明,同一地区的地表水和植物乃至植物的不同部位,受蒸腾作用的影响,O同位素会发生分馏。质量相对较轻的 ^{16}O 更易蒸发,而质量相对较重的 ^{18}O 更容易留在液相水中^[37]。植物在吸收地表水以后,蒸腾作用会导致植物内水分 $\delta^{18}\text{O}$ 值的进一步升

高,并且同一植物中纤维素的 $\delta^{18}\text{O}$ 值也高于叶子^[37]。因此,不同种属动物对饮用水和食物水摄取的来源差异,会最终导致体内 $\delta^{18}\text{O}$ 值的基底效应不同。相对而言,杂食动物(猪)和肉食动物(狗)的饮用水以 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对较低的大气降水(例如河水、井水和江水等)为主,而食草类动物(牛和羊)除了摄入一定数量的大气降水之外,在进食过程中同时大量吸收了 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对较高的植物水^[38]。因此,在同一自然环境中,由于对水分摄取习惯不同导致的饮用水来源差异,使得与杂食和肉食动物相比,食草类动物体内的 $\delta^{18}\text{O}$ 值更高。

根据新陈代谢方式不同,4种动物可以分为2类:包括反刍动物(牛和羊)和非反刍动物(猪和狗)。反刍动物因为自身特殊的生理结构,其食物消化吸收过程明显不同于非反刍动物,反刍过程中会呼出大量的 CO_2 ,造成体内的O同位素发生不同程度分馏^[39]。不同动物因为不同的饮用水来源,会导致体内 $\delta^{18}\text{O}$ 值存在基底差异,再加上消化吸收过程中新陈代谢方式的不同导致的分馏效应差异,不同种属动物骨胶原的 $\delta^{18}\text{O}$ 值最终出现了明显区别。

由于光合作用方式的不同, C_4 类植物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值也普遍高于 C_3 类植物^[37,40]。然而,如图2(b)所示,同为非反刍动物的猪和狗在 $\delta^{13}\text{C}$ 值上存在较大的差异(5.7‰左右),但是 $\delta^{18}\text{O}$ 值十分接近(0.1‰左右),初步表明动物骨胶原的 $\delta^{18}\text{O}$ 值受自身 C_3 和 C_4 类食物结构差异的影响较小,而更多地受其饮用水的影响。这一现象,在二里头遗址不同种属动物骨胶原 $\delta^{18}\text{O}$ 值的分析上也有所体现^[31]。此外,同为反刍动物的牛的 $\delta^{13}\text{C}$ 值低于羊,表明牛的食物结构中高 $\delta^{18}\text{O}$ 值的 C_4

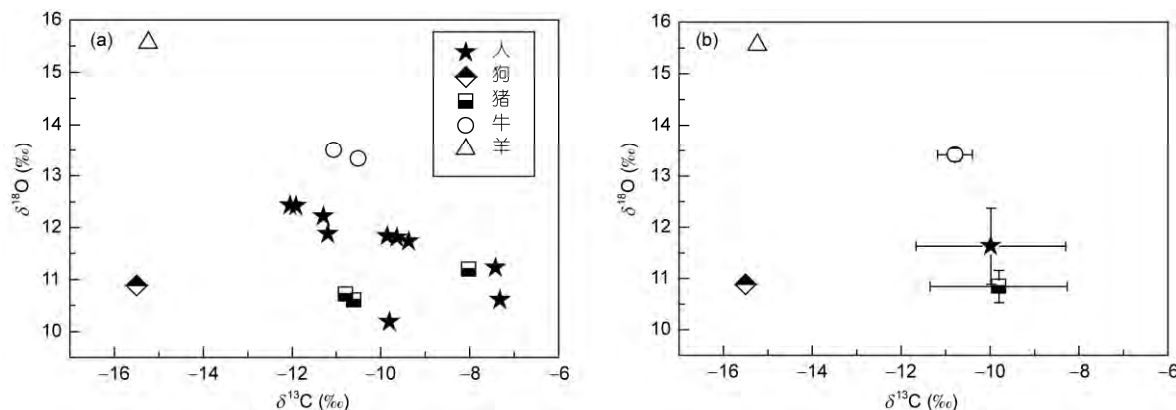


图2 小双桥遗址动物和先民的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值测试结果的(a)散点图和(b)误差棒图

