

秦始皇兵马俑一号坑出土弓韬表面纺织品残留物的 红外光谱及显微分析研究

杨璐^{1,3,4}, 黄建华^{2,5}, 申茂盛², 于孟楠^{1,2}, 王丽琴^{1,4}, 卫引茂³

1. 西北大学文化遗产学院, 陕西 西安 710069
2. 秦始皇帝陵博物院, 陕西 西安 710600
3. 西北大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710127
4. 文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710069
5. 陶瓷彩绘文物保护国家文物局重点科研基地, 陕西 西安 710600

摘要 为了研究秦始皇兵马俑一号坑第三次发掘出土弓韬遗迹表面的纺织品残留物, 使用红外光谱仪、扫描电子显微镜、三维视频显微镜对其进行了分析。发现纺织品残留物的红外光谱在 876 cm^{-1} 波数处有纤维素中 β -D-葡萄糖苷键的特征吸收振动谱带, 在 $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ 波数处和 $1\ 033\text{ cm}^{-1}$ 波数处有纤维素中葡萄糖环中 C—O 醚键的伸缩振动峰。结合样品红外谱图在动物纤维应有的峰位 $1\ 658\text{ cm}^{-1}$ 左右和 $1\ 534\text{ cm}^{-1}$ 左右未出现吸收峰推测弓韬表面的纺织品残留物为棉、麻类植物纤维编织而成。此外, 样品红外光谱在 $1\ 637\text{ cm}^{-1}$ 处有木质素中共轭羰基和 C=C 伸缩振动的重叠吸收峰, 以及 $1\ 434\text{ cm}^{-1}$ 处有纤维素与木质素中 CH_2 的弯曲振动峰。基于棉纤维在 $1\ 434\text{ cm}^{-1}$ 左右无吸收峰, 亚麻纤维在 $1\ 730$ 和 $1\ 434\text{ cm}^{-1}$ 附近有吸收峰, 而苧麻纤维只在 $1\ 434\text{ cm}^{-1}$ 附近有吸收峰的判断标准, 推测弓韬遗迹表面的纺织品残留物为苧麻织物。扫描电镜分析发现样品表面形态均一, 呈细微片状垒结, 未见平行排列的纤维以及表面的节理信息。判断是因纺织品长时间埋藏、降解, 导致纤维物理结构消失所致。三维视频显微镜测量结果表明, 纺织品残留物的纺织密度为 $9\times 9\text{ 根}\cdot\text{cm}^{-2}$, 与其他遗址出土的纺织品痕迹相比经纬稀疏, 密度并未达到制作服饰的要求。经纬线直径分别为 (0.965 ± 0.029) 和 $(0.982\pm 0.019)\text{ mm}$ (95%置信水平), 且通过独立样本 t 检验发现经、纬线直径差异不显著。根据以上分析结果得出了弓韬制作之初在其表面曾缠绕过苧麻织物的结论, 推测其用途为包裹以便于持握及加固弓韬。

关键词 秦始皇兵马俑; 弓韬; 纺织品残留物; 红外光谱分析; 显微分析

中图分类号: K854.2 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)11-3623-05

引言

秦始皇兵马俑是世界文化遗产, 是我国古代文明的金色名片。近年来, 随着秦兵马俑一号坑第三次考古发掘工作的开展, 遗址新出土了大量珍贵的遗迹遗物, 引起了广泛的社会关注。尤其值得注意的是, 在一号坑 G11 甬道新出土了一片暗色的土块(见图 1), 土块表面附着有纺织品的痕迹。根据土块的颜色以及其与碳化弓弩和箭匣一起出土的组合方式, 推测该遗迹为糟朽的弓韬。

弓韬是古代常见的军事装备, 是盛放弓以便随身携带的容器, 在画像砖、墓葬壁画、石雕中都出现过。古文献中也

有对弓韬的记载, 如《诗经·周颂·时迈》中就有“载櫜弓矢”, 唐孔颖达的疏文为:“櫜者, 弓衣, 一名韬。故内弓於衣谓之韬弓”。此外, 《周礼注疏》中也有“以衣韬其弓, 谓之弓韬。”的疏文。弓韬的材质一般为皮革, 多用虎皮或豹皮缝制而成, 故有所谓“虎鞞豹韬”之说^[1]。

