

厄瓜多尔 Valdivia 古陶的研究

陈显求 李家治 陈士萍 周学林
(中国科学院上海硅酸盐研究所)承焕生
(上海复旦大学物理二系)V.R. Palmeri
(美国新泽西厄万电子公司)

摘 要

用 POM 和 PIXE 和 XRD 研究了厄瓜多尔 Valdivia 古陶的物相结构与化学组成,测定了它们的技术性质。样品以云母和玻璃为基质,中等颗粒的一部分为长石和有环带结构的钙长石以及石英。所有样品或多或少都含有火山灰颗粒。Valdivia 女俑作了无损分析,求得了 PIXE 谱分析的化学组成和痕量元素含量。根据数据计算出的系统统计分析图谱,可以把样品分为三类,与样品的出产地点和年代密切相关。在 Valdivia 的泥质陶中发现了放射虫微体化石。由此证实该陶片的原料及产地应位于或靠近于太平洋沿岸。它的发现对南美洲古陶的断源应有一定的启迪。

关键词 厄瓜多尔 Valdivia 古陶,显微结构

THE STUDY ON ECUADORAN VALDIVIA ANCIENT POTTERY

Chen Xianqiu, Li Jiazhi, Chen Shiping, Zhou Xuelin
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences)Cheng Huansheng
(Department of Physics II, Fudan University, Shanghai)Victor R. Palmeri
(Palmer Electronics Inc. 156 Belmont Ave. Garfield, NJ 07024, U. S. A.)

Abstract

The phase structure and chemical compositions of Ecuadoran Valdivia ancient pottery have been studied by POM, XRD and PIXE. Its technical properties have also been measured. For the studied samples, the matrices are mica plus glass and the media particles are feldspar, plagioclase with zonal structure and quartz. All the samples contain more or less volcanic ash particles. The PIXE method was used to determine the chemical composition and trace element concentration of Valdivia female figurin and other samples nondestructively. The chemical compositions were used for systematic statistical analysis. The analysis results show that all the studied samples are classified into three categories which are close relative to their producing sites and periods. The radiolaria microfossils are discovered in a Valdivia mudious potsherd. It is confirmed that the kiln site of this sherd should locate at (or near) the coast of the Pacific Ocean and the raw material also came from the same place. This discovery will enlighten on the provenance for South America ancient pottery.

Keywords Ecuadoran Valdivia ancient pottery, Microstructures

收稿时间:1996-3-20

通讯联系人:陈显求,中国科学院上海硅酸盐研究所,200063

1 绪言

厄瓜多尔在地理上是一个独特的国家。赤道横贯北部,把她分割成位于南北半球的两部分,处于北纬1°多到南纬5°多之间。安第斯山脉从北部贯穿到南部,把她的国土分成西部沿海平原,中部安第斯山区和东部热带雨林地区。有世界上最高、海拔5896米的科托帕克希活火山和海拔6272米的钦博拉索死火山。后者是地球最厚的地方,从山顶到地心的距离为6,384,100米,比中国珠峰还厚2100米。她的疆土包括了远离西海岸、位于太平洋中的加拉帕戈斯群岛。就是1835年达尔文曾到此考察过的地方。它为进化论提供了许多证据^[1]。

在哥伦布之前时期,厄瓜多尔已属印加帝国版图的一部分。西部沿太平洋海岸有个小鱼村叫伏尔的维亚,连同哥伦比亚北岸沿加勒比海的Puerto Hormiga一起是美洲出土最古陶器的地方,断代为3800-3300BC^[2]。目前,经炭14测定,厄瓜多尔沿岸Valdivia遗址出上年代最古老的陶片被断代约为3200BC^[3]。由于一些出土的陶片与日本绳文时代陶

器的纹饰相似,一些考古学家提出了一个有争议的理论,认为Valdivia古陶的款式极似由日本的航海者带来的,甚至是“日本制造”的^[4]。1981年3月到4月,Low美术馆(The Lowe Art Museum)曾举行过厄瓜多尔哥伦布之前时期陶瓷展览,精选了从形成期(3200-500BC)到印加时期(1460-1490)的许多收藏品,给参观者去探究这类陶瓷文物以难得的机会。从说明书中Dorothy D. Downs所写的导言里,我们系统和扼要地了解厄瓜多尔陶瓷考古的知识及其有关的陶瓷年表和陶瓷文化类型^[5]。使我们在科学技术上研究Valdivia古陶之前尽可能打下了必要的考古和历史方面的知识基础^[5]。由于厄瓜多尔古陶在美洲陶瓷史上所处的重要地位,从科学技术的角度去研究它们也许会得到某些有趣的结果。这正是作者们要研究它们的主要原因之一,其条件当然首先要搜集到有用的标本。

