

浙江小黄山与河南贾湖遗址出土新石器时代 前期陶器化学组成的 WDXRF 分析研究

陈茜茜, 杨玉璋*, 张居中, 崔 炜

中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽 合肥 230026

摘要 利用能量色散 X 射线荧光光谱法 (energy disperse X-ray fluorescence, EDXRF) 对浙江嵊州小黄山与河南舞阳贾湖两处新石器时代前期遗址出土陶器的主量元素化学组成进行了分析测定。结果显示, 这两处遗址出土陶器的化学组成地域特征明显, 与小黄山遗址陶器具有我国南方陶瓷器普遍存在的“高硅低铝”的特征。同时, 小黄山遗址早中晚三期陶器的化学组成未发生明显变化, 表明其制陶原料来源与原料加工方式较为稳定, 其陶器质量得以逐期提高主要是由于其烧成工艺不断进步的原因; 贾湖陶器的化学组成从早到晚则发生了明显改变, 这种变化的产生是由于随着时间推移, 贾湖先民越来越多地在陶器胎料中加入大量的羸和料以改善陶器的使用性能所致。上述结果也表明, 我国新石器时代前期不同地区因各自地域环境的差异, 其陶器生产工艺的提高可能存在不同的演进方向。

关键词 浙江小黄山; 河南贾湖; 陶器; 化学组成; EDXRF

中图分类号: P575.4; K876.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-3140-05

引言

陶器的发明是人类历史上继发明用火以来的又一具有划时代意义的重大事件, 是人类社会进入新石器时代的重要标志之一, 也反映着人类从采集、渔猎向以农业为基础的生产和生活过渡的变化^[1]。自 20 世纪 60 年代以来, 在东亚地区的中国、日本和俄罗斯远东地区的考古工作中, 已先后发现年代距今 1 万年前的早期陶器。目前, 中国境内出土早期陶器的遗址包括江西万年仙人洞、广西桂林庙岩、湖南道县玉蟾岩、河北阳原于家沟、徐水南庄头、河南新密李家沟等多个地点^[2], 这些遗址的年代经多种科学方法测定, 最早的距今 1.7 万年前后, 充分说明了中国是世界上最早发明陶器的地区之一。从现有考古资料来看, 目前发现的早期陶器均为夹砂陶, 胎壁普遍较厚, 烧成温度低, 大致在 600~800 °C 之间, 器型单一, 主要为罐(釜)类, 且多为手捏成型, 也有少量使用了泥片敷贴法, 反映了早期陶器的工艺特点^[3, 4]。

浙江小黄山和河南贾湖是我国境内两处重要的新石器时代前期遗址。小黄山遗址位于浙江省绍兴市嵊州甘霖镇上杜山村, C¹⁴ 年代测定为距今 10 000 年—8 000 年, 是目前我国

长江下游地区年代最早的新石器前期遗址之一, 其遗址规模达 5 万平方米, 也是长江中下游地区同时代遗址中规模最大的一处。小黄山遗址的发掘, 揭示和确立了浙江上山文化阶段遗存和跨湖桥文化阶段遗存地层上的叠压关系, 为进一步认识和把握浙江乃至整个东南沿海地区新石器时代文化源流及其发展演变关系提供了可靠地层学依据和丰富的实物资料^[5]。贾湖遗址位于河南省舞阳县城北 24 公里处的贾湖村, 遗址年代经 C¹⁴、释光等年代学方法测定为距今 9 000 年—7 500 年^[6]。该遗址自发现以来先后历经 7 次发掘, 共发掘出房址、窖穴、陶窑、墓葬、瓮棺葬、埋狗坑等遗迹单位 900 余座, 出土陶、石、骨等各种质料的文物近 5 000 件。该遗址以其发达的音乐文化、原始宗教、稻作农业和酿造含酒精饮料而盛极一时, 在我国新石器前期考古学研究中占有重要学术地位^[7-9]。

为研究这两个我国南北方地区新石器时代前期代表性遗址出土陶器的化学组成和特点, 并探讨它们工艺发展和演变规律, 本文选取了这两个遗址发掘出土的部分代表性陶片, 采用能量色散 X 射线荧光光谱分析方法 (EDXRF), 测量了其主量元素组成并进行对比研究, 以获得其陶器生产工艺的相关信息。

收稿日期: 2011-01-12, 修订日期: 2011-05-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(40772105, 50902127)资助

