中国科学: 技术科学 2011 年 第 41 卷 第 7 期: 906 ~ 912
www.scichina.com tech.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

陶寺遗址龙山时代黑色陶衣的研究

鲁晓珂[①*], 李伟东[①], 罗宏杰[①], 何驽[②], 李新伟[②]

① 中国科学院上海硅酸盐研究所, 古陶瓷科学研究国家文物局重点科研基地, 上海 200050;
② 中国社会科学院考古研究所, 北京 100710
* E-mail: luxiaoke@mail.sic.ac.cn

收稿日期: 2010-08-25; 接受日期: 2011-03-17
国家科技支撑计划——中华文明探源工程(批准号: 2006BAK21B03)资助项目

摘要 山西襄汾陶寺遗址是龙山时代具有早期国家雏形的都邑性城址, 本研究通过对陶寺遗址出土陶器的组成和结构的深入分析, 首次发现并确证了龙山时代黑灰陶表面黑色陶衣的存在, 不但补充了黄河流域这一时期黑灰陶表面陶衣研究的空白, 还对今后"黑皮陶"的研究提出了除渗碳工艺以外新的研究思路. 另外, 根据考古发掘中器物出土的位置和区域, 推测施加这种陶衣的器物可能是仅为权力者所使用的.

关键词
陶寺遗址
陶衣
化学组成
显微结构

陶寺遗址位于山西襄汾县城东北7 km的塔儿山西麓, 据放射性 ^{14}C 断代并经校正, 陶寺遗址的年代约为公元前 2300——前 1900 年. 经过考古工作者多年的发掘与探索, 证实陶寺遗址是黄河中游地区龙山时代陶寺文化的大型都邑性城址[1], 并且陶寺遗址为"尧都平阳"的观点也逐渐成为学术界讨论的焦点[2]. 近年来, 陶寺遗址又先后发现早期、中期城址、中期王级大墓及宫殿区、祭祀区以及观象台、仓储区等, 这些重要的发现对探寻早期国家的形成具有十分重要的意义[3].

黑色是龙山时代陶器的一个显著特征, 陶寺遗址出土的陶器中也存在一定数量的黑皮陶. 关于陶器表面呈黑色的原因, 以前的研究大多集中于陶器在烧制过程中渗碳工艺的讨论[4~6], 而对黑陶表面陶衣的问题关注很少. 陶衣是古代陶器表面的一种修饰工艺, 古人最早的尝试就是在陶坯成型后, 处于半干状态时用手和水将器物表面修饰平整. 更进一步, 如果在陶器表面施加一层泥浆来加以修饰, 这就是所谓的陶衣[7]. 这种现象在新石器时代早期的陶器表面已经出现, 到了仰韶文化及其他文化彩陶上所出现的陶衣已经不仅是为了改善陶器表面的平整性, 而更多地是为了美观或者宗教信仰的需要.

本文利用成分分析、结构分析等实验手段, 对陶寺遗址出土的陶器进行了深入的分析, 首次揭示了龙山时代黑灰陶表面陶衣的存在及其的科学内涵, 取得了一些非常有意义的结果.

1 实验及分析

1.1 能量色散 X 射线荧光分析

实验所需样品均由中国社会科学院考古研究所山西队提供, 共采集陶寺遗址出土陶器标本 130 余件. 采用美国 EDAX 公司生产的 EAGLE-III 型能量色散 X 射线荧光分析仪对陶器样品的表面和断面的化学组成进行了测定. 能量色散 X 荧光分析仪具有不破坏、高精度、测量元素范围广(Na-U)等优点, 特别适

英文版发表信息: Lu X K, Li W D, Luo H J, et al. The black pottery coating of longshan times from Taosi Site. Sci China Tech Sci, 2011, 54: 1708−1714, doi: 10.1007/s11431-011-4439-4

合于珍贵标本的无损分析.

