

西坡遗址出土器物的光谱学分析

鲁晓珂¹, 李伟东¹, 李新伟²

1. 古陶瓷科学研究国家文物局重点科研基地, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201899
2. 中国社会科学院考古研究所, 北京 100710

摘要 目前, 光谱学分析已经成为支撑科技考古发展的重要技术手段, 在产地研究、呈色机理、测年分析等方面发挥了重要作用。河南省灵宝市西坡遗址以其丰富的仰韶文化遗存被确定为“中华文明探源工程”的首选遗址之一, 灵宝地区是仰韶文化庙底沟类型的中心地带, 可能与传说中的黄帝时代文化相对应。不少考古专家认为, 对西坡遗址的勘探和发掘将有助于揭开中华五千年文明的起源之谜。西坡遗址出土器物也较为丰富, 包括陶器、玉器、石器, 还有一些较为特殊的青绿色熔块, 这些熔块比后世原始瓷釉的出现要早1 000多年。本研究综合运用电感耦合等离子体质谱/原子发射光谱分析(ICP-MS/AES)、电子探针(EP-MA)、拉曼光谱(Raman)等光谱学分析技术, 对河南灵宝西坡遗址出土50件陶器和1件熔块进行了分析。西坡遗址出土陶器以红陶、褐陶为主, 同时也存在彩陶、红皮陶(带红色陶衣的陶器)、黄色陶、黑灰陶等。以往的研究主要将不同颜色的陶器归因为不同烧制气氛, 并没有研究不同类别陶器的原料来源。该研究通过对泥质陶器中16种微量元素含量的测定及多元统计分析, 探讨了不同种类陶器的原料特征, 为研究陶器的生产和流通提供一定的科学依据。同时, 研究了部分彩陶的显微结构和黑彩的物相组成, 分析了遗址出土青绿色熔块的材料属性和组成结构特征。结果表明, 大部分带红色陶衣的陶器, 其所用胎泥原料中Ba含量相对较高, 与其他陶器有一定的区别, 可能具有特殊的原料来源; 彩陶表面黑彩的着色矿物原料为磁铁矿; 青绿色熔块化学组成除锰磷含量较低外, 与原始瓷釉的化学组成比较接近, 这些结果为了了解仰韶文化时期制陶工艺以及社会生产状况提供了科学依据。研究表明, 基于元素分析和结构分析的多种光谱学分析技术联用在考古材料的研究中效果显著。

关键词 西坡遗址; 陶器; 熔块; 微量元素; 组成结构

中图分类号: K876.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1186-09

引言

随着科学技术的发展, 越来越多的光谱学分析技术已应用到考古研究中。包括X射线荧光分析、电感耦合等离子体质谱分析、拉曼光谱分析、高光谱分析等等, 特别是大多数光谱技术可以做到无损或微损分析, 在文物考古领域优势显著。在科技考古的研究中, 文物产地与原料来源的探索是一个十分重要的课题, 其成果不仅可成为考古分型分类的基础之一, 而且可为研究古代不同地区间的文化交流提供有价值的信息。其中, 微量元素已经被广泛应用于国内外陶瓷器的产地研究中, 研究手段主要包括中子活化分析(NAA)^[1-3]和电感耦合等离子体质谱分析(ICP-MS)等。其中, ICP-MS由于具有分析精度及准确度高、用样量少(10~100 mg)、样品

制备简单等优点, 近年来应用更为广泛, 特别是李宝平等运用ICP-MS对磁州窑、吉州窑、龙泉窑以及定窑、巩县窑、耀州窑等地瓷器开展了系列分析^[4-6], 研究结果成功地揭示了不同窑口瓷胎的微量元素特征。

西坡遗址位于河南省灵宝市阳平镇西坡村西北, 通过对西坡遗址进行多次调查和发掘, 出土器物所反映的文化面貌与庙底沟类型相同, 基本为仰韶文化中期遗存。西坡遗址曾先后发现了大型中心性聚落、特大公共性房址等遗迹, 构成了仰韶文化中期复杂社会的显著特点^[7]。该遗址出土陶器以红陶、褐陶为主, 同时也存在彩陶、红皮陶(带红色陶衣的陶器)、黄色陶、黑灰陶等。以往的研究主要将不同颜色的陶器归结为不同烧制气氛所造成^[8], 鲜有研究来讨论不同类别陶器的原料来源。基于西坡遗址所反映的仰韶文化中期社会复杂化的特点, 本研究针对遗址出土的不同类别陶器进行ICP-

收稿日期: 2019-03-21, 修订日期: 2019-07-14

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51602333)及中华文明探源工程项目(2013BAK08B03)资助

作者简介: 鲁晓珂, 1982年生, 中国科学院上海硅酸盐研究所古陶瓷研究中心副研究员 e-mail: luxiaoke@mail.sic.ac.cn

MS/AES 微量元素分析, 期望为研究陶器的生产和流通提供一定的科学依据。同时, 利用电子探针(EPMA)和能量色散X射线荧光分析(EDXRF)结合显微拉曼光谱分析(Raman), 研究了该遗址出土一件青绿色熔块的材料属性及部分彩陶表面的黑彩颜料的矿物组成, 取得了一些有意义的结果。

1 实验部分

1.1 样品

实验选用的样品皆来自于西坡遗址考古发掘出土的器物标本, 由中国社会科学院考古研究所提供, 包括 50 件陶器(均为泥质陶)和 1 件青绿色熔块标本, 时代为仰韶文化中期(4000B. C. —3300B. C.), 部分样品的外观照片分别如图 1(a)–(g)所示。