作者简介: 陈茜茜, 女, 1986 年生, 中国科学技术大学科技史与科技考古系硕士研究生 e-mail: xinyanca@mail.ustc.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: zzyang@ustc.edu.cn

1 实 验

1.1 样品

小黄山遗址样品选自浙江省文物考古研究所 2005 年和 2006 年度小黄山遗址发掘出土的陶片标本, 贾湖遗址样品则选自中国科学技术大学科技史与科技考古系 2001 年度贾湖遗址考古发掘实习出土的陶片标本。

从考古发掘出土陶器标本情况来看, 小黄山遗址出土陶器以夹砂陶为主, 器表多施一层红色陶衣, 器型包括平底盆、圈足钵、圜底罐和小口壶等。发掘者根据地层关系和器物群演变序列将小黄山文化遗存分为三段: 第一阶段的陶器以夹砂红衣陶占绝大多数, 陶器胎壁粗厚, 制作原始, 器型较少, 绝大部分素面无纹饰。第二阶段陶器中夹砂灰陶数量明显增加, 陶器胎壁趋薄。新出现敛口钵、双腹豆、甑等器型, 并出现交错拍印绳纹、镂孔放射线和红底白彩等装饰方法。第三阶段陶器以夹砂灰陶为主, 并出现少量夹炭陶。其夹炭红衣陶色泽艳丽, 夹炭黑陶黑色乌黑纯正, 夹砂灰陶中

以圜底釜、平底罐、盆、盘、钵和小杯等器型常见^[5]。总体来说, 小黄山遗址陶器从第一阶段到第三阶段, 胎质逐渐由疏松变得致密, 胎壁由厚变薄, 装饰方法逐渐增多, 胎色也从红陶逐渐向灰、黑陶过渡, 这些都表明小黄山遗址陶器制作工艺随年代推移有着明显的进步。

贾湖遗址出土遗物中也以陶器为大宗, 发掘者根据地层关系和器物群演变序列将贾湖文化遗存分为三期, 第一期以夹砂陶为主, 后段出现泥质陶, 第二、三期陶器复杂化, 其中以泥质和加羸合料的红陶为主, 加羸合料的陶器中夹砂陶数量最多, 也有夹炭、夹蚌壳、夹云母片和滑石粉的陶系^[10]。制陶工艺处在泥片筑成法向泥条筑成法过渡时期, 烧陶为堆烧与窑烧并存, 第二期出现较先进的横穴封顶窑, 陶器烧成温度在 800~900 °C 之间, 少数在 900 °C 以上。总体而言, 贾湖遗址陶器烧结程度较好, 质量较高^[11]。

为使选取的样品能较全面地反映遗址陶器的生产情况, 依据遗址分期(段), 从两个遗址各期(段)中分别选择具有代表性的陶片标本若干, 详细情况见表 1。

Table 1 Pottery samples from Xiaohuangshan and Jiahu sites

遗址	分期(段)	样品编号	样品数目	备注
小黄山	1 段	XHS01-XHS12	12	夹砂样品 9 个, 夹砂同时夹炭样品 3 个
	2 段	XHS13-XHS18	6	夹砂样品 6 个
	3 段	XHS19-XHS22	4	夹砂样品 3 个, 夹砂同时夹炭样品 1 个
贾湖	I 期	JH01-JH08, JH10-JH13	12	夹炭样品 3 个, 夹砂样品 4 个, 夹砂同时夹炭样品 3 个, 夹砂同时夹云母和滑石粉样品 2 个
	II 期	JH14-JH29	16	夹炭样品 2 个, 夹砂同时夹炭样品 3 个, 夹云母和夹滑石粉样品 2 个, 夹蚌壳样品 3 个, 夹砂同时夹云母和滑石粉样品 1 个, 夹蚌同时夹炭样品 3 个, 夹砂同时夹炭、夹云母和滑石粉样品 2 个
	III 期	JH30-JH37, JH39-JH50	20	夹砂样品 4 个, 夹炭样品 2 个, 夹蚌壳样品 1 个, 夹云母和滑石粉样品 5 个, 夹砂同时夹炭样品 3 个, 夹砂同时夹云母和滑石粉样品 1 个, 夹炭同时夹蚌壳样品 3 个, 夹砂同时夹炭、夹云母和滑石粉样品 1 个

