

新疆小河墓葬出土毛纤维老化状况的研究

李 菁¹, 吴子婴¹, 周 旸², 张阳阳¹

(1. 浙江理工大学, 浙江杭州 310018; 2. 中国丝绸博物馆, 浙江杭州 310002)

摘要: 利用光学显微镜、扫描电镜对新疆小河墓葬出土的毛纺织品进行形貌观察, 并采用红外显微镜对样品进行测试, 对出土自不同地层墓葬的样品归类分析讨论。本研究的目的是补充文物数据库; 初步讨论了小河墓葬出土毛制品的保存状况; 以小河墓地为例, 讨论了墓葬位置对毛纤维老化状况的影响。结果显示: 新疆小河墓葬出土毛制品的埋葬位置对毛制品的劣化状况有较大影响。劣化形式表现为: 纤维横向、纵向的裂痕; 红外光谱中酰胺 II 带与酰胺 I 带吸收峰峰高比值的变化; 纤维上附着的结晶物推测为雨水或地下水带入的结晶盐。

关键词: 新疆小河墓地; 出土毛制品; 形貌分析; 红外光谱分析

中图分类号: TS102.3 **文献标识码:** A

0 引言

小河墓地位于新疆罗布泊地区孔雀河下游河谷以南约 60 公里的荒漠之中, 距今 4000 ~ 3500 年, 绵延近 500 年, 由瑞典考古学家贝格曼于 1934 年首次发掘。2002 年底至 2005 年三月, 新疆文物考古研究所在小河墓地的发掘中, 共发掘墓葬 167 座, 出土文物数以千计。棺内外遗物中, 多有纺织品发现, 如毡帽、腰衣、斗篷、皮囊、毛绳等。其中很大一部分都为毛制品^[1]。

国内关于毛织物文物的研究, 大都是从织物组织结构、纹饰的角度, 分析了样品的文化特征、宗教特征。针对于出土纺织品原料——毛纤维本身的研究比较少。本研究从纤维角度对小河墓葬出土毛制品进行分析, 并结合样品埋葬位置对其劣化状况进行分类, 总结其形貌特征规律。

1 材料与方法

1.1 测试样品

发掘报告表明^[2], 小河墓地是由不断构筑的多层墓葬和自然积沙叠垒而成。墓地中间的木栅墙将墓地分为“南区”和“北区”两部分, 北区处于迎风面, 因常年受罗布泊地区强烈的东北风侵蚀, 绝大部分墓葬被破坏; 南区处于背风面, 墓葬保存较好, 从上至下分为五层, 其中 1 ~ 3 层墓葬文化特征相同,

4、5 层和北区墓地文化特征相同。

所有样品均为出土自小河墓地的毛制品, 共 128 个。南区第一层、第三层、第四层各选取 2 个样品, 第五层及北区选取 2 个样品为例进行测试, 所有样品依次编号。

1.2 测试仪器

万能显微镜, VANOX AHB-K1, Olympus 公司;

实体显微镜, M165C, LEICA 公司;

扫描电子显微镜, TM3000 型, 日立公司;

傅里叶红外光谱仪, Nicolet 5700 型, 美国 Nicolet 公司。

1.3 测试方法

1.3.1 织物或纱线表面形貌分析 应用实体显微镜对样品在 80 ~ 100x 下进行图像采集, 观察样品的宏观形貌。

1.3.2 纤维横截面形貌观察 由于样品量较少, 使用哈氏切片器、采用包埋法进行切片的制作, 在万能显微镜下进行 500x 图像采集, 观察毛纤维截面的形状以及老化碎裂情况。

1.3.3 纤维纵向形貌观察 用扫描电镜对毛纤维进行纵向观察, 采集 2000x 图像。

1.3.4 红外光谱分析 纺织品文物的量极少且非常珍贵, 故采用红外显微镜, 有效地选择测试样品中的某一微区, 获得红外光谱^[3,4]。毛纤维的特征吸收峰见表 1。

表 1 毛类纤维红外光谱中的特征吸收峰
Table 1 Characteristic absorption peak in infrared spectrum of wool fiber