2 样品

作者之一(V. R. Palmeri)曾在厄瓜多尔搜集到若干古陶片。他选取了一些有代表性样品来进行本次的科学技术研究,这些样品如图1所示。

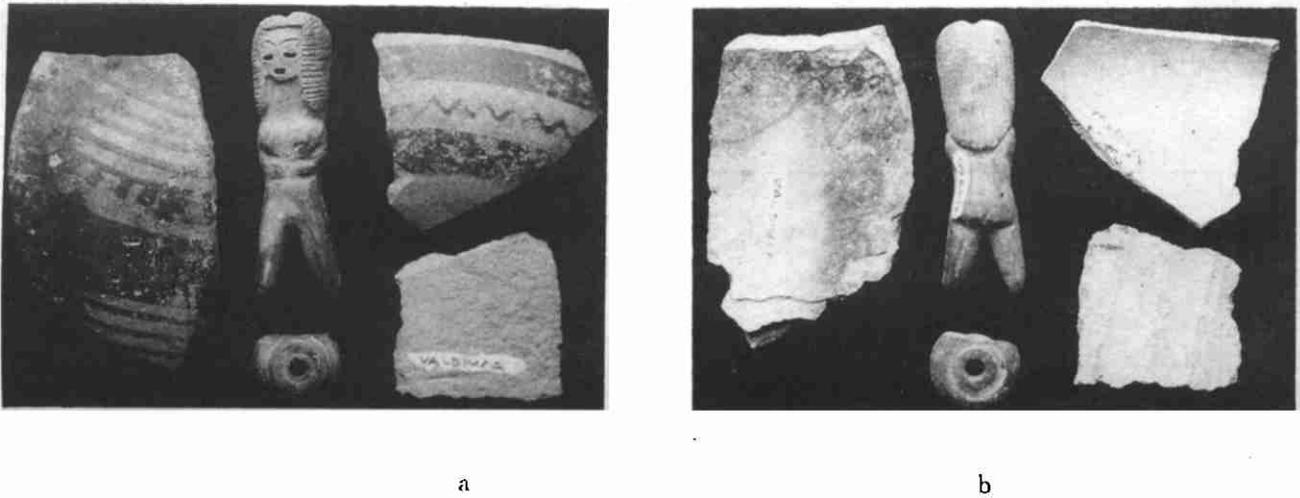


图1 厄瓜多尔 Valdivia 古陶样品
Fig. 1 Samples of Ecuadoran Valdivia Ancient Potteries

编号F是一个完整的女俑,身高71mm,精刻着整个身段和发型并且涂有棕色颜料的痕迹。与Low美术馆所收藏的Valdivia女俑对照,许多地方都相似,特别是脖子的捏制手法和发型。眼睛和嘴巴同样是用工

具刺出凹孔而成的。因此这一女俑样品应该属于形成期、Guayas沿岸的Valdivia文化类型(3200-500BC)。

编号1和编号2图(图1左和右上)是两块彩陶的碎片。表面呈棕黄而内部呈灰黑。器物外表面以化妆

土涂成棕色带紫色调(栗色)的弦纹,1号粗陶还涂有一条宽带。弦纹之间绘有一条方齿状环带。2号彩陶则有两条宽的弦纹,其间绘着折曲状的环带。此两者是容器的残片,似属 Chorrera 文化类型或属于地区性发展期(500BC - AD200)初叶。

编号3是一块土黄色的陶片,表面粗糙如涂过灰泥,但从断口看却无粗颗粒,并且带有一些不规则的孔穴。肉眼可以判定它是泥质陶,如图1右下所示。

编号4是一颗带小园孔的园形陶珠子,大小和形状很像中国的算盘珠。经仔细考虑,其实它是一颗珠状陶瓷纺轮。在厄瓜多尔文化的融合期(AD200 - 1500)这种陶瓷小纺轮曾经被大量制造。

