考古人類學刊・第 77 期・頁 1-22・2012

鈣質砂摻和料和鹽的使用對陶器燒製的影響

王 冠 文[*]、王 宇 祥[**]、邱 斯 嘉[***]

摘　要

由於鈣質砂在高溫分解的特質，這種摻和料的使用及發展，一直是考古學家感興趣的議題之一。此研究主要希望了解鈣質砂作為摻和料在不同燒製溫度下的變化，以及加入鹽水後所產生的不同。實驗發現，當超過 800℃的燒製溫度範圍後，由於碳酸鈣分解成石灰及二氧化碳的作用，產生的石灰遇水生成氫氧化鈣時，劇烈的體積膨脹會造成試片的毀壞，無論鈣質砂摻和數量多寡，都會造成一定程度的損毀，使得高溫的試片在燒製上較為困難，然而鹽的使用卻能有效抑制鈣質摻和料分解的效應。

關鍵字：鈣質砂摻和料、夾貝陶、鹽、掃瞄電子顯微鏡

[*] 英國 University of Sheffield 考古學系博士生。
[**] 中央研究院地球科學研究所研究助理。
[***] 中央研究院人文社會科學研究中心考古學研究專題中心副研究員。

臺灣大學學術期刊資料庫

Journal of Archaeology and Anthropology • 77:1-22 • 2012

The Behaviour of Calcareous Temper and Salt on Pottery Firing

Kuan-wen Wang[*], Yu-shiang Wang[**], Scarlett Chiu[***]

ABSTRACT

Due to the decomposition of calcareous sand at higher temperatures, the use and development of this kind of temper has long been an interesting issue in the study of pottery production. This study looks at the reaction between calcareous temper and pottery paste at different temperatures, and the associated influence of salt in the firing process. It is found that the decomposition of calcite occurs when the firing temperature exceeds 800℃. The subsequent products, calcium hydroxide and carbon dioxide, lead to expansion and bloating in the paste, and therefore the breaking of the pottery vessel. Thus adding calcareous temper makes it difficult to fire pottery at higher temperatures. However, such a situation can be controlled by adding appropriate amounts of salt to the clay paste.

Keywords: calcareous temper, salt, Scanning Electron Microscope, pottery

[*] PhD student, Department of Archaeology, University of Sheffield, UK
[**] Research Assistant, Institute of Earth Science, Academia Sinica
[***] Associate Research Fellow, Center for Archaeological Studies, Research Center for Humanities and Social Sciences, Academia Sinica

臺灣大學學術期刊資料庫

研究背景[1]

陶器中鈣質摻和料的出現可能是陶土本身夾帶了鈣質砂或貝殼，也可能是製陶者為了對陶土進行改質而刻意摻入。但是陶匠為何要選用鈣質摻和料來製作陶器？使用鈣質摻和料的陶器在其功能上與使用其他種類摻和料的陶器又有什麼不同？在選擇這樣的摻和料來製作陶器時，陶匠需要面對那些技術層面上的難題？他們會如何克服這些問題？使用這類特殊性質的摻和料與當時的地理生態環境之間的關係為何？在在都是考古學家感興趣的議題。

貝殼及珊瑚皆為鈣質砂常見的內容物，常見的結構有霰石（aragonite）及方解石（calcite）兩類，兩者的化學成份皆為碳酸鈣（$CaCO_3$），當加溫至 200～400℃時，霰石便轉變為方解石，若再持續加溫至 700～900℃，方解石便開始分解成石灰（CaO）及二氧化碳（CO_2），當石灰與水接觸，便會生成體積較大的氫氧化鈣（$Ca(OH)_2$），體積膨脹率約為 24%（Feathers 1989；Rice 1987：98）。一般認為，在低溫燒製時（低於 600～700℃），貝殼、石灰石等鈣質摻和料與陶土的膨脹係數接近，因此在燒製過程中，便不易因差異過大的熱脹冷縮而導致陶器破裂（Rice 1987：229；Tite, et al. 2001）；若是在較高溫的碳酸鈣分解範圍，鈣質摻和料在燒製上便開始產生問題，進入碳酸碳分解範圍後，分解生成的二氧化碳於坯體中逸出時，容易產生膨脹（bloating）的現象，而碳酸鈣分解生成的石灰若再與空氣中的水氣作用，則會產生體積較大的氫氧化鈣，因此當陶器燒製溫度達到 700～900℃時，便容易產生「石灰崩裂」（lime spalling）而破裂損毀（Feathers 1989；Rye 1976）；但是若燒製溫度進入陶土開始玻璃化的溫度範圍（視陶土種類而定，一般在 850～950℃以上（Maniatis and Tite 1981），陶土熔融的現象可能與碳酸鈣反應，生成其他的礦物相，從而抑制了因碳酸鈣分解而衍生的石灰崩裂現象（Cultrone, et al. 2001；Feathers 2006；Trindade, et al. 2009）。