1.2 方法

1.2.1 ICP-MS/AES 微量元素分析

先取适量的块状陶片, 为了避免陶衣以及埋藏环境的污

染物质对胎泥成分的干扰, 磨去所取小块样品的表层物质, 深度超过 2 mm。用去离子水将磨好的样品超声清洗 3 次, 在烘箱中 110 °C 干燥 3 h, 然后用玛瑙研钵将样品磨碎。称取粉状试样约 0.1 g, 加入 5 mL 氢氟酸(HF)和 2 mL 高氯酸(HClO₄), 60 °C 低温加热过夜。将加热温度提高至 135 °C, 样品冒烟, 直至蒸发干为止。完全蒸干后加 5 mL HCl, 定容到 100 mL 备用。利用 ICP 技术测量了部分泥质陶样品中 16 种元素的含量, 包括 Li, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ta, W, Pb, Ba 和 Ti。其中 Ba 和 Ti 含量相对较高用 ICP-AES 测定, 其余元素用 ICP-MS 测定, 均采用标准曲线获得元素含量。实验采用的 ICP-MS 型号是 X Series II Thermo Fisher(USA), 射频功率 1.4 kW, 冷却气流量 16 L · min⁻¹, 信号采集方式为 TRA 时间分辨分析模式, 载气流量 0.8 L · min⁻¹。ICP-AES 型号是 Varian Vista AX(USA), 射频功率 1.4 kW, 等离子气流量 16 L · min⁻¹, 辅助气流量 1.4 L · min⁻¹, 载气流量 0.7 L · min⁻¹。

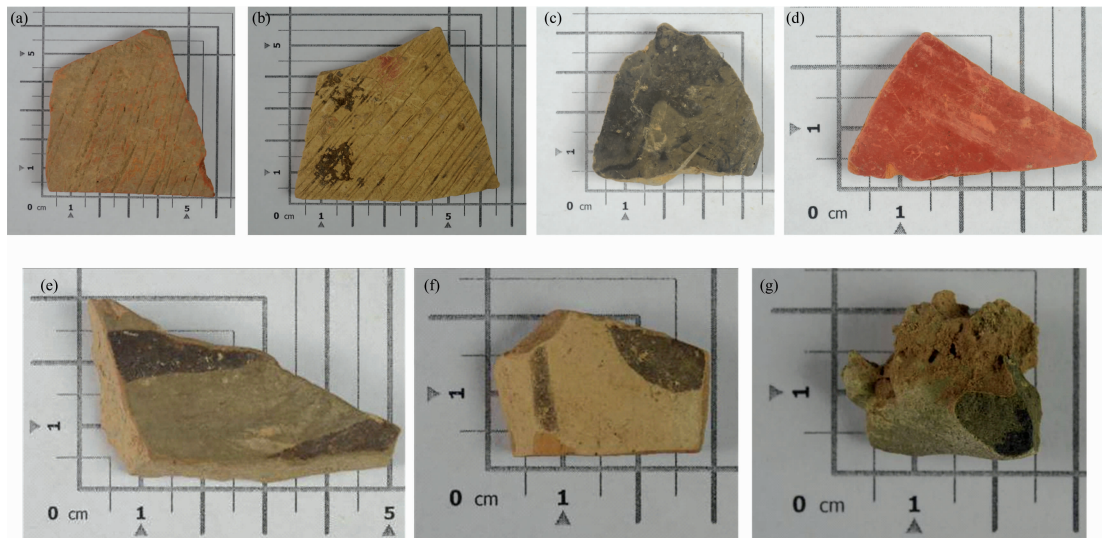


图 1 实验选用西坡遗址出土部分样品外观照片

(a): LXP-01 普通红陶样品; (b): LXP-13 黄色陶样品; (c): LXP-70 黑灰陶样品; (d): LXP-95 红皮陶样品;
(e/f): LXP-26/LXP-29 黑彩陶样品; (g): LXP-117 青绿色熔块样品

Fig. 1 The pictures of some samples from Xipo site

(a): Sample LXP-01 red pottery; (b): Sample LXP-13 yellow pottery; (c): Sample LXP-70 grey pottery;
(d): Sample LXP-95 red coating pottery; (e/f): Sample LXP-26/LXP-29 black colored pottery; (g): Sample LXP-117 green frit

1.2.2 EPMA 电子探针分析

用切割机切取适当大小的样品, 先进行包埋加固, 再进行断面抛光。实验采用 JXA-8100 型电子探针仪, 带有 EDS 能谱仪, 测试电压 20 kV, 以实现显微结构和成分分析的双重功能。

1.2.3 Raman 显微拉曼光谱分析

采用日本 Horiba 公司 Jobin Yvon Xplora-one 型显微共聚焦拉曼光谱仪, 532 nm 激发波长, 光谱范围 70~3 500 cm⁻¹, 光谱分辨率 ≤ 2 cm⁻¹, 10× 和 50× 物镜, XY 自动平台, 可实现样品物相结构的单点及区域的定位分析。

以上分析测试工作均在中国科学院上海硅酸盐研究

所完成。

2 结果与讨论

2.1 不同类别陶器的原料来源分析

50 件泥质陶器样品中 16 种微量元素的测试数据见表 1 所示。西坡遗址出土的陶器中一部分表面呈深红色, 与内部橘红色有明显区别, 典型样品如图 1(d)所示, 以往的研究证实这些样品表面施加了一层以赭石为着色原料的红色陶衣^[9], 因此将这类陶器命名为红皮陶。将陶器按照黑灰陶、红皮陶(带红色陶衣的陶器)、黄色陶和其他类(普通红陶、

表 1 实验所选西坡遗址出土陶器中 16 种微量元素的含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)Table 1 The contents of 16 trace elements in the pottery bodies from Xipo site ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