谱带	酰胺 I 带	酰胺 II 带	酰胺 III 带
波数/cm ⁻¹	1643	1527	1237
振动基团	C=O 伸缩振动	N-H 弯曲振动	C-N 伸缩振动

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

南区第一层样品(图 1-A1),在实体显微镜下观察发现该层样品的颜色较鲜亮,纤维根根分明,未见明显的杂质;如图 2(a)所示,纤维横截面多为明显的圆形或椭圆形,无髓腔,个别纤维出现裂痕;纤维纵向鳞片清晰可见,部分纤维表面出现颗粒状杂质。

南区第三层样品(图 1-B1),在实体显微下可以观察到样品表面粘附有小颗粒状物质,部分样品的纤

维间出现粘连、断裂;如图 2(b)所示,纤维横截面大都较完整,部分纤维边缘出现裂痕,个别纤维的横截面碎裂成半圆形;在电镜图中可以观察到纤维纵向的颗粒状物质增多,推测为污染物结晶,纤维鳞片被覆盖或者出现明显损伤,个别纤维纵向出现裂痕。

南区第四层样品(图 1-C1),在实体显微镜下观察到样品颜色发灰发暗,样品表面粘附物增多,部分毛纤维发生断裂;如图 2(c)所示,纤维横截面中完整圆形或椭圆形纤维比例大大减少,部分纤维完全碎裂,已看不出原来的形态;个别样品纤维的纵向仍可观察到鳞片,部分纤维纵向出现多道裂隙,并出现劈裂、断裂的情况。

南区第五层和北区样品(图 1-D1),在体视显微镜低倍镜头下即可观察到样品表面粘附有大量的污染物,纤维间出现粘连、板结,部分样品纤维可观察到明显的断裂;如图 2(d)所示,纤维横截面完全

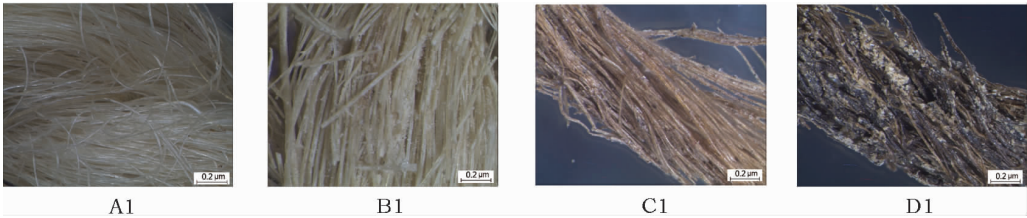
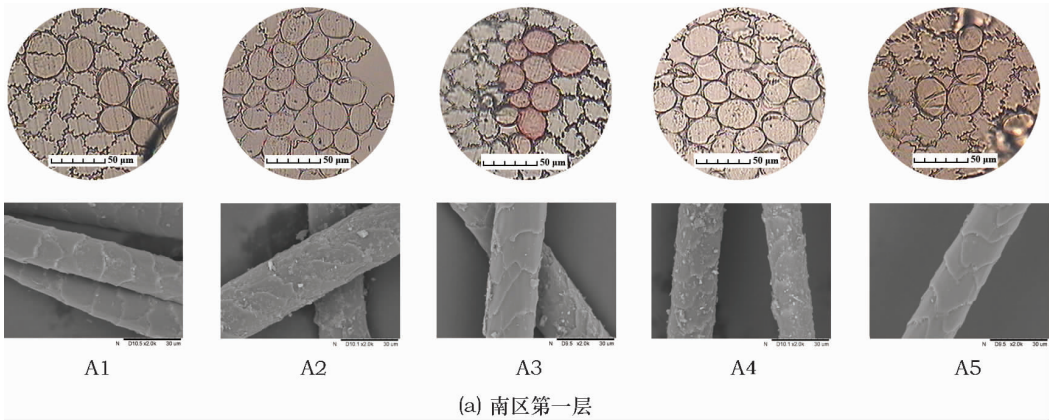
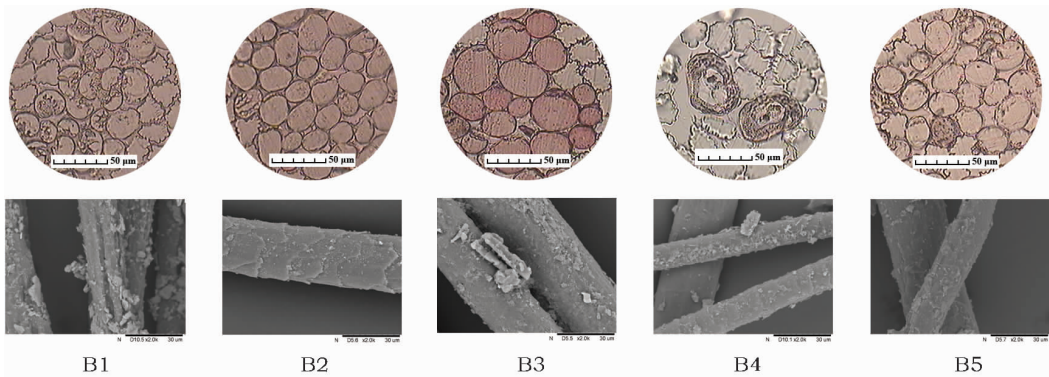