上述5种样品出土于厄瓜多尔西部沿海地区。地点在 Valdivia 及其东北沿南纬1°、西部沿海曼塔向东经过波尔托维霍到克韦多一线,北至哈马的一圈地区。

编号为E的样品是一个直径约100mm的矮胖小壶,已缺嘴和手柄,为墓葬出土物。地点则在厄瓜多尔东部的森林地区。小壶外施半截红彩,壶身米色带红色调,从断口上可看出表面之色是氧化造成,内部依然是灰黑色的。

上述女俑、No1、2彩陶样品表面都经过加腊打磨。

3 实验方法

用常规方法测定了各样品的气孔率、吸水率等技术性能以衡量样品的质地。

制备两面抛光的显微镜薄片在POM下进行岩相学和古生物学的仔细观测,以便定性求得它们的矿物相或生物相组成。

以XRD测出各样品的谱线,对照峰值d,求出矿物组成,与POM的观察结果相印证。

以质子激发X荧光分析法(PIXE)测定各样品的氧化物主、次量和痕量元素的种类和浓度等全PIXE谱化学组成。这是一种无损,迅速,试样制作工作量极少可以测定大多数化学元素的先进方法。实验是在李政道(T. D. Lee)综合物理实验室的复旦大学加速器实验室中进行的,以9SDH2型串列加速器提供质子束,束斑直径为1.5mm。测试时样品处于高真空内。