Figure 2 The $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ values of human and animal bone collagen from Xiaoshuangqiao site (a) scatter plot and (b) error bar chart

类植物比例较大, 但是其骨胶原的 $\delta^{18}\text{O}$ 值却依然低于羊, 进一步证明了动物骨胶原的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与自身 C_3 和 C_4 食物比重的关系不大, 更大程度地受到饮用水来源中 $\delta^{18}\text{O}$ 值与新陈代谢方式(反刍和非反刍)的影响。

总而言之, 通过分析物种间 $\delta^{18}\text{O}$ 值差异与饮用水来源、代谢方式和饮食结构的关系, 表明物种间的 $\delta^{18}\text{O}$ 值差异主要与饮用水来源和自身新陈代谢方式有关, 饮食结构的差异对其影响不明显。因此, 对先民古骨胶原进行分析O同位素分析, 可以基本排除物种间新陈代谢方式差异和个体之间食物结构差异对其造成的影响, 进而开展个体的饮用水来源的相关研究, 为先民的生活地域和迁徙活动提供新的研究证据。

2.4 先民 $\delta^{18}\text{O}$ 值差异及其身份探讨

根据考古发掘资料显示, 小双桥遗址的不同祭祀场在规模上存在较大的差异, 遗址中先民的埋葬方式也复杂多样。其中, V区祭祀场规模较大, 大批与奠基和祭祀有关的人牲遗存位于夯土建筑基址周围。体质人类学研究结果显示V区H66祭祀坑中埋葬的皆为青年男性, 部分骨头上有明显伤痕, 系非正常死亡后被肢解掩埋^[33]。此坑与殷墟遗址中通常被认为是埋葬被杀殉战俘的祭祀坑十分相似^[41,42]。因此, 有考古学家根据古文献《后汉书·东夷列传》中“至于仲丁, 蓝夷作寇, 或畔或服”和古本《竹书记年》中“仲丁即位, 征于蓝夷”的记载, 以及《郑州小双桥》发掘报告中指出的“发现了少量岳石文化的夹砂褐陶素面罐残片、泥质磨光黑陶盆、蘑菇钮器盖和长方形穿孔石器(岳石文化中称‘方孔石锄’)等”推测此类人牲可能是商夷战争中的东夷战俘^[43,44]。此外, 小双桥遗址中还发现散存于商代地层、灰坑中和夯土建筑基址的垫土中或垫土下的凌乱人骨架, 葬式较为随意, 埋葬地点较为散乱。经体质人类学家鉴定, 青年女性占有一定比例, 此外也有少量的未成年者或婴幼儿。由于缺乏相关参考信息, 考古学家对这类人群的身份尚无定论。

人骨的C稳定同位素分析结果表明, 遗址中先民总体上以 C_4 类食物为主, 兼具少量 C_3 类食物, 但差异较大, 这种差异与其埋葬地点和埋葬方式密切相关^[44]。其中, H66中先民的 $\delta^{13}\text{C}$ 均值为 $-10.8\text{‰} \pm 1.0\text{‰}$ ($n=5$), 呈现出兼具 C_3 类和 C_4 类食物的特点, 这与山东地区先民的C同位素比值(大部分低于 -9‰)相近^[45-47], 表明V区丛葬坑H66中先民的食物结构与

山东地区的农业生产方式较为类似, 推测这些个体为东夷战俘。与此对应, 商代地层中部分先民的食物结构与中原地区的农业模式十分接近^[48-50], 部分个体的营养等级较高, 推测这些个体有可能是被杀害的商朝先民。如果不同埋葬方式和区域的先民生前来自不同区域, 那么其饮用水的来源地必然存在一定的差异, 理论上这些差异能够反映在先民骨胶原的O同位素比值上。因此, 我们选取V区H66殉葬坑的5例先民和IX区4a地层埋葬的3例先民, 分别作为祭祀坑和地层乱葬人群的代表, 并以不易长途迁徙的猪作为本地动物 $\delta^{18}\text{O}$ 背景值的标准, 进行先民饮用水来源分析和身份的讨论。