图 1 部分样品照片
Fig.1 Some samples



(a) 南区第一层



(b) 南区第三层

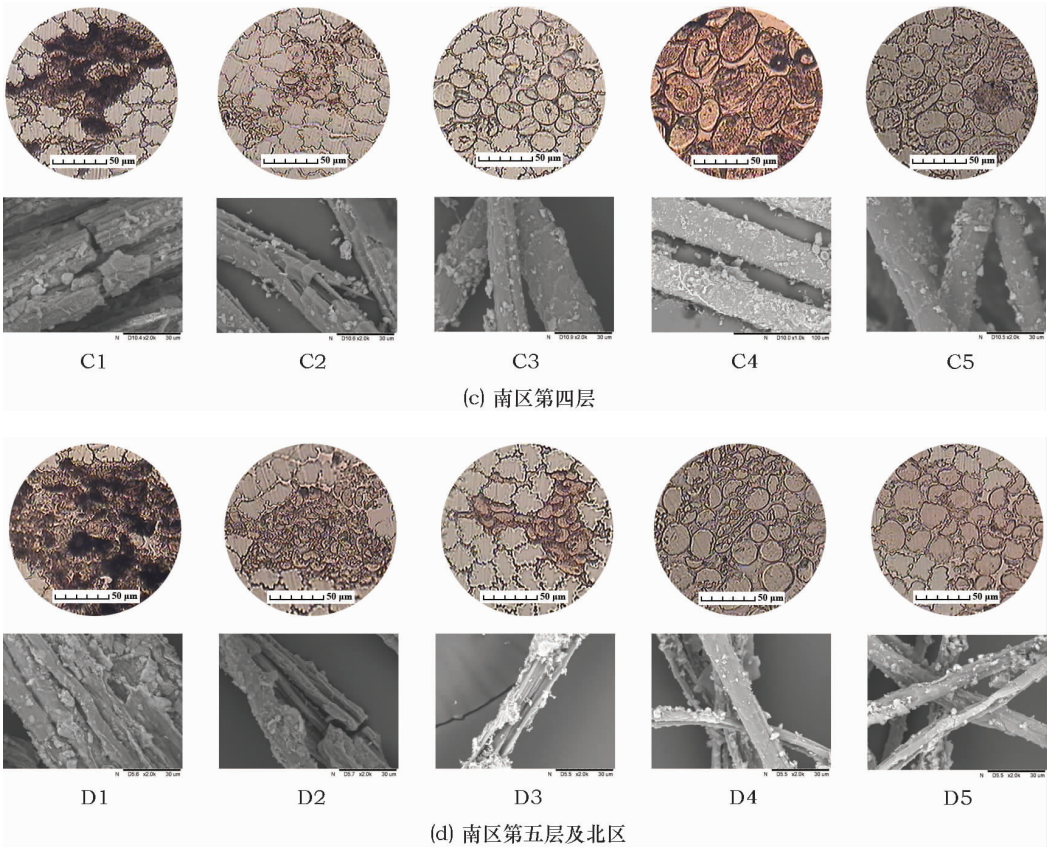


图 2 部分样品形貌测试结果汇总
Fig.2 The result of morphology testing

碎裂,多碎裂成小块,且夹杂有大量的污染物;纤维纵向观察不到鳞片,可观测到纤维纵向的裂隙加深、数量增多,纤维完全劈裂,部分纤维横向出现断裂。

2.2 样品表面结晶物能谱分析

除第一层样品外,从其他三层的中各挑选一个

样品在电镜(5000x)下对纤维表面的结晶物进行能谱分析。

由图 3 可以看出,各层样品表面的结晶物成分类似,且非羊毛本身析出,主要元素为 C、O、Na、Cl、Ca。结合形貌分析,可以得出:顶层墓葬样品表面