用系统统计分析方法在微机上进行所有样品的统计分析,求取它们的聚类谱系图,最小支撑树图以及因子载荷图,以比较各样品之间化学组成的近似程度。

用传统的方法计算出样品的胎式,进行绘图比较。

4 结果与讨论

PIXE法测得的主、次量化学组成列于表1,痕量元素组成列于表2,PIXE谱线举例如图2a, b。

各样品的技术性能列于表3。它们的气孔率和吸水率数值颇大说明都未及烧结。手感强度较好是由于玻璃基质有一定含量,与结构观察结果对照其烧成温度应在1000℃以下。

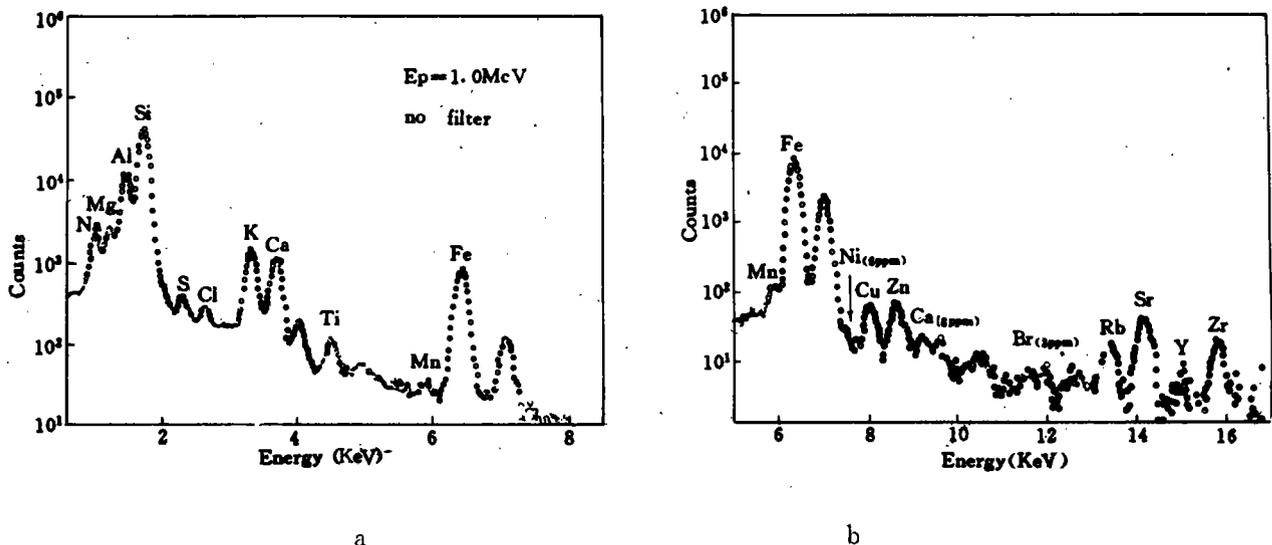


图2 PIXE谱线
Fig.2 PIXE Spectra

表1 PIXE法测得的厄瓜多尔古陶的主、微量化学组成

Table 1 Chemical Compositions of Ecuador Ancient Potteries Determined by PIXE

No.	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	SUM	S	CL	
1	2.66	1.66	2.70	0.21	0.04	18.63	2.50		70.95	0.47	0.10	99.92	0.0473	0.0548	wt%
	2.21	1.23	1.92	0.13	0.03	9.88	1.75		33.37	0.28	0.04				E%
	1.89	1.79	3.22	0.34	0.03	12.23	1.05		79.01	0.39	0.05				mol%
	0.2268	0.1349	0.2422	0.0262	0.0020	0.9209	0.0791		5.9481	0.0297	0.0035	0.6321	1	5.9813	B.F.
2	2.13	1.41	2.61	0.36		20.29	2.90		69.50	0.56	0.21	99.97	0.0000	0.0405	wt%
	1.77	1.04	1.85	0.22		10.76	2.03		32.67	0.34	0.09				E%
	1.52	1.53	3.13	0.60		13.42	1.23		78.00	0.47	0.10				mol%
	0.1040	0.1045	0.2140	0.0410		0.9162	0.0838		5.3267	0.0322	0.0069	0.4635	1	5.3652	B.F.
3	2.53	1.82	2.73	0.90		17.77	4.15		69.25	0.69	0.06	99.90	0.0249	0.0785	wt%
	2.10	1.35	1.94	0.54		9.43	2.91		32.58	0.41	0.03				E%
	1.80	1.97	3.27	1.50		11.70	1.74		77.41	0.58	0.03				mol%
	0.1342	0.1466	0.2429	0.1112		0.8703	0.1297		5.7566	0.0429	0.0020	0.6349	1	5.8015	B.F.
4	2.28	1.56	5.00	0.86		18.62	4.01	0.04	66.69	0.71	0.17	99.94	0.0369	0.0246	wt%
	1.32	1.15	3.55	0.52		9.87	2.81	0.03	31.36	0.43	0.07				E%
	1.62	1.69	5.99	1.43		12.27	1.69	0.02	74.61	0.60	0.08				mol%
	0.1162	0.1210	0.4284	0.1023		0.8780	0.1206	0.0014	5.3367	0.0043	0.0058	0.7679	1	5.3468	B.F.
E	1.59	0.65	4.50	0.92	0.11	19.05	7.25	0.05	63.94	1.28	0.64	99.98	0.0080	0.0243	wt%
	1.32	0.48	3.20	0.55	0.08	10.10	5.08	0.03	30.06	0.77	0.28				E%
	1.17	0.72	5.53	1.57	0.11	12.89	3.13	0.02	73.44	1.10	0.31				mol%
	0.0727	0.0451	0.3448	0.0980	0.0069	0.8035	0.1952	0.0013	4.5778	0.0688	0.0193	0.5675	1	4.6659	B.F.
F	3.22	5.34	5.67	0.93		14.93	10.64		58.07	0.51	0.24	99.55	0.1745	0.1153	wt%
	2.68	3.97	4.05	0.56		7.95	7.48		27.42	0.31	0.11				E%
	2.38	6.01	7.06	1.61		10.22	4.65		67.50	0.44	0.12				mol%
	0.1603	0.4042	0.4748	0.1079		0.6874	0.3126		4.5383	0.0299	0.0079	1.1472	1	4.5761	B.F.