No.	Kind	Li	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ta	W	Pb	Ba	Ti
LXP-01	红陶	38.0	104.9	48.6	33.6	132.5	102.9	101.5	30.3	70.0	13.9	4.4	0.6	1.2	27.4	568	4 598
LXP-03	红陶	41.9	102.2	45.5	30.0	122.2	102.2	119.7	19.8	57.5	13.6	3.9	0.5	1.1	25.3	801	4 486
LXP-04	褐陶	44.4	99.9	43.3	30.2	120.8	101.5	129.8	22.2	57.4	13.4	3.5	0.5	1.0	23.9	774	4 451
LXP-08	红陶	45.2	102.8	42.6	29.9	115.1	98.9	97.6	20.0	43.3	13.3	3.5	0.4	0.9	22.4	592	4 520
LXP-09	红皮陶	41.2	91.4	40.9	33.5	131.3	94.1	160.8	15.9	56.9	12.2	3.1	0.5	0.9	21.7	939	4 179
LXP-10	红皮陶	39.2	101.9	41.0	29.1	120.3	94.4	162.0	20.8	48.3	11.5	3.2	0.7	0.9	22.5	963	4 098
LXP-11	红陶	48.6	100.5	47.0	34.7	129.0	105.4	85.6	21.5	49.2	13.5	4.5	0.6	1.2	25.9	580	4 821
LXP-12	黑灰陶	40.5	94.0	40.6	30.9	115.9	91.3	174.0	16.3	55.3	10.8	3.4	0.4	1.0	20.6	808	3 983
LXP-13	黄色陶	36.2	84.2	36.7	30.0	116.0	94.9	209.1	16.0	43.4	9.7	4.0	0.4	0.8	21.1	689	3 918
LXP-15	红陶	46.0	90.0	43.3	33.2	150.0	110.5	147.9	17.9	42.2	11.5	4.9	0.5	1.1	21.8	801	4 757
LXP-18	红陶	46.5	91.4	43.8	33.1	143.9	111.4	143.0	17.3	43.0	11.0	5.0	0.5	1.0	22.1	731	4 553
LXP-21	红皮陶	37.4	98.6	42.6	30.3	118.7	93.1	132.2	25.0	62.4	11.2	4.4	0.5	1.3	26.0	807	4 434
LXP-22	黑灰陶	34.1	91.4	38.8	27.8	111.6	94.0	181.4	20.1	49.9	11.7	3.2	0.5	1.1	21.0	1 002	4 242
LXP-24	红皮陶	51.8	100.6	40.1	27.2	111.6	89.9	171.7	17.3	60.7	11.3	3.5	0.5	1.0	21.2	964	4 173
LXP-25	黄胎彩陶	46.3	98.4	45.5	36.7	140.0	116.3	179.1	17.6	43.9	11.9	5.2	0.6	0.9	23.2	695	4 510
LXP-26	红胎彩陶	45.4	90.6	42.2	26.2	111.1	95.8	89.2	20.1	41.4	12.6	4.1	0.5	1.2	22.7	558	4 668
LXP-27	红胎彩陶	45.6	99.5	44.2	33.8	136.6	118.4	139.7	18.4	48.7	12.8	4.5	0.5	1.2	22.5	640	4 744
LXP-28	红皮彩陶	41.1	86.6	37.4	25.1	120.6	77.3	163.7	17.8	53.6	11.0	3.2	0.5	1.1	21.3	987	4 091
LXP-29	黄胎彩陶	40.4	91.5	43.7	27.4	141.1	116.7	186.3	17.5	39.4	11.6	5.8	0.6	1.2	21.7	841	4 453
LXP-30	红皮彩陶	35.1	92.8	42.1	30.1	128.0	87.4	174.0	22.0	57.8	9.3	3.8	0.5	1.0	22.6	1 042	3 750
LXP-31	红胎彩陶	49.1	103.2	41.0	30.0	124.9	90.1	96.6	21.7	47.7	12.5	4.7	0.5	1.3	24.2	520	4 100
LXP-40	红陶	39.0	84.2	37.5	34.5	128.4	100.4	223.4	15.4	43.4	10.7	4.2	0.5	1.1	20.0	616	4 134
LXP-41	黑灰陶	45.9	99.5	46.4	24.4	121.2	105.3	87.4	22.2	56.3	13.6	5.0	0.6	1.4	25.7	544	4 854
LXP-42	黑灰陶	44.4	100.6	42.8	26.1	128.8	99.3	109.0	21.7	44.3	13.5	4.7	0.5	1.3	24.2	599	4 641
LXP-53	红陶	44.1	94.3	45.4	34.4	134.5	121.6	124.7	16.8	39.3	13.1	5.1	0.5	1.2	23.0	526	4 477
LXP-54	黑灰陶	47.9	121.5	52.9	27.9	145.2	109.9	78.3	25.1	53.3	14.0	5.6	0.5	1.4	33.1	571	4 888
LXP-55	黑灰陶	47.9	100.0	44.1	29.1	115.0	96.4	96.4	19.8	46.0	13.5	4.2	0.5	1.2	22.3	622	4 703
LXP-61	红陶	40.8	96.2	44.2	34.1	128.0	122.7	94.6	18.7	46.3	14.3	4.9	0.6	1.3	22.4	670	4 913
LXP-65	黑灰陶	80.9	128.5	62.4	28.0	189.0	129.3	110.9	31.3	92.7	17.5	8.1	0.9	1.9	36.6	584	4 725
LXP-66	黑灰陶	72.8	112.8	52.5	34.2	185.7	133.6	144.2	27.8	63.7	17.9	6.6	0.9	1.6	29.9	660	4 608
LXP-67	褐陶	64.9	104.5	52.0	38.2	189.2	141.2	130.2	20.3	51.3	17.2	6.8	0.8	2.7	28.6	573	4 561
LXP-70	黑灰陶	60.3	96.9	45.0	29.2	165.4	125.9	132.8	21.5	70.4	18.7	5.8	0.8	1.6	28.2	650	4 731
LXP-72	褐陶	61.3	102.2	49.0	32.4	180.0	122.4	222.7	16.1	60.0	15.5	4.9	0.7	1.8	26.0	1 163	3 900
LXP-76	红陶	83.3	123.9	57.0	36.5	182.2	130.3	127.9	29.1	81.2	17.3	6.5	0.8	1.5	33.8	613	4 539
LXP-77	红皮彩陶	62.7	98.0	48.2	37.1	175.0	115.9	227.3	22.8	154.5	16.2	4.5	1.2	1.7	27.7	1 127	4 225
LXP-80	红皮陶	61.7	97.5	46.9	37.4	174.2	112.1	221.7	20.6	71.8	16.2	4.5	0.7	1.2	27.2	1 133	4 301
LXP-82	褐陶	51.6	100.0	50.3	33.6	181.0	114.6	197.7	23.1	77.4	15.5	4.5	0.6	1.2	28.4	861	4 140
LXP-83	褐陶	51.7	90.0	49.9	36.9	95.0	137.5	141.3	24.5	80.0	16.3	5.4	0.6	1.4	28.7	651	4 444
LXP-90	红陶	67.9	100.0	50.0	37.2	184.5	142.6	131.7	17.8	51.2	17.4	5.7	0.7	1.4	28.7	524	4 801
LXP-91	黑灰陶	58.7	89.2	48.1	35.2	180.0	137.0	132.3	15.5	61.5	16.8	6.2	0.7	1.5	28.4	570	4 621
LXP-95	红皮陶	64.5	100.0	45.3	40.2	177.1	109.7	210.9	15.8	74.7	15.3	4.0	0.5	1.1	26.4	1 053	4 293
LXP-96	褐陶	68.7	102.0	50.8	39.3	209.3	153.1	194.5	16.0	45.0	17.3	6.0	0.6	1.3	28.5	558	4 588
LXP-98	黄色陶	57.8	90.2	41.5	30.5	180.4	122.9	272.9	12.0	48.5	13.0	3.7	0.4	0.7	20.7	596	3 635
LXP-100	黑灰陶	56.1	90.0	48.2	30.8	171.6	115.7	226.4	19.4	80.0	15.3	3.9	0.5	1.2	26.2	780	4 100
LXP-102	黑灰陶	72.1	101.0	49.4	32.7	173.5	126.6	121.7	20.2	75.0	18.6	5.2	0.7	1.4	26.9	514	4 757
LXP-103	红皮陶	52.2	85.0	47.9	40.0	171.1	116.8	190.0	15.2	85.0	15.6	4.9	0.6	1.3	28.4	832	4 306
LXP-104	红皮陶	55.0	107.8	51.0	36.1	178.0	129.4	178.6	18.9	88.7	17.1	4.8	0.6	1.4	30.8	800	4 559
LXP-105	黑灰陶	44.1	84.1	47.0	32.0	194.3	135.1	193.1	14.4	70.1	16.4	5.1	0.7	1.4	26.4	939	4 499
LXP-111	黑灰陶	47.8	96.7	49.7	32.2	172.7	125.6	166.7	22.6	79.4	16.5	4.9	0.6	1.3	30.2	626	4 345
LXP-112	黑灰陶	62.6	107.0	52.3	31.3	194.9	133.3	134.9	23.4	84.4	17.7	5.4	0.6	1.4	30.6	508	4 584