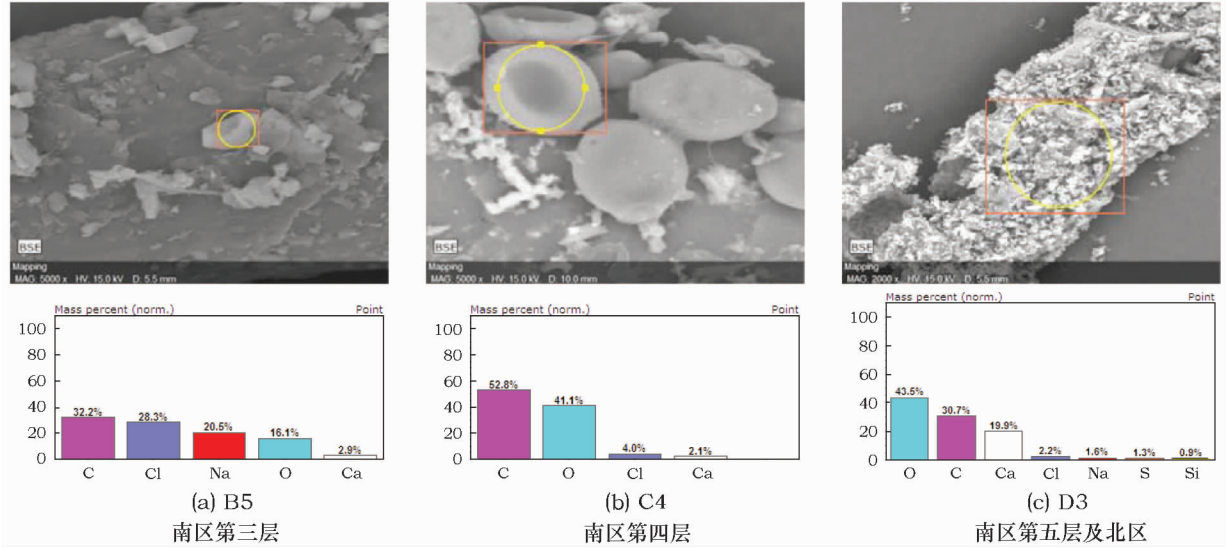


图 3 部分样品表面结晶物的 SEM-EDS 分析结果
Fig.3 SEM-EDS result of crystal substance on some samples surface

的结晶物较少,越底层的墓葬,纤维表面附着的结晶物越多。这种现象的产生,推测是因为墓葬为逐层依次埋葬,第一层墓葬与第五层墓葬的时间跨度为 500 年,结晶物在纤维表面逐渐积累。推测结晶物的来源主要是地下水和雨水,二者都会将土壤中的盐逐渐带入地下聚集在样品上,雨水从地表缓慢渗入地下,靠近地下水的土壤比较湿润。

2.3 红外光谱分析

由图 4 可以看出,小河墓地样品与现代细羊毛的红外图谱存在一定的差异^[5]。老化情况越严重的样品,其红外图谱的信号越弱,这可能是因为样品表面覆盖的杂质和结晶物影响了测试结果。