表2 PIXE法测得厄瓜多尔古陶的痕量元素含量(ppm)

Table 2 The Trace Element Contents of Ecuador Ancient Potteries Determined by PIXE

No	Cr	Ni	Cu	Zn	Ga	Pb	Br	Rb	Sr	Y	Zr
1	0.0	5.0	37.0	45.0	6.0	28.0	3.0	34.0	125.0	11.0	40.0
2	0.0	10.0	19.0	38.0	6.0	0.0	0.0	38.0	129.0	5.0	53.0
3	0.0	20.0	35.0	59.0	7.0	24.0	14.0	32.0	135.0	0.0	66.0
4	354.0	34.0	55.0	57.0	3.0	0.0	7.0	34.0	205.0	9.0	40.0
E	55.0	20.0	62.0	143.0	0.0	112.0	0.0	35.0	410.0	2.0	111.0
F	0.0	30.0	136.0	186.0	0.0	251.0	0.0	139.0	516.0	53.0	222.0

表3 厄瓜多尔古陶的技术性能

Table 3 The Technical Properties of Ecuador Ancient Potteries

No	气孔率 (%)	体积密度 (g/cm ³)	假密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)
1	30.0	1.618	2.313	18.6
2	27.7	1.651	2.284	16.2
3	34.1	1.673	2.540	20.4
4	22.5	1.684	2.168	13.3
E	33.7	1.750	2.630	19.3
F	31.9	1.747	2.566	18.3

表4 XRD测得的主要矿物相

Table 4 The Main Mineral Phases Determined by XRD

No	白云母	绢云母	V. ash	石英	长石	铁氧
彩陶 1	++	有黑, 金云母峰	++	+	斜长石	Fe_3O_4
彩陶 2	+	+	++	+	钙长石峰	
泥质陶 3	++	有黑云母峰	+	+	钙长石	
纺珠 4	++	+	+	+	钙长石	
彩陶小碗 E	+	有水黑云母峰	+?	+	钙长石	
女俑 F	++	+	+	+	钙长石 有微斜长石峰	

XRD测得的主要矿物总结于表4, 曲线中出现的隆起为非晶形相存在的证据, 结合岩相学的分析, 该相中主要含有类矿物相的火山灰。

除了女俑进行无损的 PIXE 和 XRD 实验之外, 各样品在偏光显微镜下(POM)仔细观察之后, 知道了其中的主要矿物组成和结构, 再对照 XRD, 结果彼此一致。

这些样品大都以细小白云母为主和少量绢云母以及玻璃为其基质(典型的如样品1和2), 中颗粒有长石类矿物, 在正交偏光镜下多呈现典型的黑白条纹状双晶结构(图3a)。钙长石则除双晶结构之外, 还呈现出某些钙长石所具有的环带结构(例如样品E), 由此可在镜下一眼看出。石英的存在显而易见, 但为数不一定很多。只有样品E含大的石英颗粒, 并有胶结石英, 大的有环带结构的钙长石。比基质中大得多的颗粒, 在镜下可以分辨的有带多色性的黑云母(样品1, 2)与没有多色性的白云母。偶然可以看到角闪石和金红石的个别颗粒(样品1, 2, 3, E)。此外, 样品中多少还含有少数由亚微米微晶构成的氧化铁胶团。它们的分布一般都不均匀, 只有样品2中有许多胶质氧化铁混合分布于基质之中。氧化铁胶团在镜下呈灰褐或呈暗红则说明了样品所处的气氛为还原或氧化。

几乎所有的样品都含有火山灰。女俑样品虽然没有磨制显微镜试片, 但用实体显微镜观察表面也可知其中含有一些火山灰颗粒。所有样品中的这种颗粒都带有流纹, 含有小泡或者带有微晶(例如样品1)和长石球晶。2号样品中的火山灰含有较多的透明清静如玻璃的颗粒, 类似黑耀岩碎屑, 应属流纹岩成分中的黑耀岩。火山灰颗粒的含量以2号样品最多, 其次为1号。本来可以认为这种颗粒在制陶时是有意作为掺和料加入的, 由于厄瓜多尔中部, 安第斯高原的火山群的存在, 在长期的地质过程中, 大多数地方都可能沉积了一定厚度的火山灰, 所以很有可能从地表取土为制陶原料时就会多少混有一些火山灰颗粒而并非人为的

有意加入。由于我们手头非常缺乏考古学方面的资料和文献, 此点无法作出判断。

以云母和玻璃为基质, 以火山灰、长石和石英(后两者来自原料中)为大颗粒的陶器结构是这些样品的基本结构, 而以1, 2号彩陶样品为典型。

3号泥质陶除了具有上述的显微结构之外, 中颗粒一般较少, 陶质比较细腻, 以双面抛光的薄片置POM下仔细观察, 发现了一些微体化石碎片。寻找到若干完整的化石体就可以鉴定出它的属性。