图3是小双桥遗址不同埋葬方式和区域先民和猪的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 误差棒图。从图3中可以看出, 祭祀坑和地层埋葬的2类人群的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值均存在明显差异。具体而言, V区H66殉葬坑中先民的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 $12.0\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$ ($n=5$), IX区商代地层中先民的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 $10.7\text{‰} \pm 0.5\text{‰}$ ($n=3$), 本地动物代表猪的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 $10.8\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$ ($n=3$)。商代地层中先民的 $\delta^{18}\text{O}$ 值普遍低于H66殉葬坑中的先民。

通过不同种属动物和先民的O同位素分析可知, 个体骨胶原 $\delta^{18}\text{O}$ 值的差异与自身 C_3 和 C_4 食物结构的关系不大, 更多的是受饮用水来源与新陈代谢方式(反刍和非反刍)的影响。对于先民来讲, 体内的 $\delta^{18}\text{O}$ 值产生差异更多的是因为直接摄取的饮用水和食物链中动植物体内水分的 $\delta^{18}\text{O}$ 值差异造成。因此, 小双桥遗址先民 $\delta^{18}\text{O}$ 值的分析结果初步表明, 2种不同埋葬方式的先民的饮用水来源及其食物链中动植物的饮用水来源上有显著差异, 暗示生前可能来自不

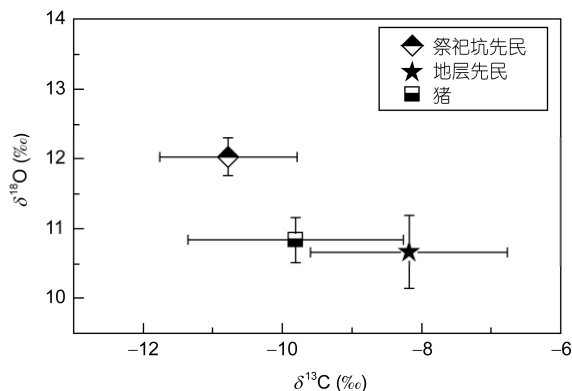


图3 小双桥遗址不同埋葬区域先民和猪的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值误差棒图
Figure 3 Error bar of $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ values of human and pig from different burial area in Xiaoshuangqiao site

同地域,属于不同的文化族群。

根据全球降水 $\delta^{18}\text{O}$ 值的分布规律可知,从低纬度到高纬度地区、从海洋到大陆内部、从低海拔到高海拔地区,重同位素的亏损依次递增,使得 $\delta^{18}\text{O}$ 值逐渐降低^[51,52]。目前国内古骨样品中仅对洛阳偃师二里头遗址出土的动物骨胶原进行了O同位素值测试,具体而言,其牛、羊和猪的 $\delta^{18}\text{O}$ 均值分别为 $10.2\%\pm 0.7\%(n=6)$ 、 $10.8\%\pm 1.0\%(n=6)$ 和 $7.4\%\pm 0.5\%(n=13)$,并与本文中郑州小双桥遗址出土的动物骨骼测试结果对比发现,相同种属动物的 $\delta^{18}\text{O}$ 均值全部略低(约 $3.2\%\sim 4.8\%$),这一现象在考古材料上印证了骨胶原的O同位素值与地域的对应关系,表明至少在中原地区,地理位置上西面遗址出土的动物骨胶原 $\delta^{18}\text{O}$ 值低于东面的遗址,反映了从海洋到大陆内部降水 $\delta^{18}\text{O}$ 值逐渐降低的分布规律^[51,52]。