鈣質摻和料在高溫燒製的潛在問題以及製陶者可能的解決方式，因此成為考古學家研究的重點之一。部分學者認為在美國密西西比文化的製陶工藝中，會加入鹽以提高陶器燒製的成功率（Klemptner and Johnson 1986；Stimmell, et al. 1982）；相關的民族誌研究也發現，在巴布亞新幾內亞的製陶者，傾向於使用海水製陶，以避免陶器毀壞（Rye 1976），而美索不達米亞、巴基斯坦及猶加敦半島一帶的製陶者，在使用鈣質摻和料時，則習慣使用帶有「鹹味」的土或是直接加入鹽（Arnold 1971；Matson 1971；Rye 1976），這些現象可能是利用鹽（NaCl）與鈣質摻和料中的鈣成份的反應，進而抑制碳酸鈣分解造成的石灰崩裂（Klemptner and Johnson 1986）。除此之外，Laird 與 Worcester（1956）

臺灣大學學術期刊資料庫

發現還原氣氛有助於降低石灰崩裂的機率，O'Brien 等人（1994）也提出類似的看法，認為若在還原氣氛下燒製，貝殼顆粒較細的夾貝陶不易破裂，且質地也較為堅硬。預燒也是可能的方法之一，當鈣質摻和料受熱至 200～400℃後，可能由霰石轉變為較易搗碎的方解石，製陶者得以選擇摻入較小尺寸的碎屑，若再加熱鈣質砂至 700～900℃，使之先轉變成石灰及二氧化碳，再摻入陶土中，可能降低因為二氧化碳逸出而產生膨脹（bloating）的機率（Steponaitis 1984），但是在這種情形下，粉末狀的結構作為摻和料的特性也可能相對降低甚至消失。

然而，即使過去許多研究都希望了解摻入鈣質摻和料的陶器成功在高溫下燒製的原因，影響陶器燒製的因素很多，諸如原料選擇、溫度、升溫速率、氣氛控制等，都可能產生不同的結果，這些因素又可能與陶器功用、製陶文化傳統等相互牽連，而產生了許多演繹的可能性。例如北美密西西比一帶的陶匠在約 1000 A.D.前後不約而同地由夾砂陶改換為製作夾貝陶，便引起考古學家的廣泛討論，認為其中一項原因可能是夾貝陶的強度、韌度皆優於夾砂陶，因此坯體阻擋裂縫的能力較高，同時也有較高的抗熱震性，適合作為炊煮的器具（Feathers 1989；Hoard, et al. 1995；O'Brien, et al. 1994；Steponaitis 1984）。巴基斯坦及猶加敦半島的民族誌研究也發現製陶者在製作炊煮器具時，習慣摻入貝殼（Arnold 1971；Rye 1976），學者認為，這可能是因為低溫燒製的夾貝陶中貝殼與陶土的熱膨脹率相近，因此較能承受多次且持久的加熱過程（Rye 1976），這些結果使得部分學者將夾貝陶與炊煮用具做出比較緊密的連結，但是將夾貝陶作為炊煮器具並不是舉世皆然的趨勢，例如英國有些史前陶器並無特別將夾貝陶用於炊煮的現象（Woods 1986），而在南太平洋史前 Lapita 文化中，Lapita 文化初期帶有梳點壓印紋的陶器絕大多數以夾貝陶為主，只摻雜少量素面夾砂陶（Chiu 2003：165；Dickinson 2006：10；Green and Anson 1991；Kirch 1997：148），部分出土於索羅門聖塔克魯茲群島 Lapita 陶器甚至在口緣處選擇不摻入貝殼摻和料（Clough 1992：188）。在密克羅尼西亞的部分遺址出土的陶器也有類似以夾砂陶取代夾貝陶的現象（Leach, et al. 2008：436）。此外，也有學者認為鈣質摻和料的使用是基於陶器製作的考量，指出在摻入少量鈣質摻和料後，摻和料中鈣離子的釋出可能增強陶土的可塑性，使得陶器在製作上較為容易，並且有更多的器型變化（Feathers 2006），這些現象及論點除了可能與當地的環境及資源取得相關之外，製陶工藝的發展也扮演著重要的角色；在較難取得優質黏土的地區，這樣的拌料技術可能是陶匠得以克服例如燃料或是陶土性質等環境方面的限制（Feathers 2006:122-5）而能夠繼續製作陶器的重要因素。