褐陶等)进行分类。应用多元统计分析技术,将获得 50 个样品的 16 种微量元素的数据作二维对应分析,得到图 2 所示的样品分布结果。

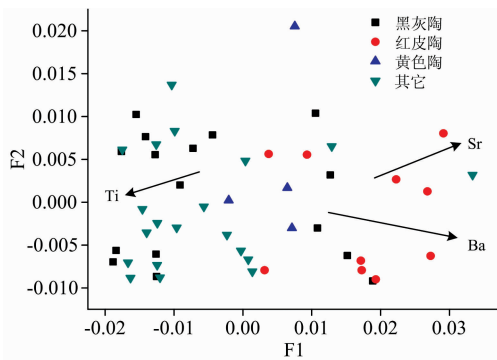


图 2 西坡遗址出土陶器微量元素的二维对应分析图
Fig. 2 The two corresponding analysis diagram of the trace element in the pottery bodies

其中 F1 和 F2 的方差累计值达 86.39%,基本代表了这 16 种元素变量的大部分信息,其因子载荷值如表 2 所示。

通过对表 1 所得数据的详细对比分析并结合图 2 多元统计分析结果,发现大部分的带红色陶衣的陶器(红皮陶)Ba

表 2 图 2 对应分析分析中 F1 和 F2 的因子载荷值
Table 2 The factor contributions of F1 and F2 in Fig. 2

变量	F1	F2
Li	-0.003 618	0.014 737
Cr	-0.003 712	0.001 476
Ni	-0.002 895	0.005 025
Cu	0.000 792	0.004 447
Zn	0.001 031	0.026 508
Rb	-0.006 216	0.015 002
Sr	0.037 050	0.025 874
Y	-0.003 536	-0.000 970
Zr	0.009 337	0.014 386
Nb	-0.002 299	0.005 385
Cs	-0.002 984	0.002 850
Ta	0.000 097	0.000 956
W	-0.000 826	0.001 143
Pb	-0.002 635	0.004 754
Ba	0.085 877	-0.015 830
Ti	-0.040 333	-0.010 730
方差累计值	69.88	86.39

含量相对较高。样品 Ba-Sr 和 Rb-Zr 元素的散布分析图分别如图 3(a)和(b)所示。

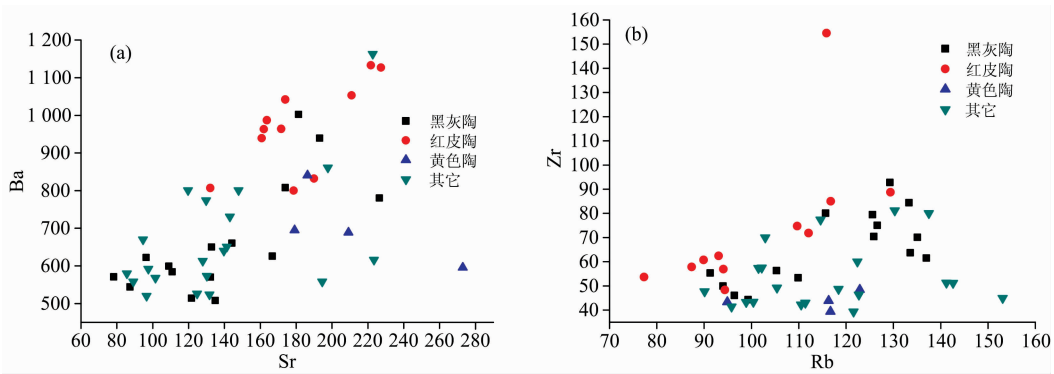


图 3 西坡遗址出土陶器(a) Sr-Ba 和(b) Rb-Zr 元素的散布分析图
Fig. 3 The scatter analysis diagram of (a) the Sr-Ba and (b) Rb-Zr in the pottery bodies

从图 2 和图 3 可以看出,黑灰陶和其他类陶器(普通红陶、褐陶等)微量元素特征基本一致,黄色陶 Sr 含量相对较高。另外,大多数红皮陶在 Ba 含量上具有处于高值区的特征,而在 Rb-Zr 分析图中红皮陶样品基本位于左上方区域,样品点分布相对集中。在样品制备时,表层的红色陶衣经认真观察仔细磨去,所以应该排除了陶衣的影响。因此目前测量数据所表现出来的规律即反映了原料本身。