用切割机将陶器残片切下一部分作为实验样品, 接着将切下的小块陶片的一个断面进行磨平处理, 然后用超声波清洗干净, 烘干后作为测试所需要的样品. 实验结果表明, 部分样品表面的化学组成与内部有显著差别, 它们是以陶寺文化晚期废弃宫殿区的 TS67, TS68, TS74, TS94, TS95, TS104, TS105 为代表的平底盆、豆、三足杯等泥质陶器物. 它们的外貌照片如图 1 所示, 仅从肉眼观察, 很难确定它们的表面是否有一层陶衣, 具体的测试数据见表 1. 从表 1 可以看出, 这几件样品表面的化学组成很接近, 并且明显区别于断面胎体的成分, 特征都是表面铝、钾、铁含量高于内部胎体, 应该是古代陶工在制作的时候施加了一层原料类型不同于坯体的陶衣.

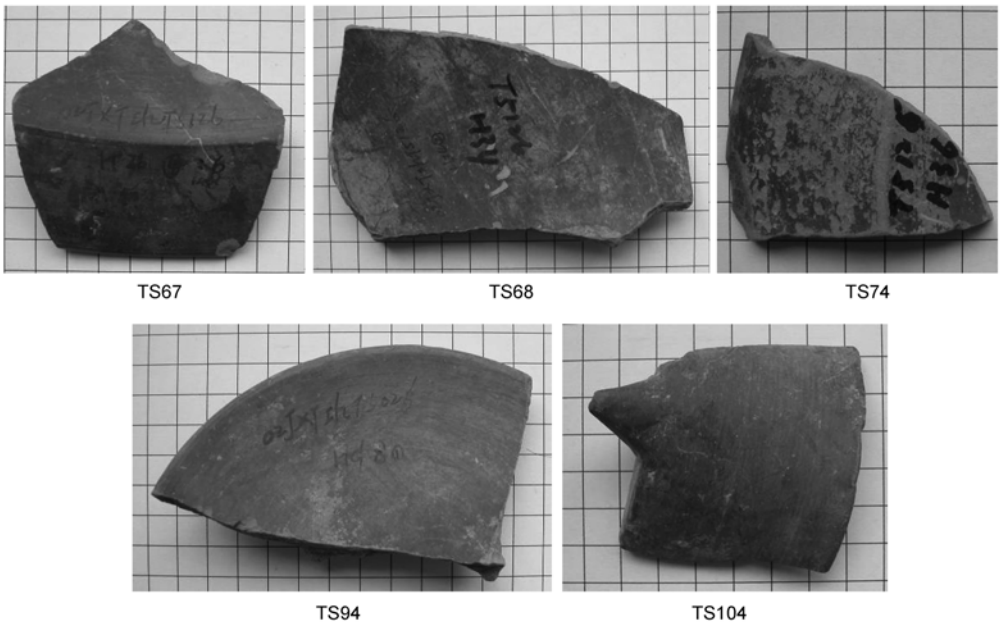

图 1　陶寺遗址部分涂刷陶衣涂层陶器的外貌照片

表 1　EDXRF 分析陶寺遗址部分陶器表面和断面的主次量化学组成(wt%)

Code	Time	Name	Area	Test part	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
TS67	Later period	basin	abandoned palace	surface	0.39	3.06	21.81	57.29	7.33	2.62	0.38	6.13
				section	1.91	3.39	16.57	64.75	3.15	3.04	0.43	5.76
TS68	Later period	basin	abandoned palace	surface	1.13	3.38	19.61	59.59	5.22	3.51	0.42	6.12
				section	2.04	3.25	16.38	64.87	3.24	3.13	0.40	5.68
TS74	Later period	Dou	abandoned palace	surface	1.24	3.26	20.94	58.36	5.59	3.52	0.37	5.72
				section	1.62	3.19	16.11	64.68	2.94	4.73	0.43	5.31
TS94	Later period	Dou	abandoned palace	surface	1.04	3.35	22.39	58.93	4.42	2.18	0.53	6.16
				section	1.80	3.22	17.05	65.30	3.17	2.02	0.48	5.95
TS95	Later period	Dou	abandoned palace	surface	1.34	3.51	23.29	55.31	6.50	1.19	0.35	7.51
				section	0.40	2.99	16.82	65.41	3.27	3.98	0.41	5.73
TS104	Later period	cup	abandoned palace	surface	1.40	4.17	19.80	57.73	6.46	3.84	0.36	5.23
				section	0.69	2.86	15.98	64.21	3.01	6.46	0.41	5.37
TS105	Later period	cup	abandoned palace	surface	0.60	3.58	22.81	59.38	4.28	1.87	0.43	6.05
				section	0.63	2.58	15.27	66.87	2.83	5.37	0.40	5.06

1.2 电子探针分析

电子探针具有显微结构和成分分析的双重功能, 选择表 1 样品中的 TS67 和 TS95 做了此项实验, 将样品进行切割、断面磨平和抛光后, 用 JXA-8100 型电子探针仪观察其显微结构, 结果如图 2~5 所示.