臺灣大學學術期刊資料庫

因此，我們希望透過這項研究了解在氧化氣氛之下，鈣質摻和料在方解石分解溫度前後會產生什麼改變？而這些改變是否劇烈到陶器完全無法成形？抑或是在反應不甚完全或摻入鹽、預燒摻和料的情形下，高溫燒製的夾貝陶仍有燒製成功的可能？然而，必須先提出的是，考慮到考古出土陶片因為區域及文化等因素的差異，可能使得性質略有差別，加上目前針對鈣質砂摻和料的顯微結構研究甚少，因此這項研究主要目的並不在於與任何考古文化之陶片做直接比對，而是著重於鈣質摻和料在燒製過程前後現象的觀察，以及現象產生機制的探討，期望藉此對鈣質砂摻和料的使用及陶器的燒製有更進一步的認識，並貢獻於考古學之研究。

研究方法

此研究主要經由微結構及化學分析探討影響鈣質砂摻和料燒製的機制，實驗材料主要分為三大部分：

（1）鈣質摻和料未預燒，未摻入鹽水之試片組。
（2）鈣質摻和料未預燒，摻入鹽水之試片組。
（3）鈣質摻和料預燒，未摻入鹽水之試片組。

研究中的鈣質砂取自市售的水族用底砂，包含了貝殼及珊瑚，由 X 光繞射分析得知同時存在霰石及方解石兩種結構，為了控制摻和料的尺寸，先將鈣質砂以粉碎機磨碎且過篩後（ASTM 標準分析篩，篩號 30，孔徑 0.59mm），以 5%、10%、15%、20%、30%的重量百分比例摻入陶土中（玉禮實業股份有限公司 Y-203 號土，俗稱苗栗土，陶土組成主要為石英、鉀長石、伊萊石、綠泥石），需要預燒的鈣質砂，則先將之燒製至 900℃後，再摻入陶土中。之後將未摻入鹽水的試片放置於室溫下乾燥 3 天以上，再放入烘箱中以 60℃烘燒 6 小時，接著在高溫爐（Nabertherm LH 15/12 及華富精密儀器 JH-3 高溫爐）[2] 以每小時 200℃之速率，分別燒製至 500℃、600℃、700℃、800℃、900℃及 1000℃，在最高溫持溫 2 小時後再自然降溫。此外，為了了解鹽的影響，也分別製作了摻入鹽水（濃度 3wt%）[3] 的試片，必須提到的是，鹽水試片的實驗主要希望比較試片在石灰崩裂溫度前、後的差別，考慮到非鹽水試片的實驗已確認試片約於 700～800℃後產生劇烈反應（請見研究結果之說明），因此鹽水試片僅取 600℃及 900℃進行實驗，並以同樣的條件燒製而成。

實驗分析則以配備有能量散射光譜儀（Energy Dispersive Spectroscopy, EDS）之掃

臺灣大學學術期刊資料庫

瞄電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）、X 光繞射儀（X-ray Diffraction, XRD）、熱分析等來了解鈣質砂和陶土之間的礦物相轉變以及可能發生的化學反應。SEM 可用於了解不同燒製溫度試片的微結構差異，再搭配 EDS 針對區域成分進行半定量化學分析，可以了解試片微結構的變化及可能產生的化學或礦物相反應，此實驗為了確保摻和料與坯體產生作用，SEM-EDS（型號：JSM-6360LV，並搭配 Oxford 能量散射光譜儀）試片取自表面處，再將之鑲埋至環氧樹脂中，研磨、拋光至 1μm，之後針對鈣質砂、陶土及摻和料-陶土交界處進行區域成份及微結構分析，以了解是否有任何反應發生；每片試片在鍍碳後，於高真空下，以加速電壓 15kV，工作距離 10mm 之條件進行分析。X 光結晶繞射則用於判斷試片的礦物相，藉由不同溫度下的礦物相差異，可以了解反應發生的趨勢，實驗使用 Rigaku X 光繞射儀（D/max II c）進行分析，使用銅靶為 X 光源（Cu Kα, λ=0.154nm），並以每分鐘 2 度角之掃瞄速率，在操作電壓 35 kV、操作電流 15 mA 的條件下，分析 θ=3-60 度角之範圍。熱分析（型號：SDT-Q600 TA instrument）包含熱重分析（Thermogravimetric Analysis, TGA）及熱差分析（Differential Thermal Analysis, DTA），TGA 藉由受熱過程中的重量變化了解可能發生的物理或化學反應的溫度範圍，DTA 則藉由受熱過程中的吸、放熱反應了解可能發生的物理或化學反應的溫度範圍，實驗中的樣本處理先以瑪瑙乳缽研磨成粉末狀，取約 20mg 粉末置入氧化鋁坩堝內，在純氮氣的環境下，以升溫速率 10℃/min、流速 100ml/min 的條件進行，最大溫度不超過 1100℃，將天秤歸零後，以固定的升溫速率和氣體流速加熱至所需達到的溫度。