在古陶瓷中发现生物微体化石是近年来的事。在我们的实验室中, 曾经在上海崧泽遗址古陶中发现来自原料中的硅藻化石和孢子囊^[6]。在福建坛石山新石器时代晚期的古陶中发现了园筛藻和直轮藻化石^[7]。这些地方都是沿太平洋西岸的遗址。在阿根廷靠近大西洋沿岸的米西奥内斯省出土的古陶中也发现硅藻类微体化石^[8]。最近在沿加勒比海岸的洪都拉斯罗地区出土的古陶中发现了骨架由方解石组成的有孔虫微体化石^[9]。前者为植物而后者为动物。

根据古生物学的知识从完整化石的形态以及在正交偏光镜下的光学性质, 可知3号样品中的微体化石为放射虫, 如图3b, c, d所示。由于它的骨架是由蛋白石所组成, 故在正交偏光镜下呈全消光。这是在南美洲太平洋东岸古陶中发现的动物化石。

放射虫属海洋浮游的原生动物, 呈放射状, 直径一般为0.2—0.3mm。体中央有一球形、梨形或园盘形的中心囊, 其表里各裹有一层薄膜, 把细胞质分为囊内和囊外两部分。两者中的细胞质通过中心囊表面的许多小孔相互沟通, 囊内含一个或多个细胞核和核仁以及一些液泡。囊外含有许多脂肪小滴和气泡, 最外部则伸出许多丝状、针状或分叉状的伪足。

根据中心囊的构造, 骨骼成份及形态特征, 放射虫可分为几类: 例如, 中心囊壁布满小孔, 为多孔放射虫, 中心囊壁厚, 成分为硅质则有泡沫放射虫或罩笼放射虫等皆生存于寒武纪到现代, 而有一类数目甚少的放