图 2 是本次发掘出土的弓韬遗迹, 从图中可以看出遗迹主体呈黑色, 应为皮革降解后的产物, 这符合其多为皮质的说法。但在黑色的皮革降解物表面还发现了纺织品的痕迹。这一现象在古文献中未见记载, 也没有前人做过相关研究。为了进一步发掘文物所承载的历史信息, 更科学、准确的复原古代传统工艺, 本文作者在文物出土的第一时间对该遗迹表面的纺织品残留物进行了提取及分析研究。

收稿日期: 2019-10-03, 修订日期: 2020-02-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(21175104), 陕西省重点研发计划项目(2019ZDLSF07-05)资助

作者简介: 杨璐, 1979年生, 西北大学文化遗产学院副教授 e-mail: yanglu@nwu.edu.cn



图 1 秦始皇兵马俑一号坑弓韬遗迹的出土位置

Fig. 1 Excavation location of the bag for storing bows in Pit 1 of Terracotta Warriors and Horses of Qin Shihuang

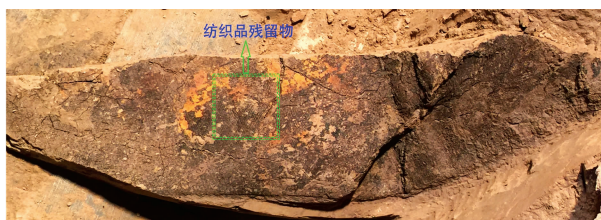


图 2 弓韬遗迹及其表面的纺织品痕迹

Fig. 2 Textile residues on the surface of the bag for storing bows

1 实验部分

1.1 样品制备

1.1.1 红外光谱分析样品的制备

使用手术刀对遗迹表面的纺织品残留物进行采样剥离。将剥离的样品在烘箱中干燥后置于玛瑙研钵中研磨至粉状。向样品中加入干燥的 KBr(光谱纯)并混合均匀,使用压片夹具在 20 MPa 压力下压制样片,以备红外光谱分析。

1.1.2 显微结构观察样品的制备

用手术刀从遗迹表面剥取具有一定厚度的残留物样块,将样块粘附于导电胶上,并将其置于干燥器中干燥,以备显微观察。

1.2 仪器及测试条件

红外光谱分析使用德国布鲁克公司生产的 TENSOR 27 型傅立叶红外光谱仪。样品和背景的扫描次数为 32 次,波数范围为 $4\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

显微结构观察使用捷克泰思肯公司生产的 VEGA-3XMU 型扫描电子显微镜,以及日本浩视公司生产的 Hirox KH7700 型三维视频显微镜。

2 结果与讨论

2.1 样品的红外光谱分析

采集了弓韬遗迹表面纺织品残留物的红外吸收光谱,结果见图 3。从图中可以看出,样品的红外吸收光谱特征峰主要集中在 $800\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$,这是鉴别有机物的重要波数区间。纺织品痕迹在该区间存在明显的吸收峰,说明其内部仍残留有部分化学键。样品的主要吸收峰在 $1\ 637, 1\ 434, 1\ 080, 1\ 033$ 和 876 cm^{-1} 。其中位于 876 cm^{-1} 的峰是纤维素中 β -D-葡萄糖苷键的特征吸收振动谱带^[2-3],位于 $1\ 080$ 和 $1\ 033\text{ cm}^{-1}$ 的峰是纤维素中葡萄糖环中 C—O 醚键的伸缩振动峰^[2,4]。这三个峰是植物纤维的特征振动峰。结合样品红外谱图在动物纤维应有的峰位 $1\ 658\text{ cm}^{-1}$ 左右和 $1\ 534\text{ cm}^{-1}$ 左右^[5]未出现吸收峰以及中国古代常见的纺织材料,可以判断弓韬表面的纺织品残留物应是由棉、麻类植物纤维编织而成的。此外,位于 $1\ 637\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰为木质素中共轭羰基和 C=C 伸缩振动的重叠吸收峰^[4],而 $1\ 434\text{ cm}^{-1}$ 处是纤维素与木质素中 CH_2 的弯曲振动峰^[6]。相关研究表明,棉纤维在 $1\ 434\text{ cm}^{-1}$ 左右一般不出现吸收峰,亚麻纤维在 $1\ 730$ 和 $1\ 434\text{ cm}^{-1}$ 附近均会有吸收峰,而苧麻纤维只在 $1\ 434\text{ cm}^{-1}$ 附近存在吸收峰^[5]。据此可以判断弓韬遗迹表面的纺织品残留物应为苧麻编织而成。