結　果

實驗中發現，若將預燒超過 900℃的鈣質摻和料（已分解成石灰）加入陶土中，陶土完全無法成形，主要是因為石灰非常容易與水反應，在摻入過程迅速吸收陶土中的水分，破壞了陶土的結構，使得陶土失去可塑性，無法製成陶製品，因此，下列皆為使用未預燒的鈣質砂進行實驗的結果。

在試片燒製完成後，若由初步的肉眼觀察來判斷，可以推測在未摻入鹽水的試片中，摻和料約於 700℃時便已些微分解，因此，在 700℃時，鈣質砂含量多的試片表面因為分解造成試片粉碎的情形較明顯（表 1），當燒製溫度超過 800℃後，隨著鈣質砂含量的增加，試片粉碎的狀況愈趨嚴重，摻入 30%摻和料的試片皆粉碎無法成形，900℃以上燒製的試片中，只要摻入 15%以上的鈣質砂，便無法燒製成功，摻和料含量少的試片燒製完成後亦可在試片表面觀察到程度不一的粉碎及裂縫，且試片隨著時間逐漸碎裂

臺灣大學學術期刊資料庫

無法成形（圖 1），這些現象即是所謂的「石灰崩裂」（Rice 1987：98），是由於試片表面處鈣質摻和料分解生成的石灰與空氣中的水氣產生反應所致。若將冷卻的試片放入夾鍊袋中，降低與空氣接觸的機會，試片產生崩解的速度便會減緩；若直接以水流沖刷這些高溫高比例的試片數分鐘，已分解的碳酸鈣迅速與水作用，產生生成 $Ca(OH)_2$ 的放熱反應，劇烈的體積膨脹效應導致試片在數小時內即崩解；有趣的是，若將試片長時間浸泡於大量的水中，因 $Ca(OH)_2$ 產生的體積膨脹效應反而被抑制，試片破裂的現象減緩許多（圖 2）。

在加入鹽水的試片中，由肉眼觀察也可看出，900℃下燒製的試片於大氣下放置數週後，試片仍維持良好的狀況，摻入 10%鈣質砂的試片表面沒有任何粉碎的現象，摻入 20%及 30%鈣質砂的試片，放置數天後，表面開始出現粉碎，但試片毀損的時間仍然比未摻鹽水的試片來得慢，顯見鹽水對於「石灰崩裂」有一定程度的抗衡作用。

表1　燒製完成試片之完整度

摻和比例 / 溫度（℃）		5%		10%		15%		20%		30%	
		剛燒製完	長期放置	剛燒製完	長期放置	剛燒製完	長期放置	剛燒製完	長期放置	剛燒製完	長期放置
未摻鹽水	500	−	○	−	○	−	○	−	○	−	○
	600	−	○	−	○	−	○	−	○	−	○
	700	−	○	−	○	−	○	−	○	+	△
	800	+	△	+	△	++	△	++	△	+++	╳
	900	+	△	+	△	++	╳	++	╳	++	╳
	1000	+	△	+	△	++	╳	++	╳	++	╳
摻入鹽水	600	n/a	n/a	−	○	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
	900	n/a	n/a	−	○	n/a	n/a	−	△	−	△

−：燒製後無粉碎現象；+：越多代表燒製完後，粉碎現象越嚴重；○：長時間放置後為完整狀態；△：燒製冷卻後置於室內或夾鍊袋中，經數星期至數月後仍然粉碎；X：燒製後數天內即完全粉碎。n/a: not available，未製作。