1.2 分析方法

实验采用能量色散 X 射线荧光光谱法(EDXRF)对样品的成分进行了测试。EDXRF 是最近 30 年内发展起来的分析技术, 具有速度快、结果准确的特点, 可以对块状或粉末状固体、液体乃至气体样品成分进行快速的定性和定量分析。实验在安徽省文物考古研究所进行, 实验仪器为[EAGLE-III μ 能量色散型 X 射线荧光光谱仪]。实验条件为: 管电压 40 kV, 管电流 600 μ A, 管压 40 kV, 管流 70 mA, 束斑直径 3 mm。

实验前, 为准确观察样品的胎质、胎色及胎内包含物等宏观特征, 先用水将样品洗净、烘干, 详细描述和记录样品特征后, 使用陶瓷切割机从选取的每个样品上切割下表面积约 1 cm² 左右的一小块, 再将这些小块放入超声波清洗器中用去离子水清洗 2~3 次, 以尽可能去除埋藏环境等因素对样品的污染, 将上述处理过的样品在 110 °C 下烘干 2 h, 放入塑封袋中待用。此外, 在样品的处理过程中, 由于小黄山遗址 1 段的样品胎质疏松, 样品切割时极易发生破碎, 故该段所属样品经清洗烘干处理后, 不再切割, 直接放入塑封袋中

待用。

2 结果与讨论

实验测量了 Si, Al, K, Na, Ca, Mg, Fe, Ti, Mn 共 9 个元素, 两个遗址样品总体及各期各元素含量的平均值及标准偏差值见表 2。

从表中可见, 小黄山遗址样品化学组成中, SiO₂ 含量明显较高, 其平均值达到 59.91%, 比贾湖遗址样品 SiO₂ 含量高近 7%, 同时, 其 Al₂O₃ 含量则比贾湖遗址样品低 1.03%, 显示小黄山遗址陶器的化学组成具有较为明显的“高硅低铝”的特征(图 1)。众所周知, 由于我国南北方地质条件的差异, 在我国陶瓷史上, 南方地区陶瓷制品的化学组成普遍具有“高硅低铝”的特点, 相反, 北方地区陶瓷制品的化学组成则具有“高铝低硅”的特征, 小黄山和贾湖遗址陶器的分析表明, 这种差异自新石器时代前期开始便已存在。碱金属氧化物 K₂O, Na₂O 和碱土金属氧化物 CaO 和 MgO 是陶器胎体中主要的助熔剂, 对降低陶瓷器的烧成温度、提高

Table 2 Average contents and SD of major elements in pottery bodies from Xiaohuangshan and Jiahu sites(Wt%)

遗址分期	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO
小黄山 A	59.91±3.32	20.91±2.02	1.42±0.44	2.10±0.81	0.63±0.36	6.52±0.51	4.46±1.07	0.82±0.16	0.05±0.02
小黄山 1 段	59.44±3.88	21.37±2.03	1.48±0.52	2.07±0.90	0.49±0.35	6.66±0.43	4.67±1.29	0.85±0.16	0.06±0.02
小黄山 2 段	61.16±3.20	19.41±1.86	1.39±0.35	1.97±0.57	0.72±0.3	4.63±0.61	4.50±0.75	0.75±0.17	0.05±0.02
小黄山 3 段	59.45±0.77	21.82±1.14	1.27±0.33	2.36±0.96	0.89±0.28	6.32±0.58	3.77±0.43	0.80±0.16	0.04±0.02
贾湖 A	53.03±4.82	21.94±3.73	1.81±0.57	1.73±0.63	2.01±0.69	7.17±5.36	6.60±1.74	0.69±0.20	0.18±0.20
贾湖 I 期	55.15±3.89	22.64±1.33	2.03±0.39	1.45±0.48	2.12±0.53	3.88±0.62	6.73±1.32	0.71±0.13	0.18±0.11
贾湖 II 期	52.46±3.86	22.22±4.15	1.97±0.57	1.83±0.69	2.11±0.80	7.15±5.43	6.87±1.52	0.74±0.19	0.23±0.30
贾湖 III 期	52.21±5.75	21.29±4.36	1.55±0.59	1.83±0.63	1.87±0.68	9.17±6.05	6.31±2.11	0.64±0.23	0.13±0.06