红皮陶的制作较为讲究,其表面的红色陶衣原料非常细腻,并且是在红陶胎体上再施加深红色陶衣,意义非同寻常。遗址中还发现有以红皮陶为基础,上面再绘黑彩的彩陶(LXP-28, LXP-30, LXP-77)。对于特殊的器物,在古代社会中都属于服务于特殊阶层的产物,那么在社会分工初步形成的情况下,这种现象表明制造红皮陶可能有专门的作坊或者其胎料选取地点有所不同。

2.2 彩陶表面黑色颜料的分析

前期对西坡遗址出土陶器的研究表明,西坡遗址彩陶上黑彩主要是含锰的铁矿^[10],但并没有明确是何种矿物类型。所选两个彩陶样品, LXP-26 外表面整体为亚光暗黑色,不光滑,其上画有较深的黑彩,而陶胎基体为红陶; LXP-29 为黄胎上黄色陶衣再加黑彩,外观如图 1(e/f)所示。

运用电子探针对这两个样品进行显微结构观察和黑彩成分分析,结果分别如图 4(a,b)和图 5(a,b)所示。

从图 4 和图 5 可以看出,这两个样品黑彩部位结构明显区别于胎体,厚度不足 100 μm,由于其中重元素含量高,背散射下颜色较亮。LXP-29 黄色陶衣颗粒较细,黑彩中残留有大颗粒矿物。运用电子探针的能谱仪,对黑彩部位的成分进行分析,结果如图 6,图 7 和表 3 所示。

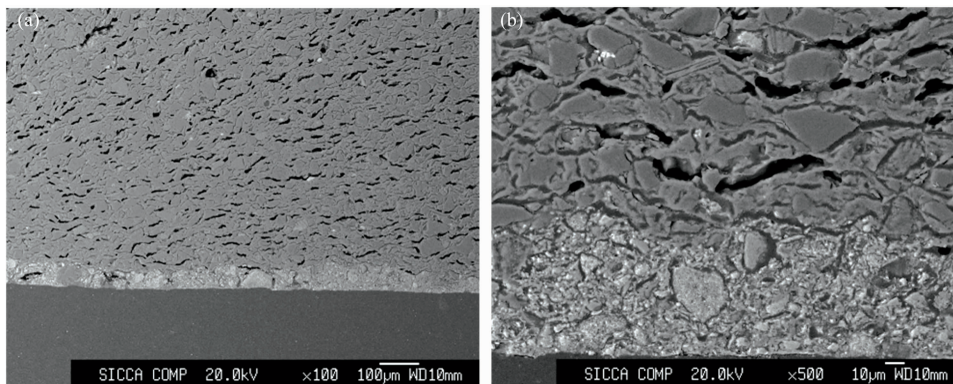


图 4 LXP-26 断面显微结构

(a): 黑彩与胎体区别(×100); (b): 黑彩部位显微结构(×500)

Fig. 4 The microstructures of sample LXP-26

(a): The difference between black paint and body (×100); (b): The microstructure of the black paint (×500)

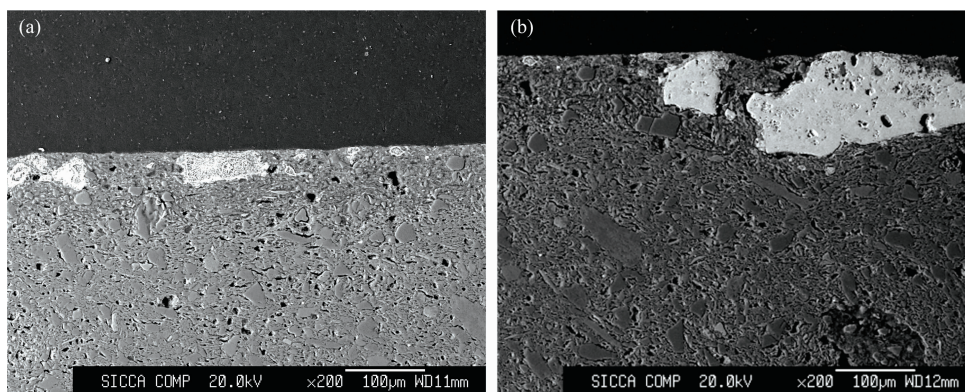


图 5 LXP-29 断面显微结构

(a): 黑彩与胎体区别(×200); (b): 黑彩中残留的大颗粒矿物

Fig. 5 The microstructures of sample LXP-29

(a): The difference between black paint and body (×200); (b): The big mineral particles in the black paint

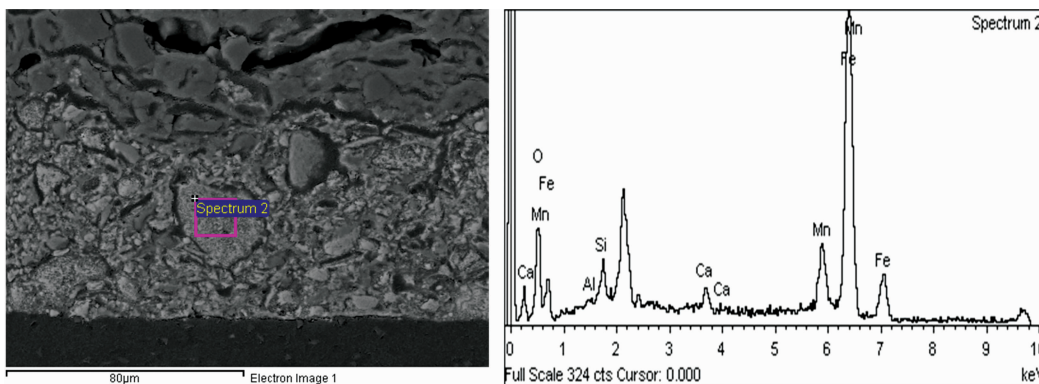


图 6 LXP-26 电子探针 EDS 能谱分析结果

Fig. 6 The EDS result of sample LXP-26

从表 3 的数据可以看出, LXP-26 的黑彩中含有一定量的锰元素, 而 LXP-29 黑彩中残留的大颗粒基本全是含铁矿物, 铁含量高达 92.8%。

果表明, 这个大颗粒矿物正是磁铁矿(Magnetite), 因此黑彩所用原料就是磁铁矿, 而磁铁矿中常常伴有锰元素。

2.3 青绿色熔块的分析

西坡遗址出土了一些青绿色熔块, 考古学家初步认为这

用显微拉曼光谱对这个大颗粒铁矿分析如图 8 所示, 结

些熔块样品有可能是炉渣。从图 1(g) 样品外观照片可以看出, 该样品明显经过高温烧制, 并且已经玻璃化, 为烧熔冷却后的状态, 但是表面并不光亮。这种青绿色玻璃化的熔块出现于距今 5 000 多年的仰韶文化时期, 比原始瓷釉的出现早一千多年, 考虑到其特殊性, 很有必要对其材料属性进行深入研究。经能量色散 X 射线荧光分析 EDXRF (束斑 300 μm , 测试区域 600 $\mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$) 其化学组成如表 4 所示。