商王朝中期统治区域以中原地区为核心,包括豫省全境、冀南、鲁西以及江汉、江淮地区,而东夷族的分布范围原本在商王朝政治版图以东的海岱地区,随着商王朝的扩张,逐渐退缩至胶东半岛的沿海地区^[53]。山东半岛与中原地区在纬度与海拔方面差异较小,但是距离海洋较近,使得山东地区降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对较高^[52]。殉葬坑中先民的 $\delta^{18}\text{O}$ 值普遍高于地层中埋葬的先民,表明殉葬坑H66中先民的饮用水源地在地理位置上更接近于海洋,与考古学家推测其来自山东半岛东夷族的结论一致^[42,43],为先民的来源地和迁徙研究提供了更多的科学佐证。

此外,殉葬坑和地层中先民的 $\delta^{18}\text{O}$ 值差异表明,两类人群生前所在区域不同,地层中的先民相对殉葬坑中的东夷族人,生活在离海岸线更远的地区。结合已有的C、N稳定同位素分析结果,本文推测Ⅸ区商代地层中埋葬的部分先民或许有可能是在中原地区生活的商民,但这一判断尚需更多研究材料和证

据的支持。

3 结论

结合古文献和考古研究,通过小双桥遗址先民和动物骨胶原的O稳定同位素分析,可初步得出以下结论:

(1) 不同种属动物骨胶原的O稳定同位素差异,与个体的饮用水来源和新陈代谢方式均有较大的关系。

(2) 不同种属动物对饮用水摄取来源差异,会导致体内 $\delta^{18}\text{O}$ 值的基底效应不同。在同一自然环境中,食草动物(牛和羊)普遍比杂食动物(猪)和肉食动物(狗)体内的 $\delta^{18}\text{O}$ 值更高。此外,反刍类动物骨胶原的 $\delta^{18}\text{O}$ 值明显高于非反刍类动物。

(3) 小双桥遗址中不同埋葬方式先民的 $\delta^{18}\text{O}$ 值有较为明显的差异,表明这一群体中的个体有可能至少来自2个地区。结合考古研究和食谱分析结果,本文推测Ⅴ区丛葬坑H66中埋葬的先民极有可能是来自于更接近沿海地区的东夷族人。

本研究证明了古骨胶原的O同位素分析能够提供先民饮用水来源的可靠信息,并能有效地区分不同来源地生活的先民群体。在此基础上,结合不同地区降水 $\delta^{18}\text{O}$ 值的分布规律,以及考古学中文化因素分析和C、N稳定同位素重建古食谱的分析结果,可以推测先民的具体来源地状况,为先民迁徙研究等考古学问题的解决提供新的思路和技术手段。

最后,需要指出的是,相对于C、N稳定同位素分析,O同位素能够提供先民的饮用水来源信息,在迁徙研究方面有一定的优势,但是其影响因素较多,数据解释更为复杂,尚需更多基础研究的开展。然而,不可否认的是,利用O稳定同位素进行先民(动物)迁徙研究的分析方法,值得在今后的工作中广泛开展。

致谢 感谢中国科学院大学人文学院科技史与科技考古系王昌燧教授在论文写作过程中的悉心指导和宝贵建议;感谢中国科学院古脊椎动物与古人类研究所人类演化实验室李小强研究员、赵克良副研究员在实验过程中的大力支持;感谢河南省文物考古研究所工作人员在取样过程中提供的便利和帮助。

参考文献

- 1 Seibel M J. Molecular marker of bone turnover: Biochemical, technical and analytical aspects. *Osteoporos Int*, 2000, 6: 18-29
- 2 Hedges R E M. Bone diagenesis: An overview of processes. *Archaeometry*, 2002, 44: 319-328