图 3a Fig. 3a

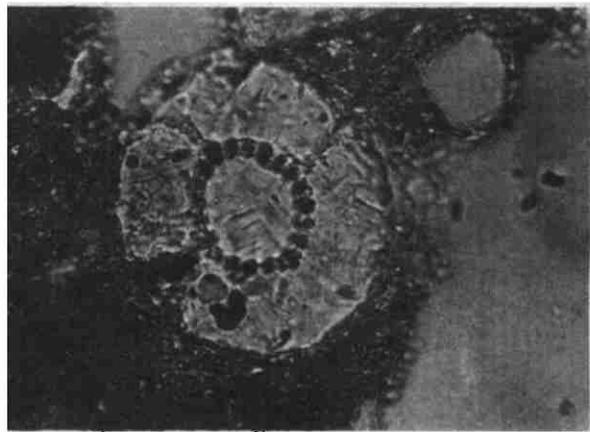


图 3b Fig. 3b

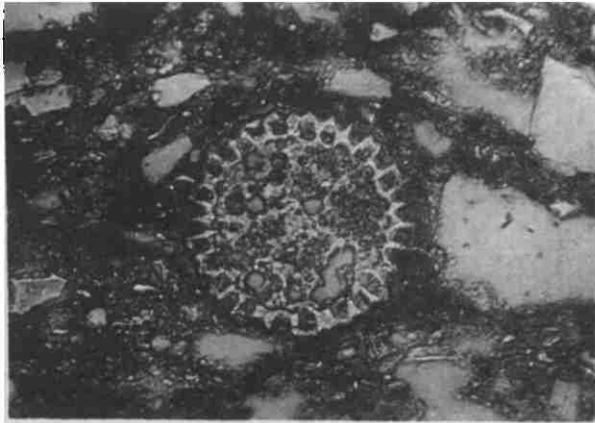


图 3c Fig. 3c

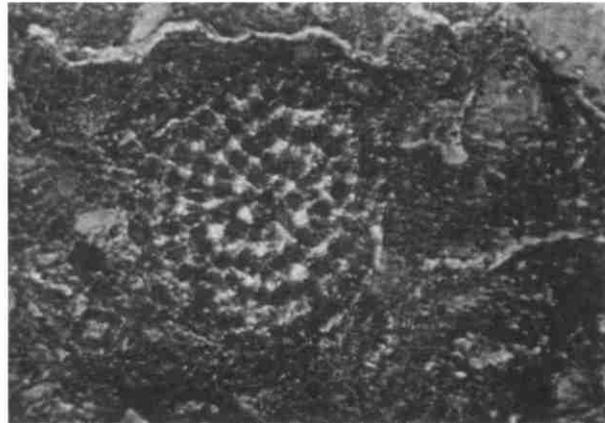


图 3d Fig. 3d

图 3 a—碱性长石双晶；b、c、d—放射虫化石
Fig. 3 a - Alkali - feldspar Bicrystal; b, c, d - Radiolaria Fossils

射虫化石，形态如多粒大麦以无芒的一端对接成放射状的一簇，“麦芒”朝外，骨骼成分为硫酸锶（天青石），称为棘刺放射虫。由于一方面其数量甚少，另一方面其形态不容易保持完整，故在古陶瓷中更难发现。但从微量元素中注意 Sr, S 的含量可能会找到其踪迹。

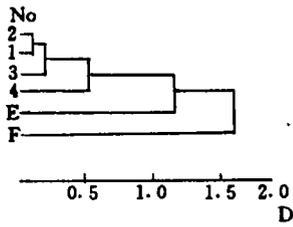
图 3b 是一只较完整的放射虫化石，直径 ~ 160 μm ，它只缺失了难以保存的伪足。图 3c 则只剩下一个中心囊。图 3d 则可能属泡沫放射虫或罩笼放射虫化石。

放射虫死亡后，由于硅质的壳体下沉，又不易被溶

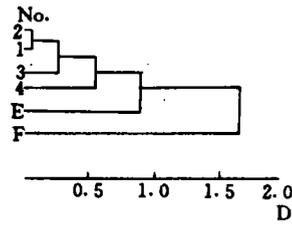
解，在海底堆积成放射虫软泥，因此，制造 3 号样品的原料显然含有这种软泥成分，故其产地当离海岸不远。

放射虫生活在温暖的海洋，自海面到 4000 余米的深处。太平洋的放射虫分布在南北纬 20°以内，当然由于漂浮也可以到达较远的地方，但数量会逐渐稀少。因而放射虫的发现，结合全谱化学分析数据，对于古陶的断源应该会有所启迪。