以红外图谱中 3500 ~ 2500cm⁻¹ 区间内的平台区作基线,做酰胺 II 带 1535cm⁻¹ 处吸收峰与酰胺

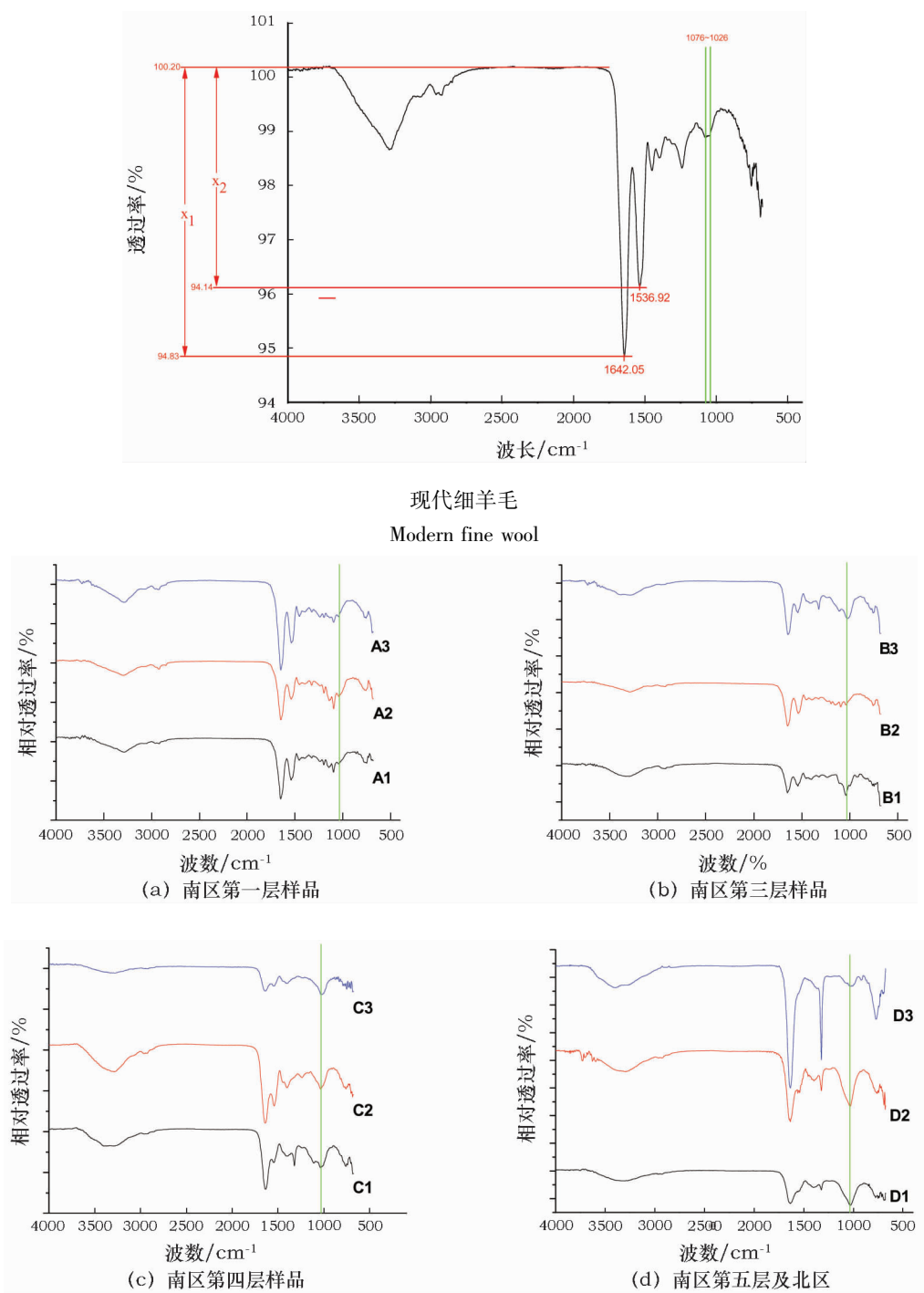


图 4 小河墓地部分样品红外图谱
Fig. 4 Infrared spectrum on some samples

I带 1645cm^{-1} 处吸收峰的峰高比值(即 x_2/x_1),为了表述方便,将该值写作 $I_{1535/1645}$ 。得出结果如下:1)现代细羊毛的 $I_{1535/1645}$ 值约为0.75;2)截面为完整圆形或椭圆形的样品, $I_{1535/1645}$ 值约为0.70;3)横截面完整但有裂痕的样品, $I_{1535/1645}$ 值约为0.55;4)完全碎裂解体的样品,几乎观察不到酰胺Ⅱ带 1535cm^{-1} 处吸收峰。图4中可以看出,与现代细羊毛相比,小河墓地的部分样品在 1000cm^{-1} 附近的吸收峰明显增强。相关文献表明^[6],羊毛的红外光谱在 1000cm^{-1} 附近有两个吸收峰: 1076cm^{-1} 处为胱氨酸氧化物特征吸收峰; 1026cm^{-1} 处为半胱氨酸磺酸盐($-\text{SO}_3^{-1}$)的特征吸收峰。二者都属于S-O伸缩振动谱带,这两处吸收峰的变化与二硫键的变化关系密切。推测样品在埋葬环境中老化,部分二硫键被破坏,使得其红外光谱在 1000cm^{-1} 左右处的吸收峰明显增强。

2.4 讨论

小河墓地从靠近地表的第一层至第五层,出土的毛纺织品劣化情况逐渐加剧。推测原因有三:一是因为小河墓地绵延约500年,越靠底层的样品年代越久;二是因为新疆气候干燥,越远离地表,埋葬环境越湿润,在湿润环境下毛纤维老化速度加快;三是因为雨水和地下水将土壤中的元素带入地下,使得越靠近底层的样品表面积累的结晶盐越多,结晶盐加速毛织品老化。

3 结论

样品纤维的老化情况可分为完好如初,出现裂痕,开始碎裂,完全解体四个阶段:

1)从微观形貌(横向)来看,随着老化程度的逐渐加剧,纤维横截面由圆整到开始出现裂痕,此时单根纤维仍然为圆形或椭圆形;纤维逐渐碎裂为半圆形;纤维进一步老化,碎裂成更小的块状,但个别纤维仍可看出半圆形轮廓。

2)从微观形貌(纵向)来看,随着老化程度的加深,毛纤维纵向开始出现裂隙,裂隙逐渐加深为沟

壑,最终横向也出现断裂,纤维解体;在完好如初的老化阶段,纤维上的鳞片清晰可见,但由于经历了2000余年的埋葬,部分纤维鳞片的边缘出现损伤成为锯齿状;在开始碎裂和完全解体的阶段,表面均覆盖有大量的结晶物。

3)从红外光谱分析来看,随着老化程度的加深,谱图信号逐渐减弱,部分峰强较小的吸收峰消失,酰胺Ⅱ带 1535cm^{-1} 处吸收峰明显减弱, $I_{1535/1645}$ 值逐渐降低。

参考文献:

- [1] 王炳华.魔鬼守着的一千口棺材——寻找丝绸古道上的小河墓地[J].华夏人文地理,2003(3):72-81.
WANG Bing-hua. In search of Xiaohe Graveyard on Silk Road [J]. National Geographic, 2003(3):72-81.
- [2] 伊弟利斯·阿不都热苏勒,刘国瑞,李文瑛.2002年小河墓地考古调查与发掘报告[J].边疆考古研究(第三辑),2004(1):338-398.
Idelisi Abuduresule, LIU Guo-rui, LI Wen-ying. The excavation report of Xiaohe Cemetery [J]. Research of China's Frontier Archaeology, 2004(1):338-398.
- [3] 程丝,黄志斌,王新波.红外显微镜在微区分析上的应用[J].高校实验室工作研究,2009,102(4):33-34.
CHENG Si, HUANG Zhi-bin, WANG Xin-bo. The application of infrared microscope on microanalysis [J]. Work of University Laboratory, 2009,102(4):33-34.
- [4] 翁诗甫.傅里叶变换红外光谱仪[M].北京:化学工业出版社,2005:294-295.
WENG Shi-fu. Fourier transform infrared spectrometer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:294-295.
- [5] 陕西工业大学纺织系纺织材料教研组.毛纤维材料学[M].北京:纺织工业出版社,1960:11-40.
Textile Department of Textile Materials Research Group of Shaanxi Technological University. Wool fiber material science [M]. Beijing: Textile Industry Press, 1960:11-40.
- [6] 熊磊,刘洪玲,于伟东.拉伸羊毛分子结构的显微红外光谱分析[J].东华大学学报(自然科学版),2005,31(3):5-9.
XIONG Lei, LIU Hong-ling, YU Wei-dong; Analysis of the stretched wool macromolecule structure by FTIR Microspectroscopy [J]. J Donghua Univ (Nat Sci), 2005, 31(3):5-9.