- 3 Trueman C N, Martill D M. The long-term survival of bone: The role of bioerosion. *Archaeometry*, 2002, 44: 371–382
- 4 Collins M J, Nielsen-Marsh C M, Hiller J, et al. The survival of organic matter in bone: A review. *Archaeometry*, 2002, 44: 383–394
- 5 DeNiro M J, Epstein S. Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochim Cosmochim Acta*, 1981, 45: 341–351
- 6 van der Merwe N J. Carbon isotopes, photosynthesis and archaeology. *Am Sci*, 1982, 70: 596–606
- 7 Ambrose S H, Norr L. Experimental evidence for the relationship of the carbon isotope ratios of whole diet and dietary protein to those of bone collagen and carbonate. In: Lambert J B, Grupe G, eds. *Prehistoric Human Bone—Archaeology at the Molecular Level*. Berlin: Springer-Verlag, 1993. 1–37
- 8 Hu Y W, Richards M P, Liu W, et al. Application of bone chemistry analysis to the studies of hominin dietary evolution (in Chinese). *Adv Earth Sci*, 2008, 23: 228–235 [胡耀武, Richards M P, 刘武, 等. 骨化学分析在古人类食物结构演化研究中的应用. *地球科学进展*, 2008, 23: 228–235]
- 9 Zhang X L, Wang J X, Xian Z Q, et al. Studies on ancient human diet (in Chinese). *Archaeology*, 2003, 2: 62–75 [张雪莲, 王金霞, 冼自强, 等. 古人类食物结构研究. *考古*, 2003, 2: 62–75]
- 10 Karola K, Cheryl M, Noreen T. Stable oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) and hydrogen (δD) isotopes in ovicaprid dentinal collagen record seasonal variation. *J Archaeol Sci*, 2008, 35: 3159–3167
- 11 Christine D W, Michael W S, Hilary L Q, et al. Oxygen isotopes and the identification of geographical origins: The valley of Oaxaca versus the valley of Mexico. *J Archaeol Sci*, 1998, 25: 643–655
- 12 Wang Y S, Chen J S, Wang J, et al. Theoretical research on the relationship between deuterium and oxygen 18 in precipitation (in Chinese). *Adv Water Sci*, 2009, 20: 204–208 [王永森, 陈建生, 汪集, 等. 降水过程中氢氧稳定同位素理论关系研究. *水科学进展*, 2009, 20: 204–208]
- 13 Craig H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 1961, 133: 1702–1703
- 14 Cormie A B, Luz B, Schwarcz H P. Relationship between the hydrogen and oxygen isotopes of deer bone and their use in the estimation of relative humidity. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 3439–3449
- 15 Bowen G J. Isoscapes: Spatial pattern in isotopic biogeochemistry. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2010, 38: 161–187
- 16 Hedges R E M, Richards M P, Stevens R. Bone as a stable isotope archive for local climatic information. *Quat Sci Rev*, 2004, 23: 959–965
- 17 Lee-Thorp J A. On isotopes and old bones. *Archaeometry*, 2008, 50: 925–950
- 18 Raya J S, Ramesh R. Rayleigh fractionation of stable isotopes from a multicomponent source. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 299–306
- 19 Sponheimer M, Lee-Thorp J A. Oxygen isotopes in enamel carbonate and their ecological and significance. *J Archaeol Sci*, 1999, 26: 723–728
- 20 Bryant J D, Philip N F. A model of oxygen isotope fractionation in body water of larger mammals. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 4523–4537
- 21 Sjögren K G, Price T D. A complex Neolithic economy: Isotope evidence for the circulation of cattle and sheep in the TRB of western Sweden. *J Archaeol Sci*, 2013, 40: 690–704
- 22 Cai L Z, Qiu S H. The $\delta^{13}\text{C}$ measurements and palaeodiet research (in Chinese). *Archaeology*, 1984, 10: 949–955 [蔡莲珍, 仇士华. 碳十三测定和古代食谱研究. *考古*, 1984, 10: 949–955]
- 23 Hu Y W, Yang X M, Wang C S. Review on ancient diet (in Chinese). In: Wang C S, Zuo J, eds. *Collection of Essays in Archaeological Sciences, Vol 2*. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2000. 51–58 [胡耀武, 杨学明, 王昌燧. 古代人类食谱研究现状. 见: 王昌燧, 左键, 主编. *科技考古论丛(第二辑)*. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000. 51–58]
- 24 Hu Y W, He D L, Dong Y, et al. Stable isotopic analysis on human bones from the Xigongqiao site, Tengzhou, Shandong (in Chinese). *Quat Sci*, 2005, 25: 561–567 [胡耀武, 何德亮, 董豫, 等. 山东滕州西公桥遗址人骨的稳定同位素分析. *第四纪研究*, 2005, 25: 561–567]
- 25 Wu X H, Chen T M. Application of biological and molecular-biological techniques to archaeological research (in Chinese). *Sci Conserv Archaeol*, 1999, 11: 45–52 [吴小红, 陈铁梅. 生物学和分子生物学在考古学研究中的应用. *文物保护与考古科学*, 1999, 11: 45–52]
- 26 Zhang Q C, Zhu H, Hu Y W, et al. The diet analysis of ancient from Xindianzi cemetery of Helingeer county, Inner Mongolia (in Chinese). *Cultural Relics*, 2006, 1: 87–91 [张全超, 朱泓, 胡耀武, 等. 内蒙古和林格尔县新店子墓地古代居民的食谱分析. *文物*, 2006, 1: 87–91]
- 27 Guo Y, Hu Y W, Zhu J Y, et al. Stable carbon and nitrogen isotope evidence of human and pig diets at the Qinglongquan site. *Sci China Earth Sci*, 2011, 54: 519–527 [郭怡, 胡耀武, 朱俊英, 等. 青龙泉遗址人和猪骨的C、N稳定同位素分析. *中国科学: 地球科学*, 2011, 41: 52–60]
- 28 Zhang G W, Hu Y W, Pei D M, et al. Stable isotopic analysis of human bones from the Northern Wei cemetery (in Chinese). *Relics From South*, 2010, 1: 127–131 [张国文, 胡耀武, 裴德明, 等. 大同南郊北魏墓群人骨的稳定同位素分析. *南方文物*, 2010, 1: 127–131]