从断面结构可以看出, TS67 和 TS95 表面很明显有一层陶衣存在, 这层陶衣非常薄, 厚度在 10~20 μm, 并且陶衣涂层的颗粒度很细, 基本没有大颗粒物的残留, 说明古人对这层陶衣原料的选择和处理较为精细. TS67 和 TS95 的陶衣只存在于内表面, 这层陶衣相当光滑, 颜色也较黑, 而且非常平整, 因为细颗粒的陶衣涂层可以填补陶器坯体表面的缺陷, 会使得陶器表面相对致密、平整. 用电子探针的能谱仪从断面测试了陶衣的化学组成, 结果如表 2 所示. 从表 2 可以看出, TS67, TS95 陶衣特征还是铝、钾、铁均高于胎体, 这也印证了 EDXRF 测试结果的正确性.

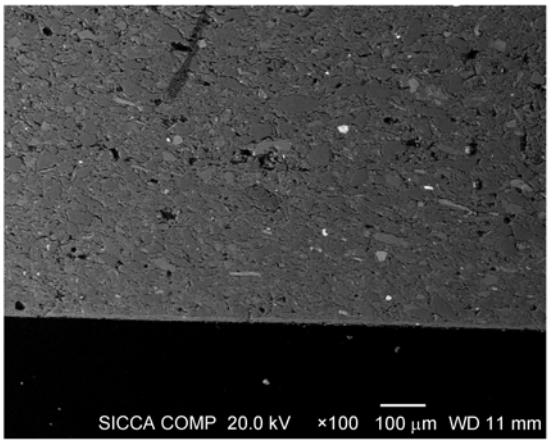

图 2 TS67 断面结构(100 倍)

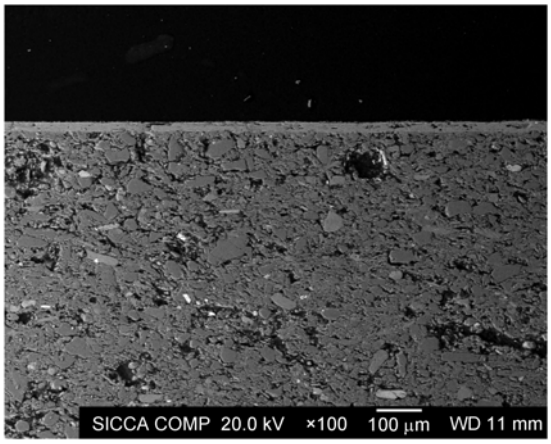

图 4 TS95 断面结构(100 倍)

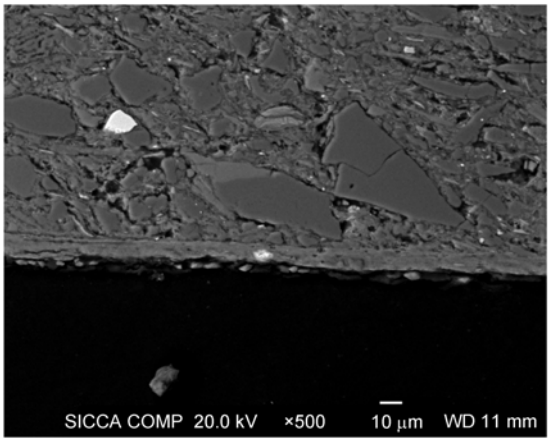

图 3 TS67 断面结构(500 倍)

