

新疆汉代羊毛织物染料的飞行时间 二次离子质谱表征

刘 婕^{1,2}, 陈相龙³, 梁汉东^{1,2}, 铁 偲¹, 李展平⁴

(1. 煤炭精细勘探与智能开发全国重点实验室, 北京 100083;

2. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083;

3. 中国社会科学院考古研究所, 北京 100101;

4. 清华大学化学系, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 汉代女性干尸身着鲜艳的红-蓝-浅黄三色羊毛纤维编制的华丽服饰, 本研究以织物片段作为研究样本, 主要采用飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)法对其染料进行表征。离子成像与高质量分辨数据显示: 红色纤维表面产生汞同位素离子($^{202}\text{Hg}^+$ 和 $^{199}\text{Hg}^+$)、汞-硫离子(HgS^+ , m/z 234)、硫同位素离子($^{32}\text{S}^-$ 和 $^{34}\text{S}^-$)等, 指示其染料属于天然无机矿物朱砂(HgS); 蓝色纤维则出现目标化合物的准分子离子 m/z 263($[\text{M}+\text{H}]^+$), 以及合理的碎片离子系列, 如 m/z 235($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}^+$)和 m/z 247($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}^+$)等, 指示其呈色来自经典天然植物有机染料靛蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, 分子质量 262.074 2); 浅黄纤维未检出有机染料(如姜黄)或无机染料(如铁黄), 其呈色可能是白色羊毛自然老化陈旧所致。本工作表明, 擅长微区原位与超高灵敏度检测的 TOF-SIMS 法既适用于有机染料分析, 也适用于无机染料分析, 该方法有望在考古和博物馆馆藏相关研究中获得广泛应用。

关键词: 染料; 汉代; 织物; 有机; 无机; 飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)03-0386-10

doi: 10.7538/zpxb.2024.1009

Characterization of Dyes for Han Dynasty Wool Fabrics in Xinjiang by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

LIU Jie^{1,2}, CHEN Xiang-long³, LIANG Han-dong^{1,2}, TIE Cai¹, LI Zhan-ping⁴

(1. State Key Laboratory for Fine Exploration and Intelligent Development of Coal Resources, Beijing 100083, China;

2. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing

100083, China; 3. Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Science, Beijing 100101, China;

4. Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering of Ministry of Education

Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In Xinjiang, China, a female corpse dating back to the Han Dynasty was discovered adorned in splendid attire crafted from wool fibers dyed in vibrant shades of red, blue, and light yellow. This study utilized fabric fragments as research specimens to analyze the dyes present, primarily employing time of flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS), in conjunction

with optical microscopy, ultra-high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (UPLC-HRMS) and a mercury vapor analyzer for precise characterization. The TOF-SIMS analysis revealed the presence of mercury isotopic ions ($^{202}\text{Hg}^+$ and $^{199}\text{Hg}^+$), mercury-sulfur ions (HgS^+ , m/z 234), sulfur isotopic ions ($^{32}\text{S}^-$ and $^{34}\text{S}^-$) on the surface of the red fiber samples. These findings suggest the utilization of cinnabar (HgS), a naturally occurring inorganic mineral dye, in the red fibers. Moreover, mercury content measurements indicated a significant enrichment of mercury in the red fibers, with the Hg content of 84 ng/g, markedly higher than the average Hg content of other fibers, which stood at 31 ng/g. Analysis of the blue fiber samples detected the quasi-molecular ion m/z 263 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) and a series of reasonable fragment ions, such as m/z 235 ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}^+$) and m/z 247 ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}^+$), indicative of the presence of indigo, a natural plant-based organic dye. UPLC-HRMS analysis further confirmed the presence of indigo in the blue fabric samples, providing cross-validation of the dye used. The light yellow fiber samples did not yield detections of common organic dyes like turmeric or inorganic pigments such as iron-yellow ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$). The yellow hue observed in these fibers may be attributed to the natural aging of the original white wool, remaining undyed. Additionally, granular water-soluble inorganic ions such as NaCl, carbonate, and sulfate were detected within the yellow fabric samples. This study underscores the efficacy of the TOF-SIMS method for *in-situ* microanalysis and ultra-high sensitivity detection, rendering it is suitable for the analysis of both organic dye and inorganic dye. Moreover, TOF-SIMS will be widely used in archaeological and museum collections related research.

Key words: dyes; Han Dynasty; fabric; organic; inorganic; time of flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS)

古代纺织品作为人类文明的瑰宝,是世界文化遗产保护的重要对象。其中,纺织品的色彩是古代文明最直观的表现,不同颜色的染料赋予了纺织品独特的生命和文化意义^[1]。中国染色文化历史悠久,《礼记·月令》中曾记载“仲夏之日,令民毋艾蓝以染”,说明西汉前古人已经使用蓝草染色。中国古代所用染料通常为天然染料^[2]。根据天然染料的来源,通常可分为3类^[2-4],即植物染料(苏木、栀子)、动物染料(骨螺、胭脂虫)和矿物染料(赭石、朱砂)。古代染料基本颜色可概括为五原色,包括青(蓝草、黑豆)、红(茜草、赭石)、黄(姜黄、黄檗)、白(绢云母、漂白工艺)、黑(栗壳、百虫仓),这些原色可通过复染等方式混合得到多次色。然而,不同地区因自然环境差异和染色工艺发展时间不同,所使用的染料类型和色彩有明显的地域性。位于欧亚大陆腹心之处的中国新疆,不仅是中国古代“丝绸之路”的核心节点^[5-6],也是古代东西文明和中亚民族文化交流的重要枢纽,