- 29 Chen X L, Yuan J, Hu Y W, et al. Preliminary discussion about livestock breeding strategy in Taosi site: Evidences from Carbon, Nitrogen stable isotopic analysis (in Chinese). *Archaeology*, 2012, 9: 75–82 [陈相龙, 袁靖, 胡耀武, 等. 陶寺遗址家畜饲养策略初探: 来自碳、氮稳定同位素的证据. *考古*, 2012, 9: 75–82]
- 30 Hou L L, Wang N, Lü P, et al. Transition of human diets and agricultural economy in Shenmingpu site, Henan, from the Warring States to Han Dynasties. *Sci China Earth Sci*, 2012, 42: 1018–1025 [侯亮亮, 王宁, 吕鹏, 等. 申明铺遗址战国至两汉先民食物结构和农业经济的转变. *中国科学: 地球科学*, 2012, 42: 1018–1025]
- 31 Si Y, Li Z P, Hu Y W, et al. Hydrogen and oxygen stable isotopic analysis of animal bone collagen from erlitou site, Yangshi, Henan Province (in Chinese). *Quat Sci*, 2014, 34: 196–203 [司艺, 李志鹏, 胡耀武, 等. 河南偃师二里头遗址动物骨胶原的H、O稳定同位素分析. *第四纪研究*, 2014, 34: 196–203]
- 32 Henan Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Archaeology Department, History College, Zhengzhou University, Department of History, Nankai University. Excavation of Zhengzhou Xiaoshuangqiao site in 1995 (in Chinese). *Huaxia Archaeol*, 1996, 3: 1–23 [河南省文物考古研究所, 郑州大学文博学院考古系, 南开大学历史系博物馆学专业. 1995年郑州小双桥遗址发掘报告. *华夏考古*, 1996, 3: 1–23]
- 33 Henan Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology. Zhengzhou Xiaoshuangqiao: 1990–2000 Archaeological Excavation Report (in Chinese). Beijing: Science Press, 2012. 1–87 [河南省文物考古研究所. 郑州小双桥: 1990–2000年考古发掘报告. 北京: 科学出版社, 2012. 1–87]
- 34 Jay M, Richards M P. Diet in the Iron Age cemetery population at Wetwang Slack, East Yorkshire, UK: Carbon and nitrogen stable isotope evidence. *J Archaeol Sci*, 2006, 33: 653–662
- 35 Ambrose S H. Preparation and characterization of bone and tooth collagen for isotopic analysis. *J Archaeol Sci*, 1990, 17: 431–451
- 36 DeNiro M J. Post-mortem preservation of alteration of *in vivo* bone collagen isotope ratios in relation to paleodietary reconstruction. *Nature*, 1985, 317: 806–809
- 37 Stenberg L O, Deniro M J, Johnson H B. Isotope ratios of cellulose from plants having different photosynthetic pathway. *Plant Physiol*, 1984, 74: 557–561
- 38 Bocherens H, Koch P L, Mariotti A, et al. Isotopic biogeochemistry (^{13}C , ^{18}O) of Mammalian enamel from African Pleistocene hominid sites. *Palaios*, 1996, 11: 306–318
- 39 Schulze E, Lohmeyer S, Giese W. Determination of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -ratios in rumen produced methane and CO_2 of cow, sheep and camels. *Isot Environ Health Stud*, 1984, 34: 75–79
- 40 Sternberg L S L. Oxygen and hydrogen isotope ratios in plant cellulose: Mechanisms and applications. In: Rundel P W, ed. *Stable Isotopes in Ecological Research*. New York: Springer-Verlag, 1989. 121–142
- 41 The Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences. *The Discoveries and Research of Yin Ruin* (in Chinese). Beijing: Science Press, 1994. 334–336 [中国社会科学院考古研究所. 殷墟的发现与研究. 北京: 科学出版社, 1994. 334–336]
- 42 Pei X M. Discussion about the sacrificial relics of early Shang from Xiaoshuangqiao site (in Chinese). *Cultural Relics Central China*, 1996, 2: 4–8 [裴明相. 论郑州市小双桥商代前期祭祀遗存. *中原文物*, 1996, 2: 4–8]
- 43 Ren X H. Yueshi culture from Xiaoshuangqiao site, Zhengzhou and Zhong Ding conquest Dong Yi (in Chinese). *Cultural Relics Central China*, 1997, 3: 111–115 [任相宏. 郑州小双桥出土的岳石文化石器与仲丁征蓝夷. *中原文物*, 1997, 3: 111–115]
- 44 Li H F, Wang N. Preliminary discussion about Shang and Yi in Xiaoshuangqiao site (in Chinese). In: The Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences, eds. *Xia and Shang Capital and Culture, Vol 1*. Beijing: China Social Sciences Press, 2014. 267–280 [李宏飞, 王宁. 试论小双桥遗址的商与夷. 见: 中国社会科学院考古研究所, 编. 夏商都邑与文化(一). 北京: 中国社会科学出版社, 2014. 267–280]
- 45 Hu Y W, He D L, Dong Y, et al. Stable isotopic analysis on human bones from the Xigongqiao site, Tengzhou, Shandong (in Chinese). *Quat Sci*, 2005, 25: 561–567 [胡耀武, 何德亮, 董豫, 等. 山东滕州西公桥遗址人骨的稳定同位素分析. *第四纪研究*, 2005, 25: 561–567]
- 46 Lanehart R E, Tykot R H, Fang H, et al. The stable isotope analysis of Longshan culture human bone from Liangchengzheng in Shandong (in Chinese). *Archaeology*, 2008, 8: 55–61 [Lanehart R E, Tykot R H, 方辉, 等. 山东日照市两城镇遗址龙山文化先民食谱的稳定同位素分析. *考古*, 2008, 8: 55–61]
- 47 Zhang X L, Qiu S H, Zhong J, et al. The Carbon, Nitrogen stable isotope analysis of human bone from Qianzhangda Cemetery (in Chinese). *Archaeology*, 2012, 9: 83–90 [张雪莲, 仇士华, 钟健, 等. 山东滕州市前掌大墓地出土人骨的碳、氮稳定同位素分析. *考古*, 2012, 9: 83–90]
- 48 Zhang X L, Qiu S H, Zhong J, et al. Studies on diet of the ancient people of the Yangshao culture sites in the Central Plains (in Chinese). *Acta Anthropol Sin*, 2010, 29: 197–207 [张雪莲, 仇士华, 钟建, 等. 中原地区几处仰韶文化时期考古遗址的人类食物状况分析. *人类学学报*, 2010, 29: 197–207]