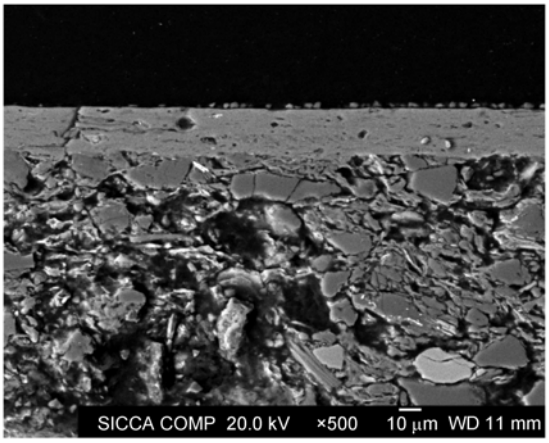

图 5 TS95 断面结构(500 倍)

表 2 电子探针从断面测试 TS67 和 TS95 涂层和胎体的化学组成(wt%)

Part	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3
TS67 body	2.23	16.63	66.33	3.52	4.87	6.43
TS67 coating	2.25	22.70	55.39	8.55	1.70	8.38
TS95 body	2.78	18.83	57.74	4.24	3.42	7.69
TS95 coating	2.23	24.44	53.90	5.66	0.71	12.44

陶寺遗址王陵区出土的墓葬陶当中也发现了施加此种类型陶衣的现象, 它们是中期王陵区晚期扰墓坑内出土的小口折肩罐 TS129 和彩绘罐 TS131, 外貌照片如图 6 和 7 所示.

用电子探针对这两件墓葬陶标本进行了显微结构和化学组成分析, 图 8 和 9 的结构分析结果表明, TS129 表面的“黑皮”即是这种陶衣涂层, 而 TS131 的这种涂层是在白、红彩的下面, 紧靠胎体, 这就说明 TS131 这件彩绘陶罐的制作是在黑色陶衣的上面又施加了彩绘, 可见其制作工艺的复杂. 这两件样品的陶衣涂层也都较薄, 厚度在 10 μm 左右. 电子探针能谱仪对这两件样品陶衣的测试结果如表 3 所示, 可以看出它们的特征除了 K_2O 含量有些偏低外, 与表 2 中涂层组成基本相同.

1.3　X 射线衍射分析

利用 D/max 2550 V 型 X 射线衍射仪对 TS67, TS95 和 TS129 这 3 件样品有涂层的一面进行了晶相分析, XRD 图谱如图 10 所示.