其出土的古代纺织品极具典型性。通过探究新疆纺织文物的染料信息,对深入了解西域纺织文化及推动纺织文物修复和传承传统染色工艺具有重要意义。

目前,鉴别古代纺织文物的染料已有多种方法^[7-9],如显微镜法^[10-11](光学显微镜、扫描电镜(SEM))、光谱法^[12-15](傅里叶变换红外光谱(FTIR)、荧光光谱)、色谱法^[16-17](气相色谱、液相色谱)和质谱法^[18-21](串联质谱、飞行时间质谱)。这些方法各具特点,为古代纺织染料的鉴别研究提供了科学支持。Liu等^[22]利用高效液相色谱-二极管阵列检测器和质谱检测器(HPLC-DAD-MSD)对公元前17世纪至公元10世纪的考古纺织品样品进行染料分析。Lee等^[23-26]使用飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)和FTIR从18世纪韩国古墓出土的纺织品中鉴定出靛蓝和小檗碱。陈元生等^[27]使用红外光谱法分析了新疆山普拉墓群古代毛织物,认定蓝色染料主要成分为靛蓝。李玉芳等^[28]应用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF

MS)对唐代纺织品中的红、蓝和紫染料进行分析,并认定染料分别来源于茜草、蓝草和紫草。从乐平等^[29]采用拉曼光谱技术测得古代蓝色纱线的染料成分中含有靛蓝。然而,由于纺织文物存在可用样品数量少、染料褪色变色、纤维老化炭化和表面污染等问题,其染料成分检测具有挑战性^[30-35]。

鉴于纺织文物染料识别工作的难度和复杂性,仅使用一种分析检测技术是不够的,需要多种分析检测技术联用,通过综合多方面信息可实现纺织文物染料的准确识别。质谱技术具有检出限低、高效和精确定性或定量的优点,在纺织品染料鉴定中得到广泛应用。与其他质谱技术相比,TOF-SIMS具有灵敏度高,所需样本量少,且不需要提前对纺织品中的染料进行提取、水解和衍生化,污染小,可以近乎无损分析,能够最大程度地保护文物样本。鉴于此,本研究拟采用TOF-SIMS辅以光学显微镜、超高效液相色谱-高分辨质谱(UPLC-HRMS)联用

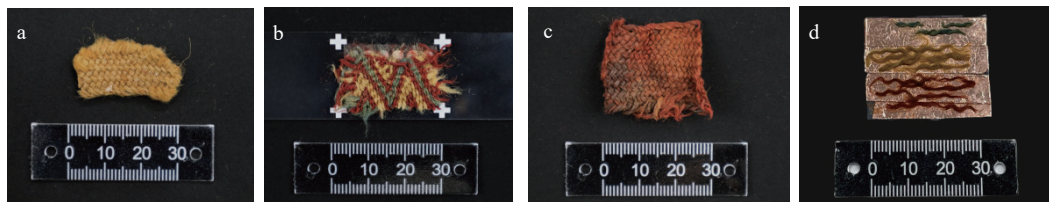
技术和测汞仪表征新疆加瓦艾日克墓地出土的3件汉代毛织物碎片。

1 实验部分

1.1 样本与制样

样本来自新疆且末县托乎拉克勒克乡加瓦艾日克墓地^[36-37]中1具汉代女性干尸的服饰碎片,共3块羊毛织品。黄色样本由单色羊毛编织而成(长约3.0 cm,宽约1.5 cm),示于图1a;花纹样本由蓝、红、黄三色羊毛原料以条纹状交叉斜编而成(长约3.2 cm,宽约1.8 cm),示于图1b;红色样本由单一红色羊毛编织而成(长约2.8 cm,宽约2.5 cm),表面存在少许尸斑,示于图1c。另外,以云南大理无量山绵羊羊毛纤维作为对照样品。

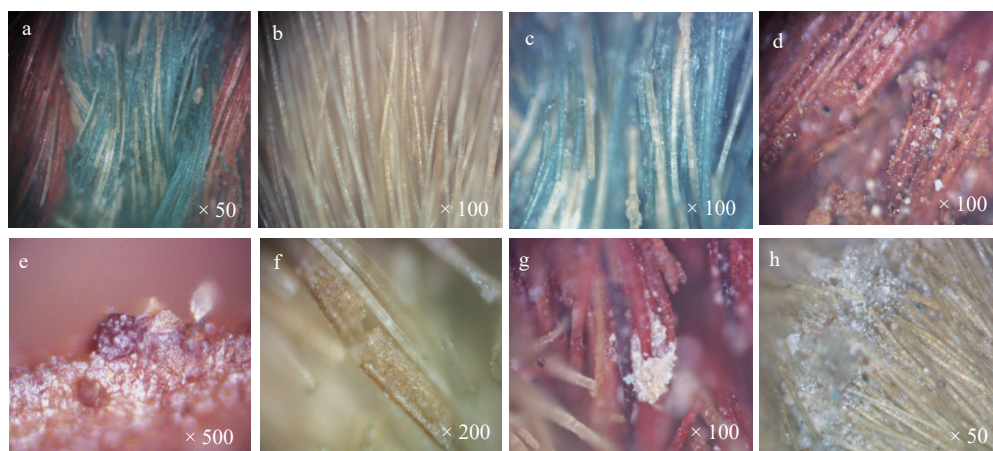
在显微镜下观察,浅黄色纤维色泽均一、无杂色、纤维细软、卷曲匀密,示于图2b;蓝色和红色纤维颜色较不均,除蓝色和红色外,还间断存在浅黄色部分,粗细和卷曲程度与浅黄色纤维