- 49 Zhang X L, Qiu S H, Bo G C, et al. The Carbon, Nitrogen stable isotope analysis of human bone from Erlitou site and Taosi site (in Chinese). In: The Center for Scientific Archaeology (IA CASS), eds. Science for Archaeology, Vol 2. Beijing: Science Press, 2007. 41–48 [张雪莲, 仇士华, 薄官成, 等. 二里头遗址、陶寺遗址部分人骨¹³C, ¹⁵N分析. 见: 中国社会科学院考古研究所考古科技中心, 编. 科技考古(第二辑). 北京: 科学出版社, 2007. 41–48]
- 50 Hou L L, Zhao X P, Li S T, et al. Human subsistence strategy at Liuzhuang site, Henan, China during the proto-Shang culture by stable isotopic analysis. *J Archaeol Sci*, 2013, 40: 2344–2351
- 51 Zheng S H, Hou F G, Ni B L. Study on stable oxygen and hydrogen isotopes of atmospheric precipitation in China (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 1983, 13: 801–806 [郑淑蕙, 侯发高, 倪葆龄. 我国大气降水的氢氧稳定同位素研究. 科学通报, 1983, 13: 801–806]
- 52 Liu J D, Zhao Y C, Liu E K, et al. Discussion on the stable isotope time-space distribution law of China atmospheric precipitation (in Chinese). *Site Invest Sci Technol*, 1997, 3: 34–39 [刘进达, 赵迎昌, 刘恩凯, 等. 中国大气降水稳定同位素时-空分布规律探讨. 勘查科学技术, 1997, 3: 34–39]
- 53 Wang L X. The Early Shang Culture Research (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 1998. 144–146 [王立新. 早商文化研究. 北京: 高等教育出版社, 1998. 144–146]