注：小黄山 A 和贾湖 A 分别表示小黄山遗址和贾湖遗址所有测试样品的化学组成平均值和标准偏差

成品率等有重要的作用，从测试结果来看，两个遗址样品中 K₂O 和 Na₂O 的总含量较为接近，而 CaO 和 MgO 的含量则差别明显，小黄山遗址样品中 CaO 和 MgO 的总含量明显低于贾湖遗址样品，其中，小黄山遗址样品中 CaO 的平均含量仅为 0.63%，而贾湖遗址陶器则达到了 2.01%，相比而言，小黄山与贾湖遗址样品中 MgO 平均含量的差别要小一些，前者比后者要低 0.65% 左右(图 2)。Fe、Ti 和 Mn 元素是陶瓷胎釉中的主要呈色元素，其中，Fe 元素的氧化物还是一种重要的助熔剂，从分析结果来看，小黄山与贾湖遗址样品中 Fe₂O₃ 和 MnO 的含量差别明显，而 TiO₂ 的含量较为接近(图 3)，其中以 Fe₂O₃ 含量的差别最为显著，小黄山样品的 Fe₂O₃ 含量平均值低于贾湖样品达 2.14%。从上述分析可见，与贾湖遗址相比，小黄山遗址陶器化学组成中 SiO₂ 含量明显偏高，Al₂O₃ 含量则相对稍低，但其胎体中氧化物熔剂

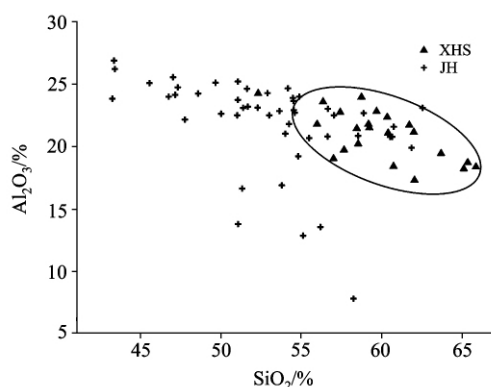


Fig 1 Average contents of Al and Si

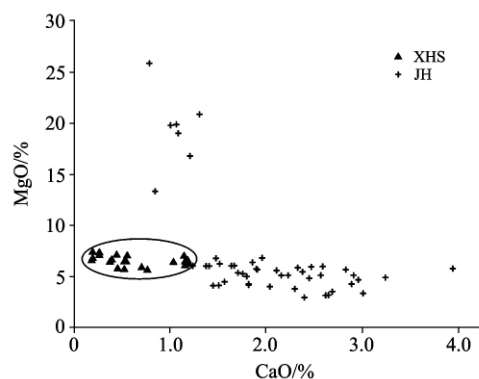


Fig 2 Average contents of Mg and Ca

的总含量则大大低于贾湖遗址陶器，致使其陶器胚体的烧制需要更高温度，而新石器时代前期能够达到的陶器烧制温度普遍较低，这应是小黄山遗址出土的陶片尤其是早期样品胎质疏松，保存状况较差的主要原因，而贾湖遗址陶器化学组成中 SiO₂ 含量低，Al₂O₃ 相对稍高，但其熔剂氧化物含量高于小黄山陶器较多，其陶器胚体能在较低的温度下烧制，这应是贾湖陶器普遍烧制程度较高，质量较好的重要原因。