从图 10 中可以看出, 这 3 件样品的陶衣晶相中

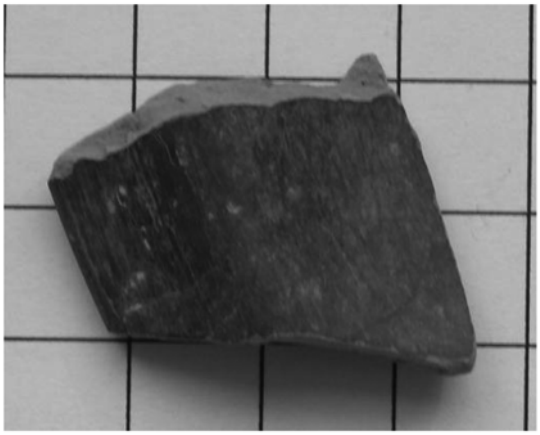

图 6　TS129 样品外观形貌

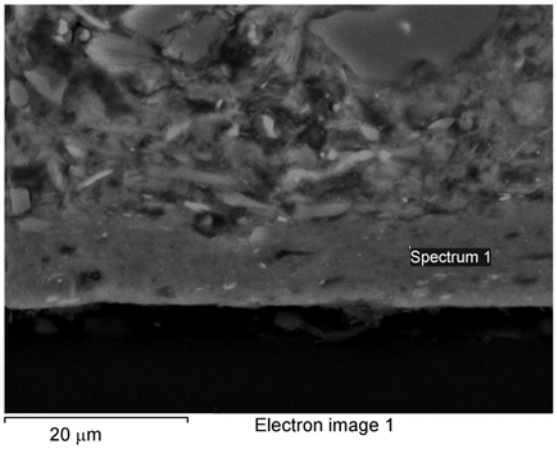

图 8　TS129 断面结构

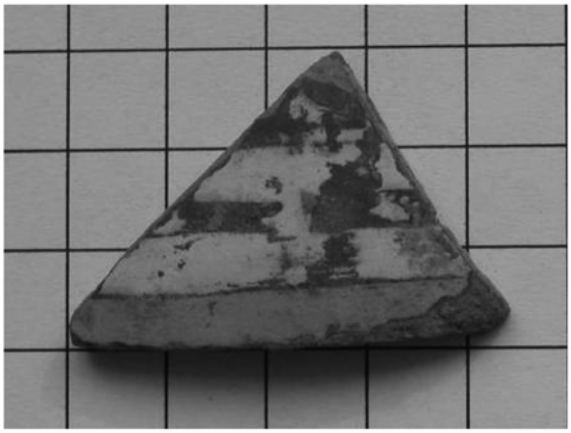

图 7　TS131 样品外观形貌

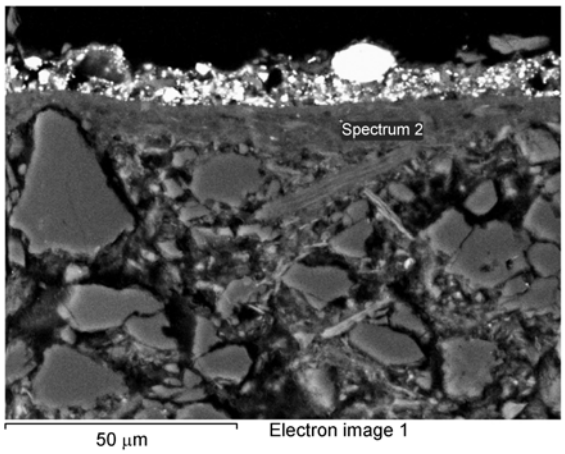

图 9　TS131 断面结构

表 3　电子探针从断面测试 TS129 和 TS131 涂层的化学组成(wt%)

	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3
TS129 coating	2.34	25.98	56.55	3.69	2.77	8.68
TS131 coating	1.92	28.46	51.65	3.75	2.12	12.09

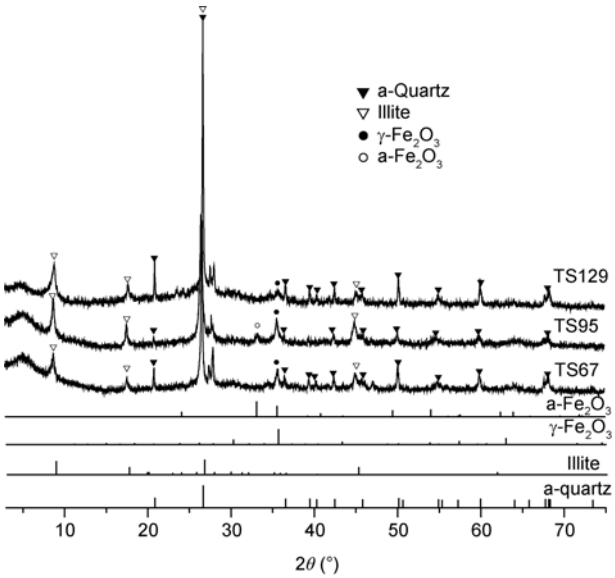

图 10　TS67, TS95 和 TS129 有涂层面的 XRD 图谱

明显有伊利石和γ-Fe_2O_3的衍射峰存在, 而 TS95 中除了γ-Fe_2O_3 以外还存在有少量的α-Fe_2O_3. 我们知道, γ-Fe_2O_3 的产生主要是磁铁矿(Fe_3O_4)在氧化条件下经次生变化作用形成, 这说明陶衣原料中应该含有磁铁矿. 另外, 较纯的伊利石粘土呈白色, 具有富钾、高铝、低铁及光滑、细腻等特征. 综合以上分析, 这些信息与黑色陶衣颗粒度细以及高铝、钾、铁的特征完全吻合, 所以推测这层陶衣涂层有可能是用含磁铁矿和伊利石的粘土等配成的.