臺灣大學學術期刊資料庫

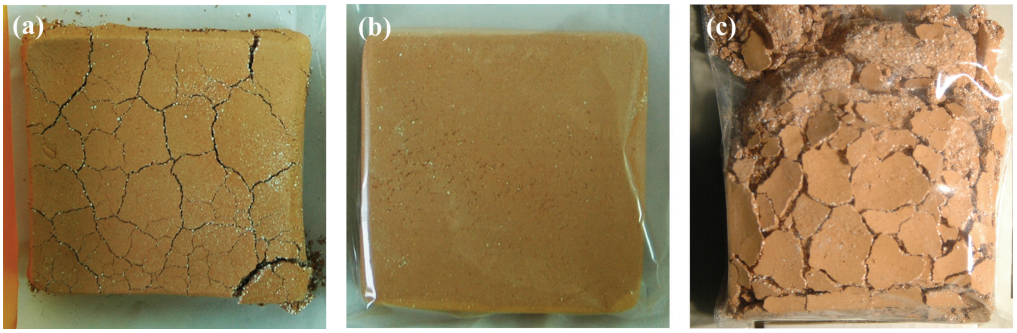


圖1　摻入高比例鈣質砂之高溫試片放置數天後之結果，（a）為直接與空氣接觸之試片，（b）為放入夾鍊袋之試片，其碎裂速率慢於圖（a）之試片。（c）則可見夾鍊袋中試片放置較長時間後，仍產生碎裂的現象。（試片尺寸：70*70*15mm）

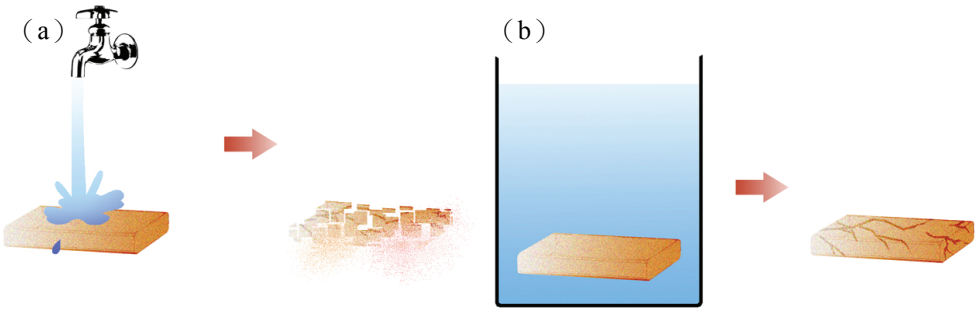


圖2　（a）將高溫燒製試片以大量水流沖刷，試片短時間內即粉碎。（b）將試片浸泡於大量的水中數天，試片僅表面產生碎裂現象。

這些現象產生的機制可以由熱分析、XRD 及 SEM-EDS[4] 分析中做進一步的了解。從表二的 XRD 分析結果可看出，在未摻鹽水的試片中，當試片經過 600℃燒製後，陶土本身的組成變化不大（Y-203 陶土組成主要為石英、鉀長石、伊萊石、綠泥石），當燒製溫度超過 700℃後已無綠泥石的存在，燒製溫度超過 900℃後，伊萊石的結構完全消失，到了 1000℃時，陶土組成除了石英和鉀長石外，幾乎看不見其他礦物結構出現。除此之外，從 500℃到 700℃都有方解石存在，800℃以後的試片皆偵測到氫氧鈣石，這是由於方解石受熱分解產生石灰和二氧化碳，而產生的石灰又會與空氣中的水氣反應所致（Maritan 2007）。而在摻入鹽水的試片中，在 600℃試片已可在 2θ=28.68 處發現微弱的氯化鈣繞射鋒（圖 3），證實氯化鈣的生成，但可能因結晶度較差或含量較少，無法產生明顯的繞射峰，在 900℃試片除了氯化鈣之外，同時也發現了方解石、氫氧鈣石與鈣長石，表示此試片的鈣質摻和料分解並不完全，且可能與坯體及鹽產生反應，導致鈣長石、

臺灣大學學術期刊資料庫

氯化鈣的產生，這些現象在後面的 SEM 分析結果中可再次得到驗證。在此次的 XRD 結果中（圖 3），並無發現鈣質陶土燒製後常見的鈣鋁黃長石（gehlenite）、透輝石（diopside）、赤鐵礦（hematite）等礦物 （Hajjaji and Kacim 2004；Cultrone, et al. 2001），這可能是因為實驗的原始陶土並非鈣質土，即使加入鈣質砂增加其鈣含量，考慮實驗條件的設計以及鈣質砂與非鈣質陶土的反應區域所限，兩者之間的反應可能尚不足以產生明顯的新礦物相，即使有新礦物相的產生，但結晶可能仍不完全，因此無法在 XRD 上看出結果。在 SEM-EDS 分析中特別針對摻和料周圍進行分析，也未能發現明顯的新礦物相結晶。