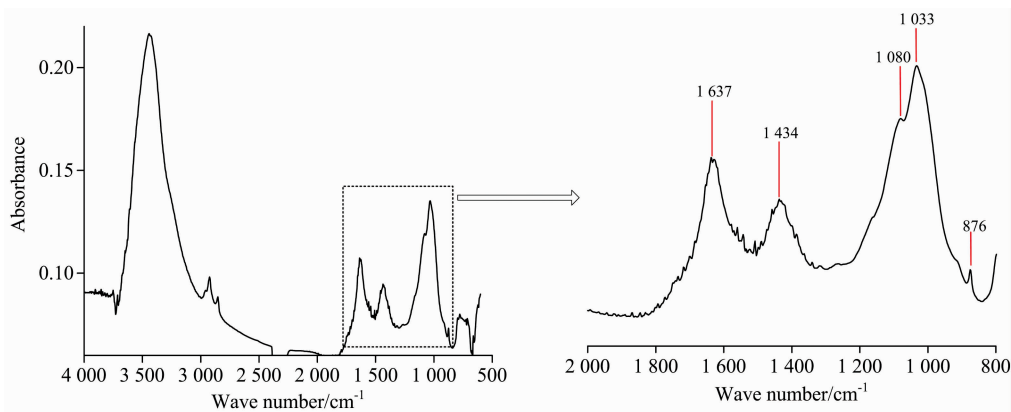


图 3 弓韬遗迹表面纺织品痕迹的红外吸收光谱

Fig. 3 The FTIR spectra of the textile residues on the surface of the bag for storing bows

苧麻是荨麻科苧麻属灌木植物,原产于我国。我国苧麻种植面积和原料产量占世界的 95% 以上,故苧麻被誉为中国草。古文献中就曾有些麻使用的记载,如在《诗经·国风·陈风·东门之池》中有:“东门之池,可以沤麻。东门之池,可以沤苧”,其中的“苧”即指苧麻。考古发掘中也有苧麻出土的实例,如河姆渡遗址就曾出土过苧麻绳索和苧麻叶,浙江钱山漾新石器时代遗址也曾出土过苧麻织物,江西靖安东周墓葬出土过苧麻方孔纱等^[7]。

2.2 样品的显微结构观察

为了研究样品的显微结构,采用扫描电子显微镜对纺织品残留物进行了显微观察,结果见图 4。从图 4 中可以看出,样品表面形态较均一,呈细微片状垒结,未见平行排列的纤维以及表面的节理信息。这是由于纺织品长时间埋藏、降解,导致其显微结构已完全消失。电镜下观察到的应该是纺织品纤维降解后,土质填充入其留下孔洞的表面状况。

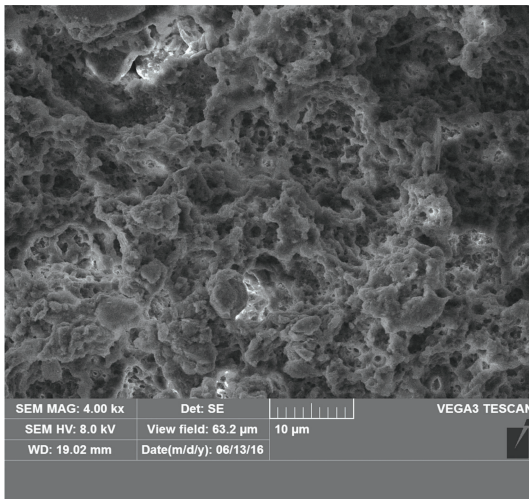


图 4 土块表面纺织品痕迹的扫描电镜照片
Fig. 4 SEM picture of the textile residues

虽然物理结构已经完全破坏、消失,但残留物经纬线留下的痕迹依然能够提供一定的纺织信息。实验使用三维视频显微镜拍摄了经纬线痕迹的显微照片(见图 5),并利用显微镜标尺对经纬线的直径、编织密度等参数进行了测量。共测量了不同经纬线或同一经纬线不同部位的 99 个直径数据,其中经线 56 个,纬线 43 个。对残留物线径数据进行参数区间估计分析可知,其经线直径的平均值在 95% 置信水平下为 (0.965 ± 0.029) mm,标准偏差为 0.215 mm;其纬线直径的平均值在 95% 置信水平下为 (0.982 ± 0.019) mm,标准偏差为 0.126 mm。为了进一步研究经纬线径差异是否显著,对两种线径进行了独立样本 t 检验,结果见表 1。从表中可以看出,纺织品残留物经、纬线直径的 t 检验结果为: $t = -0.454$, $p = 0.651 > 0.05$,无法拒绝零假设,说明经线与纬线直径差异不显著。这反应出在制作弓韬表面纺织品时,经纬线可能为统一制作,不存在经线与纬线的区分使用。样品经纬线直径与同时代秦咸阳宫出土的大麻痕迹的经纬线直径