从化学组成的结果可以看出, 该样品钙含量较高, 与后代原始瓷釉的特征有些相似, 但是锰磷含量却很低, 因此综合其特征与原始瓷釉还是存在差别。为进一步深入研究, 对其进行显微结构分析。从图 9 显微结构可以看出, 该样品基体已经玻璃化, 有较多气泡, 其中残留有大颗粒矿物, 还有

大量短棒柱状白色晶体。

表 3 黑彩的化学组成数据 (Wt%)

Table 3 The chemical compositions of black paint

	LXP-26 spectrum2	LXP-29 spectrum1
Al ₂ O ₃	1.08	1.55
SiO ₂	4.15	4.66
K ₂ O		0.99
CaO	2.09	
MnO	12.32	
FeO	80.35	92.8

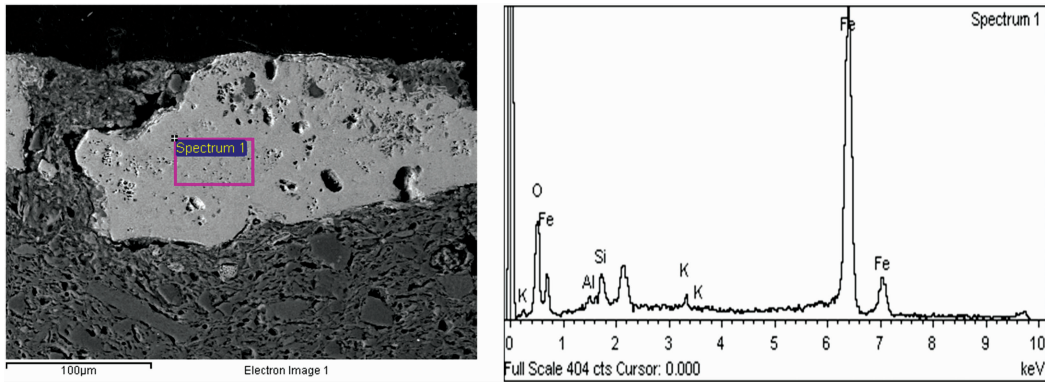


图 7 LXP-29 电子探针 EDS 能谱分析结果

Fig. 7 The EDS result of sample LXP-29

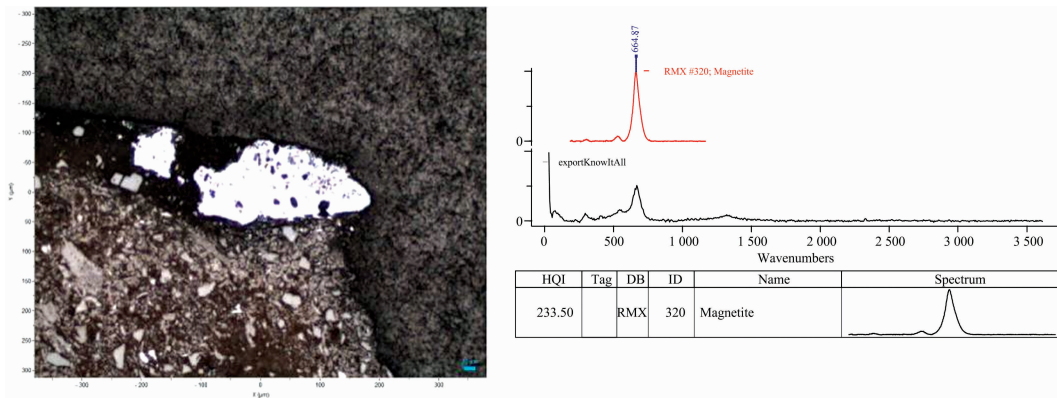


图 8 LXP-29 黑彩中残留大颗粒铁矿的 Raman 光谱分析

Fig. 8 The Raman spectrum of the iron particle in the black paint of sample LXP-29

表 4 EDXRF 测试青绿色熔块的化学组成数据 (Wt%)

Table 4 The chemical compositions of green frit by EDXRF

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅
LXP-117	1.39	2.00	12.84	65.73	3.06	10.45	0.40	3.14	0.05	0.07

图 10 的能谱分析表明, 大颗粒矿物残留为石英, 而白色短棒状晶体组成中 CaO 和 MgO 含量较高, 具体结果如图 11 和表 5 所示。

运用显微拉曼光谱对短棒柱状白色晶体进行分析, 图 12

的结果表明, 它们物相结构是透辉石 (diopside)。

透辉石一般呈青绿色, 理论组成为 CaO 25.9%, MgO 18.5%, SiO₂ 55.6%。次要组分 Al₂O₃ 一般为 1%~3%, 可高达 8%; Al³⁺ 可替代 Mg²⁺ 和 Fe²⁺, 也可替代 Si, 若替代 Si

表 5 LXP-117 中短棒状晶体的化学组成 (Wt%)
 Table 5 The chemical composition of the bar-shaped white crystals in sample

LXP-117	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO
短棒柱状颗粒	9.65	5.59	50.44	3.06	25.01	0.51	8.81

超过 7%，称铝透辉石。根据表 4 的化学组成数据，该样品

MgO 含量只有 2% 左右，除锰磷含量较低外，其他组分与原始青瓷钙釉的组成比较接近，应该是某种粘土矿物被烧熔冷却后的产物。普通辉石在中国古代瓷釉特别是茶叶末釉中较为常见，是结晶釉的重要品种，虽然仰韶文化时期的制陶工艺较为发达，研究数据表明西坡遗址陶器烧成温度最高也可达 1 100 °C^[10]，但是还达不到瓷釉熔融后再析晶的温度。因此该样品中较多的透辉石应该是升温过程中样品处于生烧状