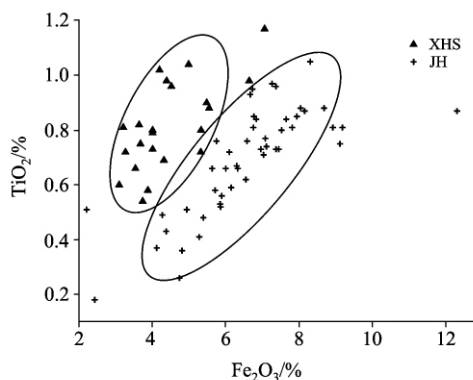


Fig 3 Average contents of Ti and Fe

小黄山与贾湖遗址的延续年代都逾 1500 年左右，为研究这两处遗址陶器化学组成和生产工艺的演变规律，分别计算了两个遗址各期(段)样品的化学组成平均值及标准偏差(见表 2)。从表 2 中可见，小黄山遗址三个不同时期样品中，虽然 K₂O、MgO 和 Fe₂O₃ 的平均含量逐渐下降，CaO 的含量则逐渐上升，但这种变化幅度均非常之小，尚不足以达到改变胎料性质的程度，而其主要的化学组成 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的含量相对稳定，无明显变化规律，样品化学组成的主成分分析(PCA)更加直观的反映这一情况(图 4)，结合其各期样品元素含量的标准偏差值均较小的情况，表明小黄山遗址从早到晚三个阶段陶器样品化学组成稳定、制陶原料或原料加工方式未发生明显变化。值得注意的是，考古发掘和实验室观察情况均显示，小黄山遗址陶器从 1 段到 3 段，胎质逐渐致密，烧制程度提高，同时，其陶色也由早期以红陶为主，转为到晚期以灰、黑陶为主，说明小黄山遗址陶器质量从早到晚逐步提高，结合其胎料化学组成未发生明显变化的情况来看，小黄山遗址陶器质量的提高应是由于其烧成工艺的进步引起的，这种进步表现为烧成温度的逐渐提高和烧成气氛

由氧化气氛向还原气氛的转变。

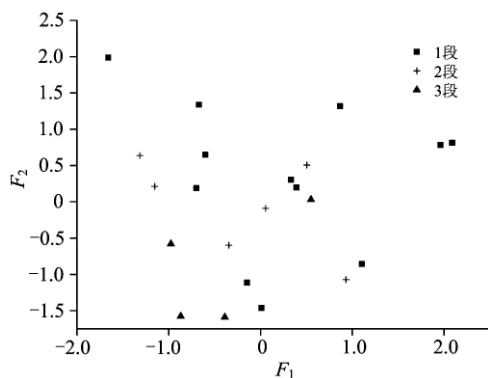


Fig 4 Principal component analysis of the chemical composition of Xiaohuangshan site

贾湖遗址各期样品的分析结果表明,其 SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O 和 CaO 的含量从早到晚有逐渐降低的趋势,其中以 SiO_2 含量的变化最为明显,其第 II 期样品 SiO_2 的平均含量比第 I 期降低了 2.69%;与此相反,样品中 MgO 的平均含量从早到晚变化十分显著,第 II 期比第 I 期上升了 3.27%,第 III 期比第 II 期又上升了 2.02%。这些变化都表明,贾湖遗址 I 到 III 期陶瓷化学组成发生了明显变化。各期样品化学组成的 PCA 散点图(图 5)清楚的显示,贾湖第 II 期陶瓷化学组成数据点的分布区域虽与第 I 期仍有一定的重合,但已发生明显变化,其中有两个数据点已远离前两期数据点分布的中

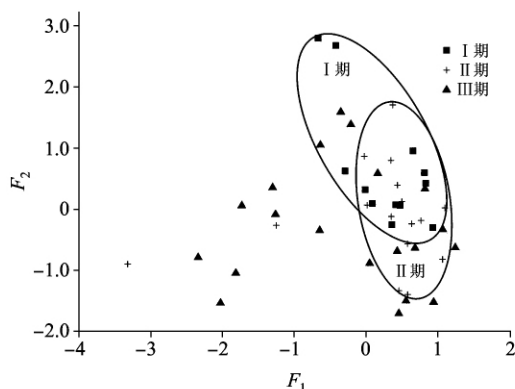


Fig 5 Principal component analysis of the chemical composition of Jihu site

心区域,而第 III 期样品数据点的分布范围更加分散,表明其化学组成的变化更加显著。结合考古发掘材料发现,从贾湖遗址 I 期到 III 期,其陶瓷中夹滑石粉和夹云母的样品逐渐增多,这应是导致其陶瓷胎料中 MgO 含量明显上升的直接原因;发掘资料同时显示,在贾湖 II 期及 III 期,这些夹滑石粉或云母的陶瓷标本多为红或红褐色陶鼎、罐类炊煮器残片,显然,在胎料中加入滑石粉或云母应是贾湖先民为改善这些炊煮器的耐热急变性能,以减少陶瓷在使用过程中的开裂损耗而有意采取的行为。上述分析表明,随着时间的推移,贾湖先民通过不断扩大在胎料中加入滑石、云母等属和料的使用规模有效地提高的陶瓷的使用性能,这是贾湖陶瓷生产工艺进步的主要体现。