2　讨论与思考

2.1　陶衣的功用和特殊性

以上实验充分表明, 陶寺遗址出土的部分陶器表面存在一层陶衣, 由于这种陶衣的施加并没有改变陶器黑灰为主的颜色, 不像彩陶的陶衣那样显著明了, 而以前的研究仅关注于黑陶的渗碳工艺, 所以并未重视对龙山时代黑灰陶表面陶衣的研究. 这层陶衣与坯体所用原料相比, 有着高铝、钾、铁的特征, 很明显是用一种专门的原料制作的, 这种性质的黑色陶衣与以往发现的彩陶上所使用的白色陶衣、黑彩、红彩等的原料特征等都不相同[8], 由于其被施加于黑灰陶的表面, 所以并不凸显装饰和美观的作用. 众所周知, 仰韶时期的彩陶非常精美, 制作工序也相当复杂, 但大部分彩陶的彩绘是一种装饰作用或者是为了宗教信仰的需要, 并且陶衣、彩绘等大多装饰于外表面, 专门用于防渗等实用性功效的意图还不明显. 陶寺遗址发现的这种龙山时代的黑色陶衣却大多施加在内表面, 如 TS67 和 TS95 盆、豆等器物; 也有内、外表面都涂陶衣的, 如 TS104 和 TS105 三足杯这种器物. 只对内表面施加陶衣, 显然是为了以此来达到防渗等更实用的目的, 因为光洁的内表面肯定更利于平常的使用和清洗, 所以这种黑色陶衣较仰韶文化时期的陶衣具备了更多的实用性.

另外, 还有 2 个现象值得重视, 其一是表 1 中这几个样品都是陶寺废弃宫殿区出土的器物; 其二所取样品中豆 12 件、盆 16 件、三足杯 2 件, 而所分析的 130 多件陶器中表面较为光滑、平整的样品也较多, 但是确定有陶衣存在的只有表 1 中的这几件, 约占分析样品总数的 5.4%, 其他表面较平整的样品可能仅经过打磨等处理, 这也从侧面反映了施加此种陶衣的陶器并不是普遍使用的器物.

陶寺遗址墓葬出土彩绘陶(如 TS131)的制作非常复杂, 所需原料和工序较多, 这也说明了陪葬品的级别与墓主人身份地位的对应关系. 在制作如此讲究的彩绘陶以及另一件陪葬陶表面也都施加了这种陶衣, 说明在手工业时代, 制作较为考究的东西总是会被权力阶级所占有, 这可能也是他们区别于一般人的标志所在.

2.2　陶衣的原料来源

前面对陶衣的 XRD 分析结果表明, 这层陶衣涂层有可能是用含磁铁矿和伊利石的粘土等配成的. 陶衣涂层在新石器时代的陶器上较为多见, 龙山文化之前的仰韶文化以丰富多彩的彩陶著称, 而彩陶表面存在白色陶衣和黑、红彩装饰. 前人的研究表明, 白色陶衣为高铝质粘土, 而黑、红彩的着色元素主要是铁的矿物(有的含锰)[8]. 对比陶寺遗址黑色陶衣的组成可以发现, 这种黑色陶衣中的 2 种原料——高铝质粘土和铁的矿物, 在仰韶文化时期彩陶的制作中已经被使用作为白色陶衣和黑红彩装饰. 这种现象应该并非偶然, 有可能说明了龙山时代的陶寺古人将原来仰韶文化彩陶上白色陶衣和彩色颜料的原料掺和起来使用并在陶器表面只形成一层黑色涂层的思想, 因为黑色是龙山文化的时代特征, 这种现象也可能是不同时代间传承与发展的一个表现. 虽然这层陶衣中钾、铁含量较高, 总熔剂含量也有超过 20%,

但由于烧成温度相对较低(1000°C 左右), 并且较高的铝含量其实非常不利于成玻璃态, 所以没有成为釉, 但这与仰韶文化时期彩陶的陶衣已经明显不同, 它们已经不凸显装饰效果, 而更具备实用性功效.