注: a. 黄色毛织品样本; b. 花纹毛织品样本; c. 红色毛织品样本; d. 三色纤维样本

图1 新疆汉代干尸服饰羊毛织物残片

Fig. 1 Fragments of Han Dynasty wool clothing in Xinjiang, China



注: a. 花纹样本纤维排布; b. 黄色纤维; c. 蓝色纤维; d. 红色纤维; e. 红色颗粒; f. 断裂纤维; g, h. 白色结晶颗粒

图2 光学显微镜下样本的纤维形貌

Fig. 2 Morphology of sample fibers under optical microscope

一致, 示于图 2c、2d。其中, 红色纤维染色程度深浅不一, 且表面附着红色细小颗粒, 示于图 2e。另外, 样本中的羊毛纤维均存在一定程度的风化老化, 部分纤维有明显断裂, 示于图 2f, 且所有纤维表面均附着不同数目的白色微小结晶颗粒, 在部分纤维交结和断裂处存在较大的颗粒结晶体, 示于图 2g、2h。

用清洁镊子分别从 3 块碎片样本中抽出若干织物纤维, 排列于以硅片为载片的导电胶带作为 TOF-SIMS 实测样本, 示于图 1d, 以避免织物碎片直接进样对仪器真空造成的不利影响。同时, 剪取少许样本碎屑供其他测试。

1.2 仪器与测试

将实测样本送入仪器样品室待测, 采用 TOF-SIMS(IONTOF 5-100, GmbH)^[38-40]测试。选用氩团簇离子束(Ar_n^+)作为溅射源(10 keV, 9 nA, $600\ \mu\text{m}\times 600\ \mu\text{m}$, 300 s)预溅射表面, 以消除样本纤维表面污染; 采用液态金属一次离子束(Bi^+)作为分析源, 外加中和电子枪(21 eV, 15 μA)。首先, 使用高质量分辨(Spe)模式(30 keV, 5 pA, $300\ \mu\text{m}\times 300\ \mu\text{m}$, 循环时间 100 μs)分别获得实测样本质量高分辨的正、负离子质谱数据, 采集时间 1 000 s, 以精确质量确定相关离子峰的分子式; 然后, 使用高空间分辨(Fast)模式(30 keV, 1.3 pA, $300\ \mu\text{m}\times 300\ \mu\text{m}$, 循环时间 100 μs)获取正、负离子数据, 并提取相关质荷比(m/z)的离子成像, 采集时间 1 000 s。采用 IONTOF SurfaceLab 7.2 软件进行质谱数据校准, 正离子谱图校准离子采用 $^1H^+$ 、 $^2H^+$ 、 CH_3^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 $C_2H_3^+$ 、 $C_3H_5^+$ 、 $C_4H_7^+$ 、 $C_5H_9^+$ 、 $C_6H_{11}^+$ 、 $C_7H_{13}^+$ 、 $C_8H_{15}^+$, 负离子谱图校准离子采用 $^1H^-$ 、 $^2H^-$ 、 $^{12}C^-$ 、 CH^- 、 C_2H^- 、 C_2^- 、 $^{16}O^-$ 、 $^{35}Cl^-$ 。

有机染料验证分析采用 UPLC-HRMS(H-Class UPLC-Synapt G2-Si, Waters)搭配液相色谱柱(ACQUITY BEH C18, $2.1\ \text{m}\times 50\ \text{mm}\times 1.7\ \mu\text{m}$, Waters)。色谱条件: 流速 0.3 mL/min; 柱温 30 $^\circ\text{C}$; 进样量 2 μL ; 流动相 A 为 0.1%甲酸水, B 为 0.1%甲酸乙腈; 洗脱条件为 0~8 min(5%B), 8~9 min(100%B); 质谱条件: 采用 ESI 源正、负离子模式全扫描, 喷雾电压 3 000 V, 离子源温度 150 $^\circ\text{C}$, 质量扫描范围 m/z 100~1 500, 扫描时间 1 s。

无机染料验证测试采用 RA-915 型测汞仪(Lumex Ltd, St. Petersburg, Russia)搭配汞定量内标, 分别称取各 0.06 g 不同颜色纤维样本, 置于石英舟中, 放入 800 $^\circ\text{C}$ 恒温热解室热解, 使用 RAPID 软件对信号峰积分以得到汞浓度值。同时, 使用 DM4500P 偏光显微镜(DM4500P, Leica, Germany)作为辅助观测。

2 结果与讨论

2.1 有机蓝色染料

蓝色纤维样本的 TOF-SIMS 高质量分辨数据与 Lee 等^[23]的测试结果一致, 检出了靛蓝($C_{16}H_{10}N_2O_2$, 分子质量 262.074 2)化合物的准分子离子峰(m/z 263, $C_{16}H_{11}N_2O_2$, $[M+H]^+$)及其主要碎片离子峰(m/z 235, $C_{15}H_{11}N_2O^+$; m/z 247, $C_{16}H_{11}N_2O^+$)。离子成像进一步表明, 靛蓝物质的微区分布与蓝色纤维分布一致, 示于图 3。

在蓝色纤维样本中还检出 m/z 281 离子峰, 其精确质量符合 $M(H_2O)H^+$, 即含单分子水的准分子离子, 在 Lee 等^[23]的报道中未见该结果。原因可能为本研究的染色织物样本制成于汉代, 而 Lee 等样本晚于公元 18 世纪, 推测在自然中长期保存的靛蓝分子之间因分子结构的亲水性(图 3f)和随时间延续的自组织倾向使其分子之间逐渐含水结晶化, 这有待今后继续研究。

采用 UPLC-HRMS 分析蓝色织物样本碎屑提取物, 同样检出了靛蓝。样本在 4.31 min 处出现最高的色谱峰, 示于图 4a, 对应的质谱峰为 m/z 263.082, 示于图 4b, 符合靛蓝的准分子离子($[M+H]^+$, m/z 263.082 1)。因此推断, 该峰为靛蓝的分子离子峰, 这也交叉验证了蓝色纤维样本使用了有机染料靛蓝。

综合本工作和 Lee 等的研究样本与结果, 认为靛蓝作为固色染料十分稳定, 历经 2 000 多年仍旧色泽鲜艳, 且耐受于封闭的墓穴环境。TOF-SIMS 具有超高灵敏度和原位分析的特点, 有望在探索发现人类更早的靛蓝染料应用方面发挥重要作用。