基本相当^[8]。但对比相近时代的其他文物样品,可以看出其经纬线的直径并非十分细致。如时代稍早的战国时期湖南长沙楚墓出土的苧麻织物,其经纬线径已经达到了 0.30~0.45 mm。

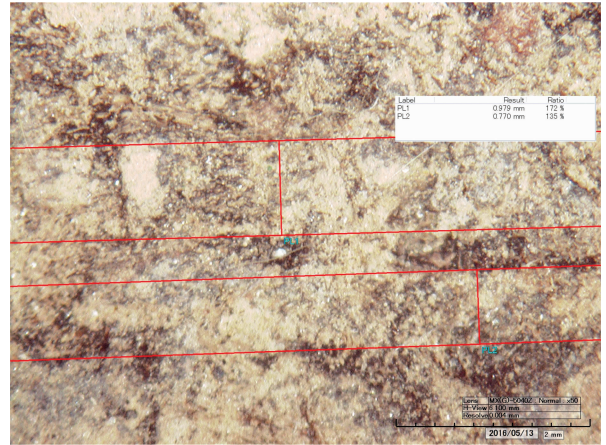


图 5 纺织品残留物经纬线的光学显微照片
Fig. 5 Optical microscope image of longitudinal and weft lines of the textile residues

表 1 纺织品残留物经线、纬线直径的独立样本 t 检验结果
Table 1 Independent sample t -test results of warp and weft diameters of the textile residues

	t 值	自由度	显著性 (双尾)	平均差	标准误差 差值
经纬线直径	-0.454	97	0.651	-0.016 72	0.036 87

此外,通过显微镜观察计算了经纬线的密度水平。样品的经纬线密度为 9×9 根 $\cdot \text{cm}^{-2}$ 。对比齐国故城阚家寨出土土纱的经纬密度 15×15 根 $\cdot \text{cm}^{-2}$ ^[9]以及西周佣国墓地出土土荒帷痕迹的经纬密度 38×24 根 $\cdot \text{cm}^{-2}$ ^[10]可知,样品的纺织痕迹经纬稀疏,密度并未达到制作服饰的要求。秦俑一号坑发掘出土的战车遗迹中也曾发现过苧麻制成的幕帘,其经纬密度为 15×15 根 $\cdot \text{cm}^{-2}$ ^[11],也高于本研究的纺织品痕迹。

由此可见,弓韬表面的纺织品织线较粗、织物密度稀疏,应无法达到对弓韬表面的装饰作用。

3 结 论

秦俑一号坑出土的弓韬并非仅仅是由皮革制作而成,其表面还曾缠绕过苧麻质地的纺织品。从痕迹的经纬线径及其织物密度可知,该纺织品制作并不精细,难以在弓韬表面起到有效遮挡和装饰的作用。苧麻纤维的横截面有中空结构可吸收汗液、透气性好、传热导湿快,再加之苧麻表面摩擦系数较大,故其作用可能是包裹弓韬以便于徒手抓握。古代用苧麻制作绳索也正是利用了其纤维的这些特性。此外,考虑到苧麻韧皮纤维中纤维素的含量可达 65%~75%,脱胶后麻缕柔软、强韧,故可能还存在加固弓韬的用途。