Oxygen isotope analysis of ancient bone collagen and its application in the study of human migration

WANG Ning^{1,2}, LI SuTing³, LI HongFei⁴, HU YaoWu^{1,2} & SONG GuoDing^{1,2}

¹Key Laboratory of Vertebrate Evolution and Human Origins of Chinese Academy of Sciences, Institute of Vertebrate Paleontology and Paleoanthropology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044;

²Department of Scientific History and Archaeometry, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³Henan Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Zhengzhou 450000, China;

⁴School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871, China

Oxygen isotope analysis of archaeological bone can provide information on the drinking water of animals and human ancestors and determine the possible conditions in their living environment. This provides important reference information for exploring the origin and migration of ancient humans. This study used bones from 17 ancient animal and human individuals unearthed from the Xiaoshuangqiao archaeological site (XSQS) for oxygen, carbon, and nitrogen isotope analysis. Together with the palaeodiet conditions reconstructed from carbon and nitrogen stable isotope analysis, we used the oxygen stable isotope measurements to determine the differences between the $\delta^{18}\text{O}$ values of different species and explore the relationships of these values with drinking water, metabolism, and diet. In addition, the reasons for the different $\delta^{18}\text{O}$ values among human ancestors and their identity were discussed. There was a large difference in collagen $\delta^{18}\text{O}$ values between different species; we assumed this phenomenon was mainly caused by different sources of drinking water and methods of metabolism (ruminants and non-ruminants), and had little to do with the dietary proportions of C_3 and C_4 food. The $\delta^{18}\text{O}$ values of ruminant animals were significantly higher than those of non-ruminant animals. In addition, the $\delta^{18}\text{O}$ values of human collagen were highly variable, suggesting that these individuals had lived in at least two regions. Specifically, the individuals buried in H66 of V District may have lived in an area closer to the ocean than did those buried in deposits in IX District. Combining our findings with historical literature and archaeological data, we speculate that the humans buried in the H66 gravel pit could be Dongyi people.

collagen, oxygen isotope, Xiaoshuangqiao site, Shang Dynasty, human migration

doi: 10.1360/N972014-01015