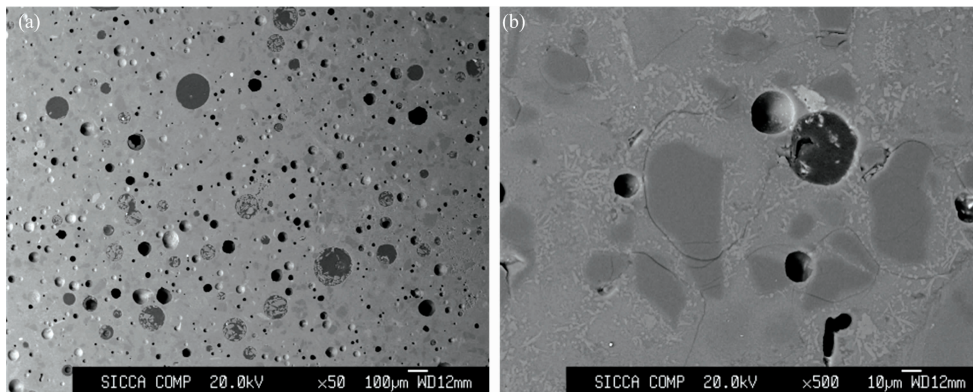


图 9 LXP-117 断面显微结构

(a): 样品中残留较多气泡(×50); (b): 样品中残留大颗粒矿物和白色晶体(×500)

Fig. 9 The microstructure of sample LXP-117

(a): The bubbles in the sample (×50); (b): The big mineral particles and white crystals in the sample (×500)

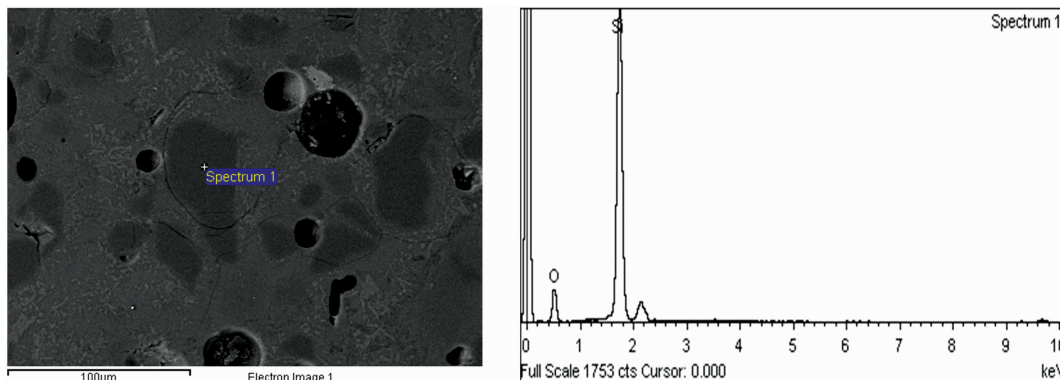


图 10 EDS 能谱分析暗黑色颗粒为石英 (SiO₂)

Fig. 10 The EDS result show that the grey particle is quartz (SiO₂)

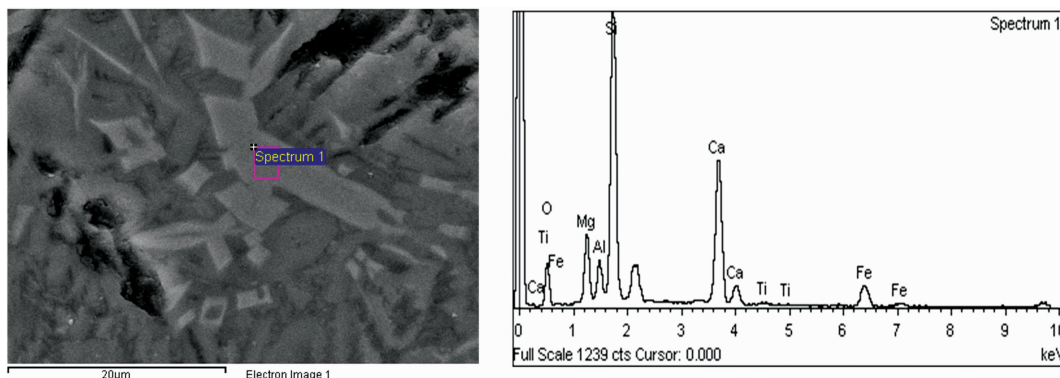


图 11 白色短棒状晶体 EDS 能谱分析图

Fig. 11 The EDS result of the bar-shaped white crystals

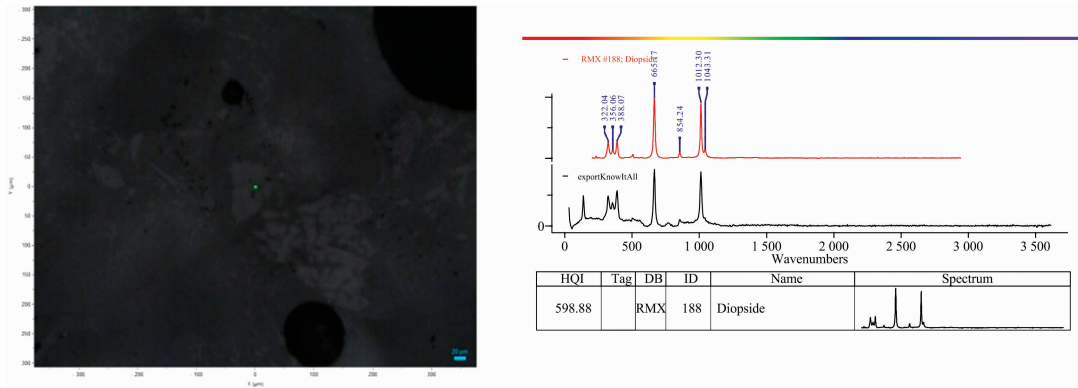


图 12 白色短棒状晶体显微 Raman 光谱分析图

Fig. 12 The Raman spectrum of the bar-shaped white crystals

态时生成的, 这种现象在吉州窑等的生烧样品中也有发现^[11], 透辉石属于烧成的中间阶段暂时出现的晶相, 随着温度的升高, 该晶相会逐渐再熔融而减少。目前关于原始瓷釉的起源大多倾向于“陶衣”和“窑汗”说, 笔者曾经在仰韶文化时期的案板遗址发现了陶器表面存在高钾特征的青绿色陶衣涂层^[9], 虽然西坡遗址出土仰韶文化时期的熔块样品与原始瓷釉的组成存在一定的差异, 但是其熔融态的存在形式或许会对釉的出现有一定的启发作用。在仰韶文化时期出现的青绿色熔块以及青绿色陶衣涂层虽然有可能是偶然无意识形成的, 但是这些资料在探索原始瓷釉的起源过程中应该给予充分关注。