2.2 无机红色染料

红色纤维样本的 TOF-SIMS 数据未出现常见的红色植物有机染料的分子信息, 如茜草、

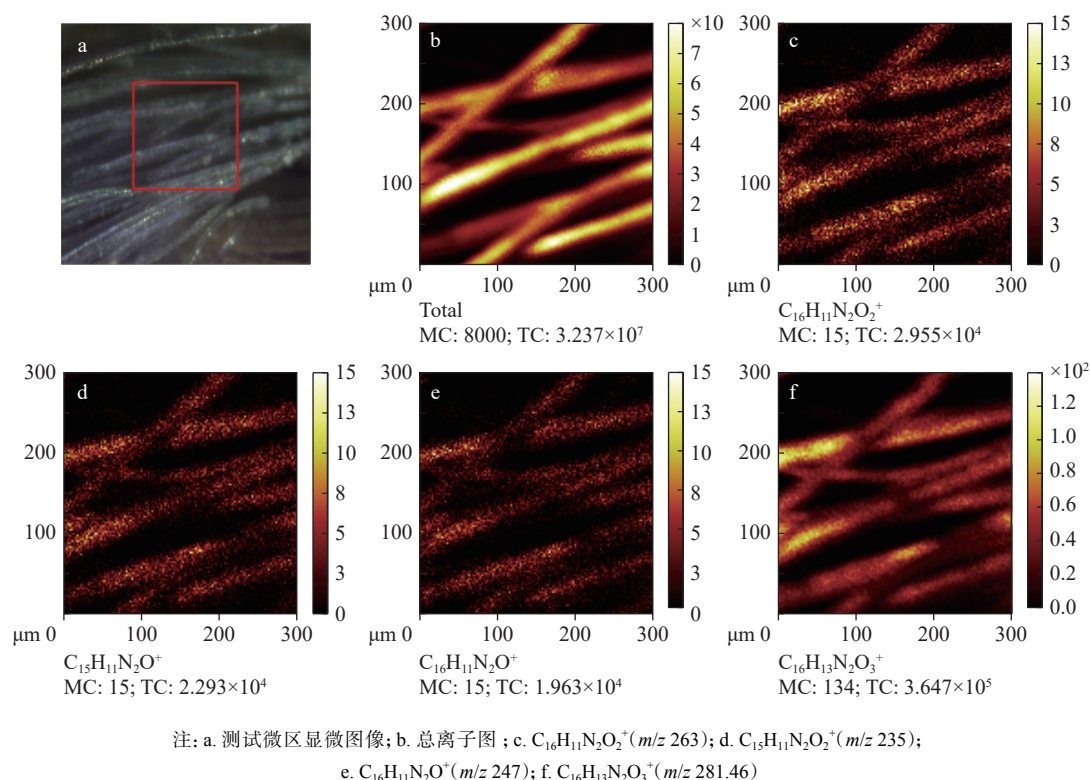


图3 正离子模式下,蓝色纤维染料的二次离子成像

Fig. 3 TOF-SIMS images of dyes on blue fibers under positive ion mode

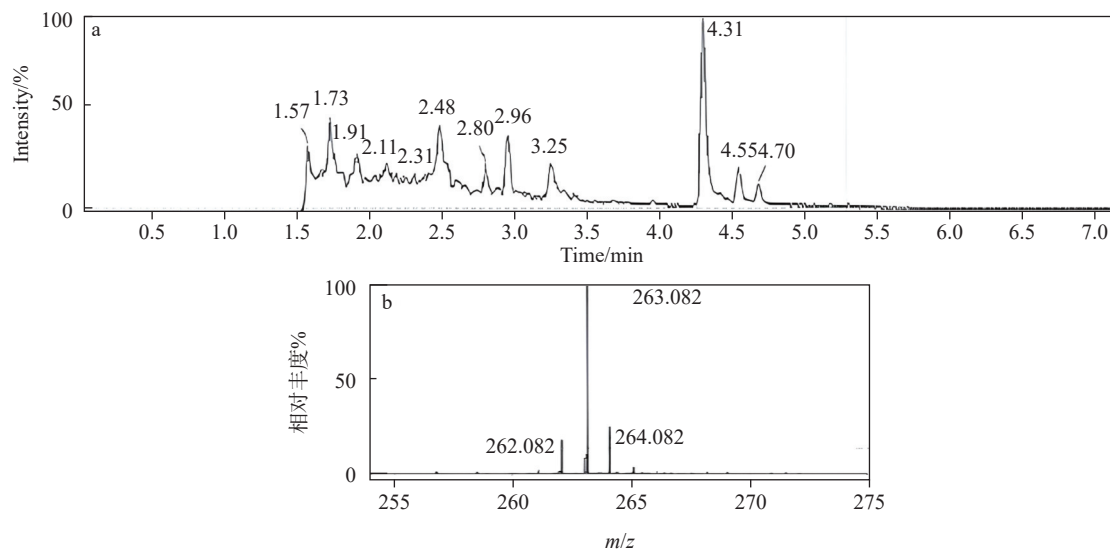
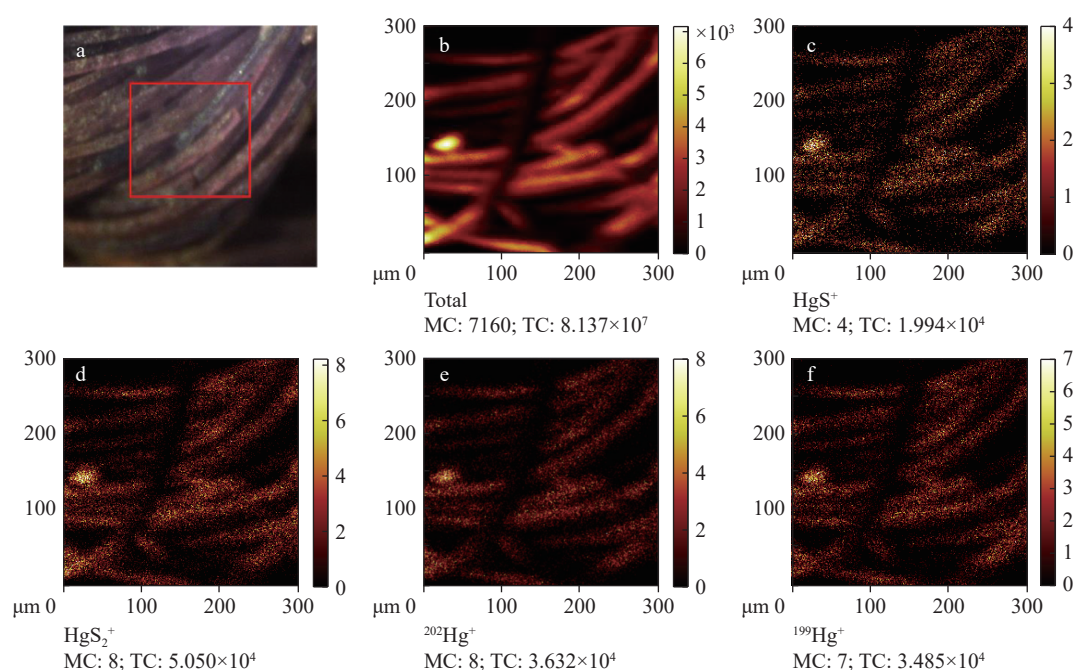