2.3　TS95 陶豆样品表面指纹印痕以及器具的功用探析

前面的研究已经证实 TS95 这件样品的内表面存在陶衣, 宏观状态下观察, 其内表面非常光滑平整, 口沿也是如此, 但内表面并不全是黑色, 有些地方颜色还偏红; 而外表面局部留有黑斑块, 在靠近口沿的位置有一个非常清晰的黑亮指纹, 如图 11 所示.

从照片中可以看出, 虽然这件样品内表面非常平整、光亮, 但外表面却依然留下很多粗糙的轮制痕迹, 同时还保留下了 4000 多年前古代陶工珍贵的指纹. 考虑到指纹的特殊性, 只用 EDXRF 无损分析对 TS95 外表面指纹突起的黑亮部分进行了测试, 结果如表 4 所示.

从表 4 可以看出, 黑色指纹的原料特征与内表面陶衣的组成基本完全相同, 这就说明古代陶工在给这件器物内表面施加陶衣的时候, 手指沾上了陶衣原料, 并且印到了器物的外表面, 这也从一个侧面反映了施加陶衣这道工序的存在. TS95 样品外表面的指纹发黑的现象可以说明, 这层陶衣涂层在当时经烧制后即可以达到黑色的效果, 因为只有指纹突起的部分发黑足可以证明这种现象是不可能通过渗碳工艺得到的, 碳粒不可能只渗到指纹上, 起作用的应该就是陶衣本身的原料. 从表 2 中 TS95 陶衣的化学组成数据可以看出, 其铁含量达到了 12.4%, 总熔剂含量达到 22%, 所以推测指纹发黑亮的主要原因还是在于陶衣原料中铁含量的影响, 可见龙山时代陶器表面发黑的工艺应该存在多样性.

另外, 由于 TS95 样品的器形是陶豆, 从功用上来讲, 陶豆是用来作为盛器或灯具的, 此件陶豆的豆盘直径在 30 cm 左右, 利用傅立叶红外光谱对 TS95 有涂层的内表面进行了分析, 如图 12 所示.

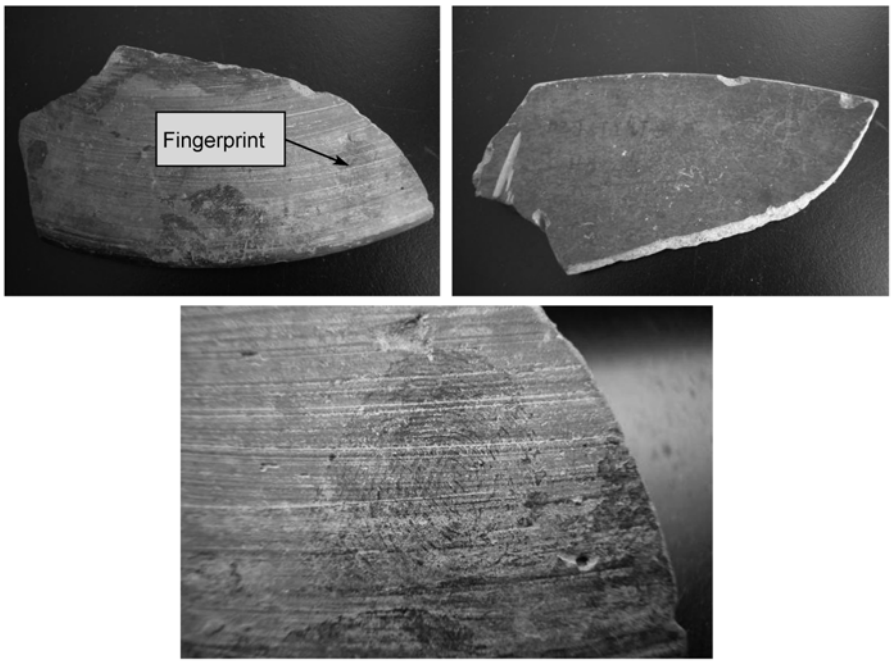

图 11　TS95 内外形貌及外表面指纹的细部特征

表 4　EDXRF 分析 TS95 外表面指纹的主次量化学组成(wt%)

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
TS95 fingerprint	1.75	3.16	22.28	55.55	7.59	2.23	0.35	6.08
TS95 pottery coating	1.34	3.51	23.29	55.31	6.50	1.19	0.35	7.51