3 结 论

综上所述,我们可以得出以下几点初步认识。

(1) 小黄山和贾湖遗址陶瓷化学组成具有明显的地域性特点。小黄山遗址陶瓷化学组成具有明显的“高硅低铝”的特征,贾湖遗址则相对具有“高铝低硅”的特征,这与我国南北方地区陶瓷胎料化学组成的总体特征是一致的,也表明因地质条件的不同,早至新石器时代前期,我国南北方陶瓷制品在化学组成上的地域性特征已经产生。同时,小黄山遗址陶瓷胎体中氧化物熔剂含量相对较低,而贾湖遗址陶瓷中熔剂氧化物含量明显较高,这是小黄山遗址前期陶瓷胎质疏松、烧结程度低,而贾湖遗址陶瓷质量相对较高的重要原因。

(2) 遗址各期样品元素含量平均值和标准偏差分析显示,从早期到晚期,小黄山遗址陶瓷化学组成相对稳定,变化范围小,表明其制陶原料来源或原料加工方式未发生明显变化,其陶瓷质量的不断提高应与其烧成工艺的进步直接相关,这种进步主要表现为烧成温度的提高和烧成气氛的转变。

(3) 贾湖遗址陶瓷化学组成从 I 到 III 期发生了明显变化,其中以 SiO_2 含量的降低和 MgO 含量的上升最为明显,出现这种现象的原因与贾湖遗址中含滑石粉和云母的陶瓷逐渐增多有关,这也是贾湖先民为改善这些陶瓷的使用性能而有意为之。与小黄山遗址陶瓷生产工艺相比,贾湖陶瓷生产工艺的改进更多的表现在其对原料性能的提高上。这种差异也表明,我国新石器早期不同地区因地域环境的差异,其陶瓷生产工艺的提高可能存在不同的演进方向。

References

- [1] LI Jia-zhi(李家治). Journal of Ceramics(陶瓷学报), 2001, 22(2): 78.
- [2] WANG You-ping(王幼平). Chinese Cultural Relics News(中国文物报), 2010, 11(6): 6.
- [3] ZHU Nai-cheng(朱乃诚). Archaeology(考古), 2004, (6): 70.
- [4] ZHAO Chao-hong, WU Xiao-hong(赵朝洪, 吴小红). Journal of Ceramics(陶瓷学报), 2000, 21(4): 228.
- [5] ZHANG Heng, WANG Hai-ming, YANG Wei(张恒, 王海明, 杨卫). Chinese Cultural Relics News(中国文物报), 2005, 5: 30.
- [6] ZHANG Ju-zhong(张居中). Wu Yang Jia Hu(舞阳贾湖). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1999. 515.
- [7] Zhang J, Harbottle G, Wang C, et al. Nature, 1999, 401(6751): 366.
- [8] Zhang J, Wang X, Antiquity, 1998, 72(278): 897.
- [9] Patrick E McGovern, Zhang Juzhong, Tang Jigen, et al. Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America,

2004, 101(54): 17593.

[10] ZHANG Ju-zhong(张居中). Wu Yang Jia Hu(舞阳贾湖). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1999. 499.

[11] ZHANG Ju-zhong(张居中). Wu Yang Jia Hu(舞阳贾湖). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1999. 911.

Chemical Composition Analysis of Early Neolithic Pottery Unearthed from Xiaohuangshan Site, Zhejiang Province and Jiahu Site, Henan Province by Energy Disperse X-Ray Fluorescence

CHEN Qian-qian, YANG Yu-zhang*, ZHANG Ju-zhong, CUI Wei

Department of History of Science and Technology & Archaeometry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract The major elements in the early neolithic potteries unearthed from Xiaohuangshan site, Zhejiang Province and Jiahu site, Henan Province were determined by energy disperse X-ray fluorescence (EDXRF). The results show that the chemical compositions of the potteries from these two sites possess obvious regional features respectively. Compared with the specimen from Jiahu site, the potteries from Xiaohuangshan site have the common feature of ancient Chinese southern ceramics with high silicon and low aluminum contents. Simultaneously, the chemical composition of Xiaohuangshan pottery samples nearly unchanged from its early stage to the last stage. This phenomenon indicates that the source of the ceramic raw materials of Xiaohuangshan site was stable, and the continuous improvement of its pottery quality was mainly due to the progress in sintering techniques. However, the chemical composition of Jiahu potteries changed a lot in its three different periods. This change occurred because a large number of admixtures were added to the pottery bodies to improve their operating performances. These results also show that the improvements of pottery making techniques in different Chinese areas may have their own evolution directions respectively for the different geographical environments.

Keywords Xiaohuangshan site; Jiahu site; Pottery; Chemical composition; EDXRF

(Received Jan. 12, 2011; accepted May 28, 2011)

* Corresponding author