Research on the status of wool fabric unearthed from the Xiaohe Cemetery in Xinjiang

LI Jing¹, WU Zi - ying¹, ZHOU Yang², ZHANG Yang - yang¹

(1. Zhejiang Sci - Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. ChinaNational Silk Museum, Hangzhou 310002, China)

Abstract: In this study, wool textiles were examined by optical and scanning electron microscopy to get supplemental morphology data to add to the archaeology research database. Then the samples from tombs in different geological layers were classified based on infrared testing results. The state of conservation of the samples and the influence of burial location on the samples were discussed. The results show that burial location has a great influence on the state of conservation of the samples. The major characteristics of wool deterioration are: cracks in the fiber (traverse section or longitudinal), the change in ratio of the amide II and amide I absorption peaks, and crystals formed on fibers due to rain and groundwater.

Key words: Xiaohe Xinjiang; Historical wool fibers; Morphology analysis; Infrared spectrum analysis
(责任编辑 谢 燕)

· 通 讯 ·

2018 年古陶瓷科学技术国际讨论会第一轮通知

2018 年古陶瓷科学技术国际讨论会 (ISAC - 2018), 将于 2018 年 11 月 6 ~ 9 日在上海举行。大会由中国科学院上海硅酸盐研究所主办, 上海古陶瓷科学技术研究会承办。

会议将邀请国内外古陶瓷研究领域著名专家学者, 青年科技工作者, 以及相关文物保护领域的科技人员参加。会议以大会邀请报告、一般学术报告的形式, 总结交流近年来在古陶瓷科学技术、工艺、原料、测试方法、窑炉、考古、仿制、保护与修复及其他方面的研究成果, 探讨在古陶瓷科学研究及其保护中存在的主要问题。

本届会议将征集编译“’18 古陶瓷科学技术国际讨论会论文摘要集”。同时推荐优秀论文全文发表在中文核心期刊《文物保护与考古科学——2018 年古陶瓷科学技术国际讨论会论文集》。会议论文征集范围: 古陶瓷科学技术研究; 考古科学与技术; 古陶瓷贸易; 古陶瓷工艺技术与美术; 古陶瓷测试方法研究; 窑炉与仿制技术; 文物保护与修复。

会议论文征集时间:

请在 2017 年 9 月 30 日前, 提交详细中、英文论文摘要 (1500 ~ 2000 字, 包括图表)。经评审后, 凡录用的文章将于 2017 年底发出通知, 未被录取的文章摘要恕不退还。会议代表每人须缴纳注册费, 食宿由会议组委会统一安排, 住宿费用自理。会议全文征集时间及格式要求、注册费用及寄送账号等将于第二轮通知告知。

论文摘要与回执提交方式:

田俊京女士

通讯地址: 中国科学院上海硅酸盐研究所 上海市定西路 1295 号, 200050

E - mail: jjtian@mail.sic.ac.cn

电话: 021 - 52411108 传真: 021 - 52411107

会议联系人:

顾中华女士、鲁晓珂先生

中国科学院上海硅酸盐研究所 上海市定西路 1295 号, 200050

E - mail: guhua@mail.sic.ac.cn; luxiaoke@mail.sic.ac.cn

电话: 021 - 52411108; 021 - 52413097 传真: 021 - 52411107