表2　礦物相演變趨勢表（X光繞射分析）

礦物相 / 溫度（℃）		石英	鉀長石	伊萊石	綠泥石	方解石	氫氧鈣石	鈣長石	氯化鈣
陶土	未燒製	○	○	○	○				
未摻鹽水	500	○	○	○	○	○			
	600	○	○	○	○	○			
	700	○	○	○		○			
	800	○	○	○			○		
	900	○	○	○			○		
	1000	○	○				○		
摻入鹽水	600	○	○	○	○	○			○
	900	○	○	○		○	○	○	○

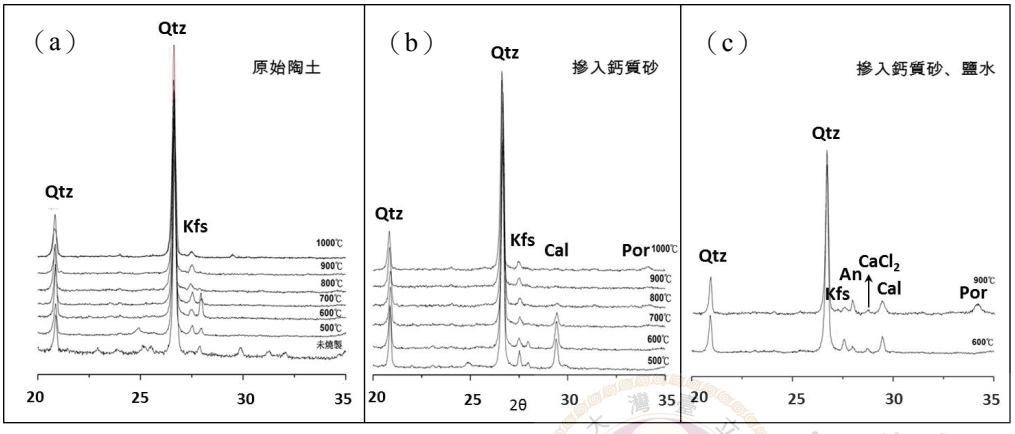


圖3　繞射峰趨勢圖。（a）：未摻入鈣質砂之原始陶土試片組；（b）：摻入鈣質砂之試片

臺灣大學學術期刊資料庫

組；（c）：摻入鈣質砂及鹽水之試片組。由圖（a）及圖（b）可看出，即使摻入鈣質砂，在900℃以上的試片中也看不到明顯的高溫相強繞射綠的出現；摻入鈣質砂的試片組，方解石的繞射綠於700℃後明顯減弱甚至消失（圖（b）），但摻入鹽水後，900℃的高溫下仍可清楚看到方解石繞射綠的存在（圖（c）），同時也顯現出鈣長石的生成；此外，在鹽水試片也可發現微弱的氯化鈣繞射綠。（Qtz：石英（Quratz）。Cal：方解石（Calcite）。Kfs：鉀長石（K-feldspar）。An：鈣長石（Anorthite）。Por：氫氧鈣石（Portlandite）。$CaCl_2$：氯化鈣。）

若由熱分析則可看出低溫、高溫試片再加熱後的差別（圖 4）。圖 4（a）可看出，試片燒製溫度未達到鈣質砂分解的溫度時，在分析實驗中可看到 TGA 曲線在 600～800℃之間有明顯重量變化，此為碳酸鈣分解為石灰及二氧化碳所造成的重量變化（O'Gorman and Walker 1973）；而圖 4（b）則可看出燒製溫度超過鈣質砂分解溫度的試片在 600～700℃之間也有重量變化，這可能是試片中殘留未分解完的碳酸鈣在重新加熱的過程產生分解所致。再比較摻入鹽水的試片，在熱分析結果的表現上，與沒摻入鹽水的試片並無顯著的不同。高、低溫試片的主要差別在於高溫試片中（圖 4（b））400℃附近 TGA 重量曲線的改變以及 DTA 曲線伴隨著的顯著吸熱反應，推測原因可能在於當試片經過較高溫度燒製時，鈣質摻和料分解產生的石灰與空氣中的水氣產生反應形成氫氧化鈣（Maritan 2007），在重新加熱的過程中產生脫水現象，而造成重量的減少，這個現象僅在高溫試片中發現，並且與 XRD 的結果相呼應（其結果亦顯示了燒製溫度高於700℃的試片中有氫氧鈣石的結構出現）。