References

- [1] ZHONG Shao-yi(钟少异). Gu Bing Diao Chong(古兵雕虫). Shanghai: Zhongxi Book Company(上海: 中西书局), 2015.
- [2] WANG Xue, LIU Huan, LI Zhi-tong(王 雪, 刘 欢, 李志通). Progress in Textile Science and Technology(纺织科技进展), 2015, (5): 62.
- [3] FU Jing-jing, HE Chun-xia, WANG Si-qun(付菁菁, 何春霞, 王思群). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(7): 2019.
- [4] LIU Yu, SHAO Guo-qiang, XU Jiong(刘 羽, 邵国强, 许 炯). Journal of Bamboo Research(竹子研究汇刊), 2010, 29(3): 42.
- [5] NAN Pu-heng, JIN Pu-jun(南普恒, 金普军). China Culture Heritage Scientific Research(中国文物科学研究), 2010, (4): 16.
- [6] DENG Qi-ping, LI Da-gang, ZHANG Jin-ping(邓启平, 李大纲, 张金萍). Journal of Northwest Forestry University(西北林学院学报), 2008, (2): 149.
- [7] ZHAO Feng, FAN Chang-sheng, QIAN Xiao-ping, et al(赵 丰, 樊昌生, 钱小萍, 等). Cheng Shi Bei Jin: Studies of Textile and Weaving Technology (7th—3rd Centuries BCE)(成是贝锦: 东周纺织造技术研究). Shanghai: Shanghai Classics Publishing House(上海: 上海古籍出版社), 2012.
- [8] LAI Zhan-jun, LIU Ying(赖占钧, 刘 瑛). Acta Agricultural Jiangxi(江西农业学报), 1999, (2): 53.
- [9] ZHOU Yang(周 畅). Journal of Silk(丝绸), 2015, 52(8): 12.
- [10] MA Ying, YANG Yi-min, SONG Jian-zhong, et al(马 颖, 杨益民, 宋建忠, 等). Cultural Relics of Central China(中原文物), 2009, (1): 102.
- [11] ZHAO Zhen, XIAO Wei-guo, XIA Ju-xian, et al(赵 震, 肖卫国, 夏居宪, 等). Cultural Relics(文物), 2015, (9): 4.

FTIR Spectral and Microscope Analysis of Textile Residues on the Surface of the Bag for Storing Bows Excavated From Qin Shihuang's Terra-Cotta Warriors Museum

YANG Lu^{1, 3, 4}, HUANG Jian-hua^{2, 5}, SHEN Mao-sheng², YU Meng-nan^{1, 2}, WANG Li-qin^{1, 4}, WEI Yin-mao³

1. College of Culture Heritage, Northwest University, Xi'an 710069, China

2. The Museum of the Terracotta and Horses of Qin Shihuang, Xi'an 710600, China

3. College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China

4. Key Laboratory of Ministry of Education for the Preservation and Conservation of Cultural Heritage, Xi'an 710069, China

5. Key Scientific Research Base of Ancient Polychrome Pottery Conservation of State Administration of Culture Heritage, Xi'an 710600, China

Abstract For the investigation of the textile residues on the surface of the bag for storing bows in Qin dynasty, which was discovered in the third archaeological excavation of Qin Shihuang's Terra-Cotta Warriors, the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscope (SEM) and Three-dimensional Video Microscope were used in the analysis. From the residues' Fourier transform infrared spectra, it can be seen the features of plant fiber, the vibration bands of the beta-D-glucoside bond in cellulose at 876 cm^{-1} wave number, and the stretching vibration peaks of the C—O ether bond in the glucose ring of cellulose at $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ wave number and $1\ 033\text{ cm}^{-1}$ wave number. There are some other characteristic peaks in the spectra, for example, the peak of conjugated carbonyl and C=C stretching vibration in lignin in $1\ 637\text{ cm}^{-1}$, bending vibration peaks of CH_2 in cellulose and lignin in $1\ 434\text{ cm}^{-1}$. According to the infrared spectrum characteristics of several common plant fibers in ancient, it was found that the textile trace on the surface of the bag for storing bows was closer to ramie. The microstructure of the textile residues cannot be seen under the SEM. The surface morphology of the samples was uniform, showing a fine sheet-like barrier junction, and no parallel arrangement of fibers and surface joint information was found. The disappearance of the physical structure of fibers was due to the long burial and degradation of textiles. The density of longitude and weft is $9 \times 9\text{ cm}^2$. Compared with the textile traces unearthed from other sites, the textile density of the sample does not meet the requirements of making clothing for sparse in longitude and latitude. The diameter of the textile longitude and weft is $(0.965 \pm$

0.029) and (0.982 ± 0.019) mm respectively, 95% confidence level. The difference between longitude and weft diameters is not significant by independent sample *t*-test. Based on the above results, it is concluded that ramie textiles were wrapped on the surface of the bag for storing bows in the Qin dynasty. It is reasonable to infer that the usage of ramie is easy for handling or reinforcing the bag.

Keywords Terracotta and Horses of Qin Shihuang; Bag for storing bows; Textile residues; Analysis of FTIR; Microscope analysis

(Received Oct. 3, 2019; accepted Feb. 11, 2020)