图4 样本中靛蓝的色谱图(a)和保留时间 4.31 min 处的质谱图(b)

Fig. 4 Chromatogram of indigo in samples (a) and mass spectrum at retention time of 4.31 min (b)

红花,但检出了无机硫与汞化合物的系列元素离子信息,典型的有 $^{202}Hg^+$ 、 HgS^+ (m/z 234)和 HgS_2^+ (m/z 266)及其特征同位素原子离子(如 $^{199}Hg^+$ 等),示于图5。这表明,汞离子及汞和硫的结合离子与红色纤维的分布完全一致。结合人类使用

朱砂的长期历史及朱砂的颜色,认为样本织物呈色物质为朱砂(HgS)。我国古代绘画和悠久的炼金术很早就以朱砂为呈色染料和原料,但很少有关于纺织品利用朱砂为染料或着色剂的研究报道。



注: a. 测试微区显微镜图; b. 总离子图; c. HgS^+ (m/z 234); d. HgS_2^+ (m/z 266); e. $^{202}\text{Hg}^+$; f. $^{199}\text{Hg}^+$

图5 正离子模式下,红色纤维染料的二次离子成像

Fig. 5 TOF-SIMS images of dyes on red fibers under positive ion mode

测汞仪对三色样本纤维碎屑和现代羊毛纤维碎屑对照样品的测试数据列于表1。可见,红色纤维显著富集汞(84 ng/g),而其余纤维的汞含量平均值为31 ng/g,这为红色纤维以朱砂为着色剂提供了佐证。目前尚缺少关于羊毛或丝绸原料等制品中汞含量背景值的报道,但地球化学和环境科学研究表明^[41],汞普遍存在于土壤和大气中,而且参与大气循环,并主要以零价气态汞(Hg^0)形式传播和被吸附等。因此,蓝色纤维和浅黄色纤维中的汞可能来源于自然吸附并累积大气中的汞。然而,TOF-SIMS多次重复测试均未在蓝色和浅黄色纤维中检测出汞离子,这可能是因为样品表面吸附的少量大气汞易于挥发和升华,当其处于TOF-SIMS超高真空环境下会被消散殆尽,以至于无法检测。