3 结 论

运用 ICP-MS/AES, EPMA 和 Raman 等光谱学分析技

术对河南灵宝西坡遗址出土的仰韶文化时期的陶器和熔块进行科学分析, 结论如下:

(1) 西坡遗址泥质陶样品的微量元素分析结果表明, 大部分带红色陶衣的陶器, 其胎体所用原料中 Ba 含量相对较高, 与其他陶器有一定的区别, 这类陶器有可能存在特殊的原料来源。

(2) 显微结构研究表明, 西坡遗址彩陶上黑色颜料中残留有大颗粒的磁铁矿, 这为仰韶文化时期彩陶中黑彩颜料的鉴定提供了直观依据。

(3) 西坡遗址出土的青绿色熔块化学组成除锰磷含量较低外, 与原始瓷釉的化学组成比较接近, 样品中残留有较多石英, 并且析出了较多透辉石晶体, 这为探索原始瓷釉的起源提供了新的参考资料。

References

- [1] XU An-wu, WANG Chang-sui, CHI Jin-qi, et al(徐安武, 王昌燧, 池锦祺, 等). Nuclear Techniques(核技术), 1990, 20(12): 727.
- [2] Meloni S, Oddone M, Genova N, et al. Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry, 2000, 244(3): 553.
- [3] WANG Zeng-lin, XU Hong(王增林, 许 宏). Neutron Activation Analysis of Pottery from Erlitou Site(二里头遗址陶器样品中子活化分析与研究). Science for Archaeology (Second Series)(科技考古第二辑). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2007. 83.
- [4] LI Bao-ping, ZHAO Jian-xin, Kenneth D Collerson, et al(李宝平, 赵建新, Kenneth D Collerson, 等). Science Bulletin(科学通报), 2003, 48(7): 659.
- [5] Li B P, Greig A, Zhao J X, et al. Journal of Archaeological Science, 2005, 32: 251.
- [6] Li Baoping, Zhao Jianxin, Greig A, et al. Journal of Archaeological Science, 2006, 33: 56.
- [7] CHEN Xing-can, HUANG Wei-dong, WANG Ming-hui, et al(陈星灿, 黄卫东, 王明辉, 等). Archaeology(考古), 2001, 11: 3.
- [8] LI Jia-zhi(李家治). A History of Chinese Science and Technology • Ceramic Volum(中国科学技术史 • 陶瓷卷). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1998. 29.
- [9] LU Xiao-ke, FANG Yan-ming, LI Wei-dong, et al(鲁晓珂, 方燕明, 李伟东, 等). Huaxia Archaeology(华夏考古), 2017, 2: 66.
- [10] LU Xiao-ke, LI Wei-dong, LUO Hong-jie, et al(鲁晓珂, 李伟东, 罗宏杰, 等). Scientific Study on the Pottery from Xipo Site in Lingbao City, Henan Province(河南灵宝西坡遗址陶器的科技研究). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2011, 203.
- [11] CHENG Xian-qiu, HUANG Rui-fu, CHEN Shi-ping(陈显求, 黄瑞福, 陈士萍). Shanghai: Scientific and Technical Press(上海: 科学技术出版社), 1985. 266.

Spectroscopic Analysis of Relics Unearthed from Xipo Site

LU Xiao-ke¹, LI Wei-dong¹, LI Xin-wei²

1. Key Scientific Research Base of Ancient Ceramics, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China
2. Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences, Beijing 100710, China

Abstract At present, spectroscopy analysis has become an important technical means to support the development of archaeometry, and has played an important role in origin research, coloring mechanism, dating analysis, etc. The Xipo site in Lingbao city, Henan Province, with its rich Yangshao culture remains, has been identified as one of the first-choice sites for “the exploration of Chinese civilization”. Lingbao area is the central area of Miaodigou type of Yangshao culture, which may correspond to the archaeological culture sites in the Yellow Emperor era. Therefore, many archaeological experts believe that the exploration and excavation of Xipo site will help discover the mystery of the origin of China’s 5 000-year-old civilization. Xipo site is also rich in unearthed relics, including pottery, jade, stone tools, and some special green frits, which predate the appearance of proto-porcelain glazes by more than 1 000 years. This study uses ICP-MS/AES, EPMA, Raman spectroscopy analysis techniques to analyze 50 pieces of pottery and 1 piece of frit unearthed from Xipo site in Lingbao city, Henan Province. The pottery unearthed at Xipo Site is mainly red pottery and brown pottery. At the same time, there were painted pottery, red leather pottery (pottery with red coating), yellow pottery, black ash pottery, etc. Previous studies mainly attributed different colors of pottery to different firing atmospheres, and did not discuss the source of raw materials for different types of pottery. Based on the measurement of 16 trace elements in argillaceous pottery and multivariate statistical analysis, the source characteristics of different kinds of pottery are discussed. At the same time, the microstructure of some painted pottery and the phase compositions of black color were studied, and the structural characteristics of green frit unearthed from the site were analyzed. The results show that the Ba content in the raw materials of the clay used in most pottery with red coating is relatively high, which is different from other potteries and may have a special source of raw materials. Magnetite is the coloring mineral raw material for the black color on the painted pottery surface. The chemical composition of the green frit is close to that of the proto-porcelain except for the low manganese and phosphorus content. These results provide a scientific basis for understanding pottery making techniques and social production in Yangshao period. The study shows that the combination of various spectroscopic analysis techniques based on elemental analysis and structural analysis has achieved remarkable results in the research of archaeological materials.

Keywords Xipo site; Pottery; Frit; Trace element; Composition and structure

(Received Mar. 21, 2019; accepted Jul. 14, 2019)