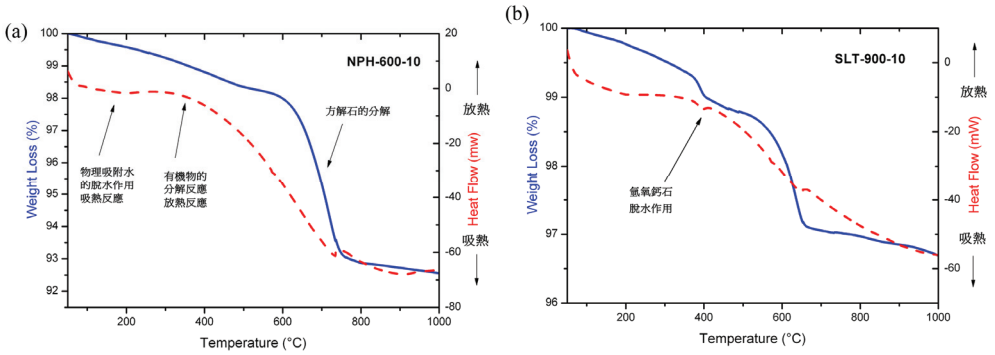


圖4　熱分析曲線圖。（a）600℃、未摻入鹽水試片之熱分析結果；（b）900℃、摻入鹽水試片之熱分析結果。摻入鹽水與否，對於熱分析結果並無明顯影響。（實線：TGA；虛線：DTA。TGA曲線可看出試片的重量變化；DTA曲線可看出吸放熱反應。）

臺灣大學學術期刊資料庫

經由 SEM-EDS 分析，可以發現高、低溫試片以及鹽水試片的顯著差異。在未摻入鹽水的試片中，700℃前已可以觀察到鈣質摻和料裂解的現象，但基本上摻和料仍維持完整的形狀，分解的現象在 800℃後變得明顯許多，且摻和料殘留的比例隨著溫度升高而越來越少（圖 6（a）～（c）），在 1000℃時幾乎僅剩摻和料形狀的孔洞。此外，在未摻入鹽水的試片中，700℃後便可以觀察到摻和料與陶土的交界處有小面積的白色作用區（圖 6（b）），鈣成份可達 35.7%（表 3），且作用區範圍隨著溫度升高而增加，由於陶土本身的鈣不到 1%，因此合理推測鈣來自於摻和料，EDS 分析結果也可看出，在分解溫度後，粉末狀的石灰加上較熔融的坯體狀態，使得鈣容易擴散至陶土，因此在 900℃及 1000℃試片中，靠近作用區的陶土含有較多的鈣（6.5～6.8%），然而即便如此，SEM 觀察以及 XRD 結果都未能發現新礦物相的產生。

鹽水試片則表現出明顯的差異，600℃的鹽水試片已可觀察到摻和料周圍有一明顯的作用區（圖 5（d）），與未摻鹽水的試片相比，此試片的摻和料形態比較熔融，但沒有明顯的分解現象，而在 900℃的鹽水試片中，鈣質砂與陶土的作用區增大許多（圖 5（e）），雖然可以觀察到摻和料局部分解的情形，但殘餘的比例比未摻鹽水的試片來得多。除此之外，由於鈉作為助熔劑的作用，降低陶土的熔點，使得鹽水試片坯體的熔融狀態及緻密程度比未摻鹽水試片來得明顯（圖 4（f）～（i）），這個現象也可能有助於試片中鈣質摻和料與坯體的交互作用，減低摻和料分解造成試片毀壞的機率。

針對鹽水試片作用區做進一步的成份分析（表 3），可以發現此區塊包含了一定比例的鈣（Ca）及氯（Cl）成份，在 600℃試片的作用區有平均 25.3%的鈣以及 1.8%的氯，900℃試片的作用區面積增大，鈣比例平均皆高於 40.4%且氯介於 2.8～6.8%之間，這可能是在加熱的過程中，來自於鹽的氯離子傾向於與鈣質摻和料中的鈣離子作用所致；隨著高溫時坯體熔融區域的擴大，作用區內的鈣、氯成份也隨之增加。由元素分佈圖可以進一步得知，在鈣質砂分解溫度前（圖 6），摻和料外圍的鈣逐漸擴散至陶土中，而陶土中的氯則明顯往摻和料集中，在分解溫度後（圖 6），由於鈣質砂分解產生的石灰粉末以及較熔融的坯體，使得鈣、氯較易擴散且相互作用，因此可以發現鈣及氯皆明顯集中於這一作用區，搭配 XRD 的結果，可以確認在鈣與氯的作用下導致了氯化鈣的產生。而在這個作用區也可以發現部分鎂成份偏高的區域，但卻沒有任何鈉的存在。