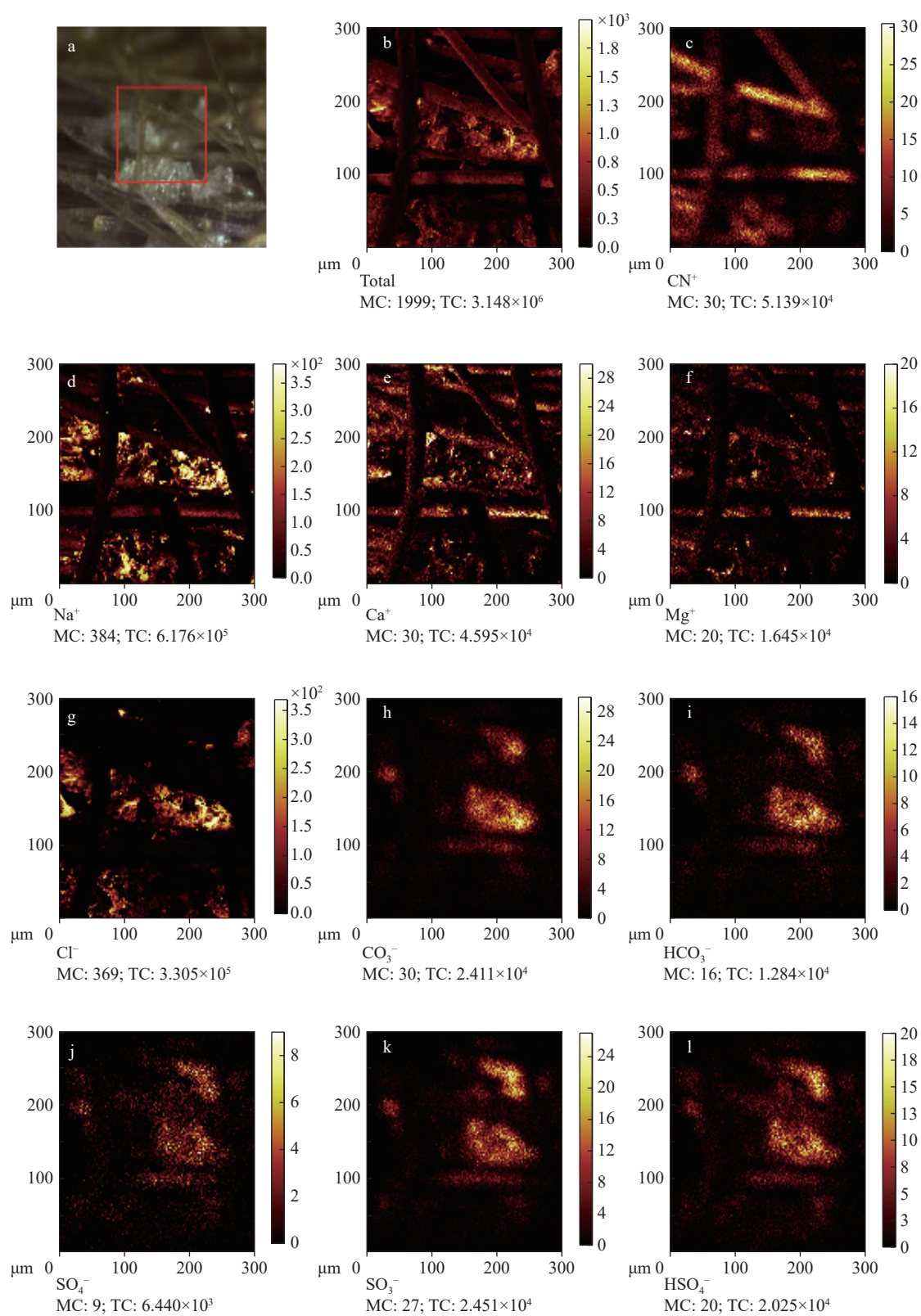
表1 不同纤维的汞含量

样品 Sample	汞含量 Mercury content/(ng/g)
红色纤维	84
蓝色纤维	32
黄色纤维	30
现代绵羊纤维	31

2.3 其他

我国古代运用植物制取的黄色染料较为丰富,如姜黄、黄檗、地黄、黄芩和栀子等。然而,本工作在浅黄色纤维样本中没有检出常见的黄色有机染料分子的(准)分子离子或特征碎片离子,也未见黄色无机染料化合物,如铬黄(PbCrO_4)或铁黄($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)等信息。结合光学显微图像发现,蓝色和红色纤维均存在“漏染”的呈浅黄色纤维片段,示于图2a、2c、2g,这些混杂在蓝色和红色纤维中的浅色片段在色泽上与黄色样本中的浅黄色纤维(图2b)一致。因此,蓝色和红色纤维可能是以浅黄色纤维为原料,且浅黄色纤维未经专门染制,其浅黄呈色可能属于羊毛自然老化的天然色泽。

另一方面,本工作在黄色织物局部微区检出了常见的无机盐,如氯化钠(图6d、6g)、碳酸钙镁(图6e、6f、6h、6i)、硫酸盐(图6j~6l)等。这些无机盐主要附着在纤维表面,其分布特征与表征蛋白质分布的 CN^+ (图6c)一致,但出现了延伸到纤维外的较大尺度团块,示于图6g~6i。这些无机盐属于水溶性无机盐,即容易随空气水分运动而不断蒸发又不断凝结的物质。因此,这3类



注: a. 测试微区显微图; b. 总离子图; c. CN^+ (m/z 26); d. Na^+ (m/z 23); e. Ca^{2+} (m/z 40); f. Mg^{2+} (m/z 24); g. Cl^- (m/z 35); h. CO_3^{2-} (m/z 60); i. HCO_3^- (m/z 61); j. SO_4^{2-} (m/z 96); k. SO_3^{2-} (m/z 80); l. HSO_4^- (m/z 97)

图 6 样本中白色结晶的二次离子成像

Fig. 6 TOF-SIMS images of white crystal in the sample

无机盐可能是染制工艺引入的助剂,或是样本经历长期环境暴露而自然形成的物质,如同自然环境中常见的盐霜(NaCl)和钙华(CaCO₃)等。

3 结论

本工作运用 TOF-SIMS 方法研究了新疆且末县加瓦艾日克墓地汉代干尸羊毛纤维服饰的三色织物碎片,结果表明,其蓝色染料属于靛蓝,红色染料属于朱砂,展示了 TOF-SIMS 同时分析有机与无机染料的能力。TOF-SIMS 的原位分析和离子成像等功能的潜在优势较好地体现在本研究中,在微区水平上直观表达染料与其附着物(如羊毛纤维)之间的紧密关系,因此有潜力最大限度地消除考古样品因保存环境等因素受到的污染。另外,采用溶剂提取方法可能会损失朱砂作为当时织物染料(呈色剂)这一重要信息,TOF-SIMS 优于其他以溶剂提取为前提的诸多分析方法。TOF-SIMS 具有超高灵敏度和所需样本量极少的优势,离子成像能够在细节上反映出从微米级直径的单条纤维上检出染料分子信息的潜力。因此,TOF-SIMS 有望在研究考古和馆藏这类样本的染料等方面发挥重要作用。

参考文献:

- [1] SARKAR S, KHATUN D, DUTTA B, BANDOPADHYAY R. Journey of natural pigments from ancient antiquity to present: insights on sustainable development[J]. *Indian Journal of History of Science*, 2022, 57(4): 330-334.
- [2] DING L, GONG T, WANG B, YANG Q, LIU W, PEMO R, METOK T. Non-invasive study of natural dyes in textiles of the Qing Dynasty using fiber optic reflectance spectroscopy[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2021, 47: 69-78.
- [3] YADAV S, TIWARI K S, GUPTA C, TIWARI M K, KHAN A, SONKAR S P. A brief review on natural dyes, pigments: recent advances and future perspectives[J]. *Results in Chemistry*, 2023, 5: 100 733.
- [4] TAMBURINI D. Investigating Asian colourants in Chinese textiles from Dunhuang (7th-10th century AD) by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry-towards the creation of a mass spectra database[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 163: 454-474.
- [5] 李肖冰. 丝绸之路服饰研究[M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 2009: 13-17.
- [6] 周菁葆. 新疆古代纺织艺术略论[J]. *浙江纺织服装职业技术学院学报*, 2010, 9(1): 86-89.
ZHOU Jingbao. On ancient Xinjiang textile art[J]. *Journal of Zhejiang Fashion Institute of Technology*, 2010, 9(1): 86-89(in Chinese).
- [7] 陶园, 王其才. 古代纺织品的染料提取及鉴定分析方法研究进展[J]. *现代纺织技术*, 2023, 31(4): 217-226.
TAO Yuan, WANG Qicai. Research progress on extraction, identification and analysis methods of dyestuffs in ancient textiles[J]. *Advanced Textile Technology*, 2023, 31(4): 217-226(in Chinese).
- [8] 陈维稷. 中国纺织科学技术史: 古代部分[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 78-82.
- [9] 金琳. 纺织品考古一百年[J]. *丝绸*, 2004, 41(9): 44-47.
JIN Lin. Textile archaeology in 100 years[J]. *Silk Monthly*, 2004, 41(9): 44-47(in Chinese).
- [10] 王永礼, 屠恒贤. 电子显微镜的发展以及在出土纺织品检测上的应用[J]. *物理与工程*, 2005, 15(3): 29-32.
WANG Yongli, TU Hengxian. The development of electron microscope and application on testing ancient textile[J]. *Physics and Engineering*, 2005, 15(3): 29-32(in Chinese).
- [11] 何秋菊. 河北隆化鸽子洞元代窖藏织绣品蓝色染料分析[J]. *中国文物科学研究*, 2014(4): 79-82.
HE Qiuju. An analysis of blue pigments on Yuan Dynasty textiles stored at gezi cave in Longhua, Hebei[J]. *China Cultural Heritage Scientific Research*, 2014(4): 79-82(in Chinese).
- [12] 胡铨辉, 洪剑寒, 胡玲玲. 红外光谱在纺织品纤维检测中的研究与应用[J]. *中国纤检*, 2020(11): 64-67.
HU Chengye, HONG Jianhan, HU Lingling. Research and application of infrared spectrum in textile fiber detection[J]. *China Fiber Inspection*, 2020(11): 64-67(in Chinese).
- [13] 郭丹华, 吴子婴, 刘剑, 周旻, 李文瑛. 新疆营盘出土丝纤维品种及其老化状况分析[J]. *纺织学报*, 2010, 31(4): 11-14.
GUO Danhua, WU Ziyang, LIU Jian, ZHOU Yang, LI Wenying. Analysis of the varieties and aging conditions of silk fibres excavated from Yingpan, Xinjiang[J]. *Journal of Textile Science*, 2010, 31(4): 11-14(in Chinese).
- [14] CORDY A, YEH K N. Blue dye identification on cellulosic fibers: indigo, logwood, and Prussian blue[J]. *Journal of the American Institute for Conservation*, 1984, 24(1): 33-39.
- [15] LEONA M, LOMBARDI J R. Identification of berberine in ancient and historical textiles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*,