按表 1 的化学组成，计算各样品的胎式，按常规方法绘出胎式图，如图 4 所示。由此大致看出彼此之间的差异，女俑的主、次量化学组成显然与众不同。



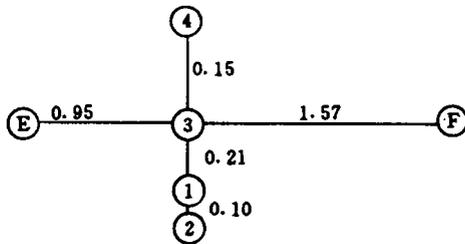
a



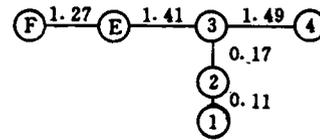
b

图 5a、b 聚类分析谱线图

Fig. 5a, b Dendrogram of Cluster Analysis



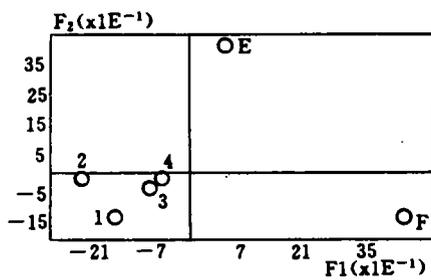
c



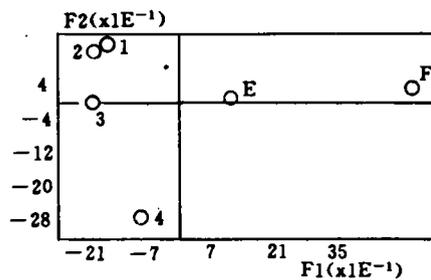
d

图 5c、d 最小支撑树图

Fig. 5c, d Minimum Spanning Tree



5c



5f

图 5e、f 因子载荷图

Fig. 5 e, f Factor Loadings' Diagram

图 5 系统统计分析图

Fig. 5 The Systematic Statistical Analysis

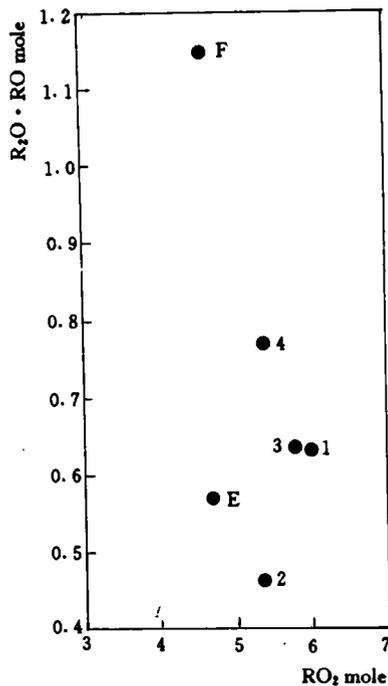


图4 胎式图

Fig.4 The Body Formula Chart

但是根据 PIXE 谱化学分析数据(表 1 和表 2)计算出的聚类分析谱系图、最小支撑树图和因子载荷图如图 5a - f, 就可以明显地看出各样品彼此接近的程度。1、2 号两个彩陶样品特别接近, 然后是它们与 3 和 4 距离依次渐远, 成为 1、2 或 2、1 与 3 号在一定距离成一组, 或距离拉大导致 1、2、3、4 样品成一组, 样品 E 和 F 显然处于各自一方。因此这些样品按化学组成的接近程度可以分为三组, 即女俑、E 号小彩陶壶以及彩陶、泥质陶和陶纺轮合为一组, 这种分类与样品的出处和制造年代是一致的。

5 结 论

(1)厄瓜多尔 Valdivia 地区的古陶具有以云母加

玻璃为基质, 以长石, 石英为中颗粒的结构, 个别的中粒矿物相有黑云母、白云母、角闪石和金红石。

(2)几乎所有的样品都多少含有一些火山灰颗粒, 以两个彩陶样品含量最多。火山灰的种类有些不同, 例如 2 号彩陶中的部分火山灰属于流纹岩成分的黑耀石。

(3)无损测定了 Valdivia 女俑全 PIXE 谱的化学组成, 根据各样品的主量、次量和痕量化学组成计算出的谱系图, 最小支撑树图和因子载荷图, 可以看到各样品的接近程度。样品据此可以分为三组, 即女俑、E 号小壶以及其余共成一组。此三组的分类与样品的产地和年代相一致。

(4)在 Valdivia 的泥质陶中发现了放射虫微体化石。说明该陶片的制作地点在于或近于太平洋沿岸。放射虫的发现, 与陶片的 PIXE 分析所得的化学组成一起, 有助于陶片的断源研究。

参考文献

- 葛鼎新. 赤道之国—厄瓜多尔《世界地理知识》(美洲和大洋洲部分)中央人民广播电台国际部编. 北京: 外语教育与天空出版社, (1983): 171 - 175
- G. M. Grosvenor. Archaeology of South America (National Geographic Magazine)(1982)(3)
- R. J. Charleston(ed). World Ceramics 327 Crescent Books, NY 1990
- Richard E. W. Adams. Prehistoric Mesoamerica chapter 2. 11. University of Oklahoma Press, Norman and London 1991
- Lowe Art Museum: Pre - Columbian Ceramics From Ecuador. 3 - 7. University of Miami Printing. 1981
- 陈显求, 陈士萍, 罗宏杰, 李家治. 崧泽遗址古陶的化学组成, 微量元素和显微结构. (ISAC'92 古陶瓷科学技术国际讨论会论文集 A2, 18 - 28(1992))
- 罗宏杰. 博士学位论文(导师李家治), 中国科学院上海硅酸盐研究所, 1991
- V. R. Palmeri, 陈显求, 陈士萍, 方凌, 李家治. 拉丁美洲古陶瓷的研究(ISAC'92 古陶瓷科学技术国际讨论会论文集)1992. A8, 60 - 71
- 陈显求, 陈士萍, 李家治, V. R. Palmeri. 前哥伦布时期中美洲古陶的研究(ISAC'95 古陶瓷科学技术国际讨论会论文集)(1995)