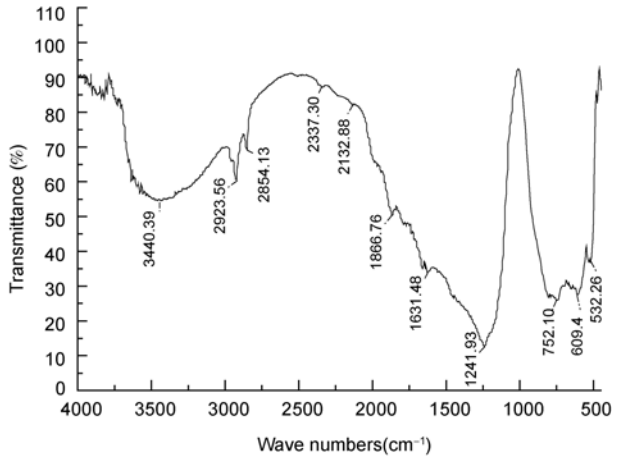

图 12　TS95 内表面的红外光谱

其中波数为 2923 和 2854 cm^{-1} 的较强的吸收峰明显是由于有机物中亚甲基 CH_2 的伸缩振动引起的, 因此可以肯定这件样品的内表面上存在有机物. 虽然这件陶豆的豆盘尺寸较大, 但考虑其出土于废弃宫殿区, 所以推测它当时作为宫殿照明用油灯的可能性还是比较大. 因为由 XRD 的分析结果可知, TS95 内表面既存在γ-Fe_2O_3又存在α-Fe_2O_3, 与其他样品陶衣的晶相中只存在γ-Fe_2O_3 不一样. 如果此件陶豆的作用是灯具, 那么油灯在燃烧时的高温就会使得陶衣涂层中部分γ-Fe_2O_3 转化为α-Fe_2O_3, 并且α-Fe_2O_3 的存在也可以解释 TS95 内表面局部呈红色的原因. 另外, 陶豆器物作为灯具在使用过程中豆盘的内表面长期受灯油的浸泡, 历经几千年才会仍然检测到这么明显的有机物残留, 那么在它的内表面施加涂层就可以解释为防止灯油的渗漏, 这更进一步表明了这层陶衣防渗的实用性目的.

3　结论

(i) 在陶寺遗址出土陶器中部分黑灰陶的表面发现了黑色陶衣的存在, 这种陶衣的厚度仅为 10~20 μm, 原料粘土类型以高铝、钾、铁为主要特征, 其制作工艺可能是用含磁铁矿和伊利石的粘土等配合起来的.

(ii) 目前的研究表明, 在陶寺遗址所发现的施加这种黑色陶衣的陶器仅出土于废弃宫殿区和中期王陵区的贵族墓中, 这种现象表明带陶衣的陶器可能是仅为权力者等阶层所使用的.

(iii) TS95 陶豆样品外表面古代陶工黑亮指纹的存在表明, 这种陶衣原料不经过专门的渗碳工艺, 仅通过一般的高温烧制依然可以达到黑亮的效果, 这可能对今后一些“黑皮陶”的研究提出了新思路.

参考文献

1　何驽, 严志斌. 黄河流域史前最大城址进一步探明. 中国文物报, 2002-02-08: 1
2　王克林. 陶寺文化与唐尧、虞舜. 文物世界, 2001, 1: 9–17
3　何驽. 从陶寺遗址考古收获看中国早期国家特征. 中国社会科学院古代文明研究中心通讯. 2009, 8: 32–37
4　郭强. 黑陶呈色原理与烧制工艺. 山东陶瓷, 1996, 19: 35–37
5　刘鹏. 黑陶渗碳机理研究. 硅酸盐通报, 1996, 5: 20–26
6　朱铁权, 王昌燧, 徐大力, 等. 双墩遗址黑陶渗碳工艺初探. 文物保护与考古科学, 2005, 17: 1–8
7　李家治. 中国科学技术史・陶瓷卷. 北京: 科学出版社, 1998. 46
8　李文杰. 中国古代制陶工艺研究. 北京: 科学出版社, 1996. 344–347