- 2007, 38(7): 853-858.
- [16] 张晓梅, 魏西凝, 雷勇, 成小林, 周旸. 古代丝织品及古建彩画蓝色染料的微量及无损分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(12): 3 254-3 257.
- ZHANG Xiaomei, WEI Xining, LEI Yong, CHENG Xiaolin, ZHOU Yang. Micro and nondestructive analysis of blue dyes from silk fabrics and decorative painting of historic building[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(12): 3 254-3 257(in Chinese).
- [17] CICCOLA A, SERAFINI I, RIPANTI F, VINCENTI F, COLETTI F, BIANCO A, FASOLATO C, MONTESANO C, GALLI M, CURINI R, POSTORINO P. Dyes from the ashes: discovering and characterizing natural dyes from mineralized textiles[J]. Molecules, 2020, 25(6): 1 417.
- [18] DEGANI L, RIEDO C, GULMINI M, CHIANTORE O. From plant extracts to historical textiles: characterization of dyestuffs by GC-MS[J]. Chromatographia, 2014, 77(23): 1 683-1 696.
- [19] LECH K. Universal analytical method for characterization of yellow and related natural dyes in liturgical vestments from Krakow[J]. Journal of Cultural Heritage, 2020, 46: 108-118.
- [20] PETROVICIU I, TEODORESCU I, ALBU F, VIRGOLICI M, NAGODA E, MEDVEDOVICI A. Dyes and biological sources in nineteenth to twentieth century ethnographic textiles from Transylvania, Romania[J]. Heritage Science, 2019, 7(1): 15.
- [21] LEE B, RYU H, PARK S. A TOF-SIMS study of artificially photoaged silk fabrics[J]. Journal of Conservation Science, 2018, 34(2): 129-135.
- [22] LIU J, LI W, KANG X, ZHAO F, HE M, SHE Y, ZHOU Y. Profiling by HPLC-DAD-MSD reveals a 2500-year history of the use of natural dyes in Northwest China[J]. Dyes and Pigments, 2021, 187: 109 143.
- [23] LEE J, KIM M H, LEE K B, van ELSLANDE E, WALTER P, LEE Y. Analysis of natural dyes in archeological textiles using TOF-SIMS and other analytical techniques[J]. Surface and Interface Analysis, 2014, 46(S1): 312-316.
- [24] LEE J, CEGLIA A, KIM K J, LEE Y. Characterization of dyed textiles using TOF-SIMS and FT-IR[J]. Surface and Interface Analysis, 2012, 44(6): 653-657.
- [25] LEE J, KANG M H, LEE K B, LEE Y. Characterization of natural dyes and traditional Korean silk fabric by surface analytical techniques[J]. Materials, 2013, 6(5): 2 007-2 025.
- [26] LEE J, KIM M J, van ELSLANDE E, WALTER P, LEE Y. Identification of natural dyes in ancient textiles by time-of-flight secondary ion mass spectrometry and surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(11): 8 701-8 705.
- [27] 陈元生, 解玉林, 熊樱菲, 贾应逸, 黄小江. 山普拉墓群出土毛织品上蓝色染料的分析研究[J]. 文物保护与考古科学, 2000, 12(1): 15-21.
- CHEN Yuansheng, XIE Yulin, XIONG Yingfei, JIA Yingyi, HUANG Xiaojang. The identification of blue-green dye on wool textiles from Shanpula tombs in Xinjiang[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2000, 12(1): 15-21(in Chinese).
- [28] 李玉芳, 魏书亚, 王亚蓉. 应用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱及二极管阵列联用技术对唐代纺织品上植物染料的分析和测定[J]. 中国科学: 技术科学, 2016, 46(6): 625-632.
- LI Yufang, WEI Shuya, WANG Yarong. Identification of indigoid dyes in natural organic pigments used in textiles of Tang Dynasty by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight-mass spectrometry and diode array detector[J]. Scientia Sinica (Technologica), 2016, 46(6): 625-632(in Chinese).
- [29] 从乐平, 张永伟. 出土古代纺织品纤维定性分析与染料鉴别[J]. 北京服装学院学报 (自然科学版), 2017, 37(4): 36-40.
- CONG Leping, ZHANG Yongwei. Qualitative analysis of the ancient textile fibers and identification of the dyes[J]. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology (Natural Science Edition), 2017, 37(4): 36-40(in Chinese).
- [30] 刘剑. 古代纤维和染料的鉴别与分析[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2012.
- [31] 龚德才, 奚三彩, 孙淑云. 古代丝织品的劣化机理研究方法综述[J]. 考古与文物, 2003(6): 87-93.
- GONG Decai, XI Sanci, SUN Shuyun. An introduction on method of research about the mechanism of degradation of historic silk[J]. Archaeology and Cultural Relics, 2003(6): 87-93(in Chinese).
- [32] 榕嘉. 古代靛蓝染色工艺原理分析[J]. 丝绸, 1991, 28(1): 45-48.
- RONG Jia. A theoretical analysis of ancient indigo dyeing[J]. Silk Monthly, 1991, 28(1): 45-48(in Chinese).
- [33] 张林玉. 古代纺织品中染料成分的鉴定和染色工艺的探究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [34] 路智勇. 辅料染色技术在古代纺织品保护修复中的应用[J]. 文物保护与考古科学, 2008, 20(2): 56-59.
- LU Zhiyong. The application of dyeing techniques in textile conservation and restoration[J]. Sciences of Conser-

- vation and Archaeology, 2008, 20(2): 56-59(in Chinese).
- [35] LEENE J E. Restoration and preservation of ancient textiles[J]. Studies in Conservation, 1961, 6(4): 145.
- [36] 中国社会科学院考古研究所新疆队, 新疆巴音郭楞蒙古自治州文管所. 新疆且末县加瓦艾日克墓地的发掘[J]. 考古, 1997(9): 21-32.
- The Xinjiang team of the Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences, the Cultural Management Institute of Bayingolin Mongolian Autonomous Prefecture in Xinjiang. Excavation of the Gawa Airik Cemetery in Qiemo County, Xinjiang[J]. Journal of Archaeology, 1997(9): 21-32(in Chinese).
- [37] 张雅军, 张旭. 新疆且末县加瓦艾日克墓地人骨研究[J]. 人类学学报, 2021, 40(6): 981-992.
- ZHANG Yajun, ZHANG Xu. A study of human bones from the Gawaerk cemetery in Qiemo County, Xinjiang[J]. Acta Anthropologica Sinica, 2021, 40(6): 981-992(in Chinese).
- [38] 李展平. 飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)分析技术[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(6): 1 173-1 190.
- LI Zhanping. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2020, 39(6): 1 173-1 190(in Chinese).
- [39] 徐子琪, 赵焯赫, 梁汉东, 李展平, 铁傥. 宋代黑釉茶盏油滴的飞行时间二次离子质谱表征[J]. 质谱学报, 2023, 44(1): 25-33.
- XU Ziqi, ZHAO Xuanhe, LIANG Handong, LI Zhanping, TIE Cai. Characterization of oil spots on black-glazed teabowl made in song dynasty by time-of-flight secondary ion mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2023, 44(1): 25-33(in Chinese).
- [40] 杨欧, 梁汉东, 李展平, 刘宇豪. PM2.5-铍的单颗粒表征[J]. 质谱学报, 2018, 39(6): 722-728.
- YANG Ou, LIANG Handong, LI Zhanping, LIU Yuhao. TOF-SIMS characterization of ammonium single particles within PM2.5[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, 39(6): 722-728 (in Chinese).
- [41] 李春辉, 汪婷, 梁汉东, 施云云, 曹庆一. 汞同位素自然库存研究进展[J]. 生态环境学报, 2017, 26(9): 1 627-1 638.
- LI Chunhui, WANG Ting, LIANG Handong, SHI Yunyun, CAO Qingyi. Progresses in study of Hg isotope database[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, 26(9): 1 627-1 638(in Chinese).
- (收稿日期: 2024-01-15; 修回日期: 2024-02-18)