臺灣大學學術期刊資料庫

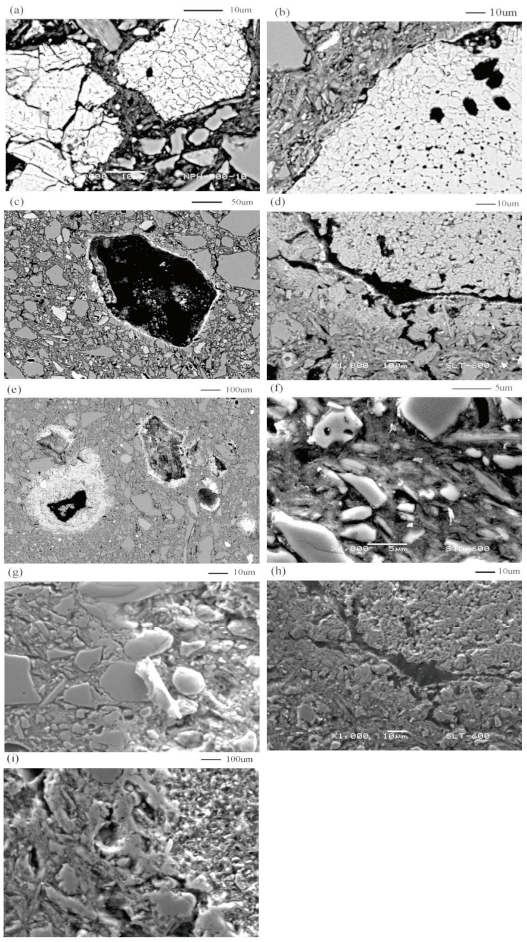


圖5　SEM影像圖。（a）500℃、未摻鹽水（x2000, BSE），摻和料已有些微裂解現象，但仍維持完整的狀態；（b）700℃、未摻鹽水（x1000, BSE），鈣質砂分解現象較500℃試片明顯，且摻和料周圍開始出現與陶土作用的反應區；（c）900℃、未摻鹽水（x350, BSE），摻和料幾乎完全分解，且在殘留孔洞周圍有一圈明顯的作用區；（d）600℃、摻鹽水（x1000, BSE），試片整體狀態比未摻鹽水的試片熔融許多，摻和料周圍也產生面積較大的反應區；（e）900℃、摻鹽水（x200, BSE），仍然可看到部分殘留的摻和料，且摻和料周圍與陶土的作用區十分明顯；（f）600℃、未摻鹽水（x4000, SEI），可發現坯體較為疏鬆；（g）900℃、未摻鹽水（x1000, SEI），坯體較600℃試片來得緻密；（h）600℃、摻鹽水（x1000, SEI），與（f）相比之下，坯體已可見熔融態；（i）900℃、摻鹽水（x2000, SEI），由於鹽的助熔效果，坯體熔融現象十分明顯。

臺灣大學學術期刊資料庫

表3　SEM-EDS成份分析表（wt%）

溫度(℃)		分析區域	次數	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	FeO	TiO_2	Cl	Total
未摻鹽水	500	陶土	2	64.1	35.0	nd	nd	nd	1.0	nd	nd	nd	100.0
	600	陶土	2	53.0	37.7	nd	nd	nd	3.1	6.2	nd	nd	100.0
	700	作用區	3	35.4	23.2	35.7	0.6	nd	1.3	1.2	0.4	nd	100.0
		陶土	3	53.7	35.6	1.2	0.7	0.9	2.5	5.3	1.3	nd	100.0
	800	作用區	2	37.1	29.5	27.1	1.1	nd	nd	3.7	nd	nd	100.0
		陶土	3	66.4	25.9	1.4	nd	0.6	3.3	1.3	1.1	nd	100.0
	900	作用區	3	33.3	24.9	38.7	0.5	nd	0.4	2.3	nd	nd	100.0
		陶土（近作用區）	2	56.0	29.1	6.5	nd	0.9	3.8	3.9	nd	nd	100.0
		陶土	2	57.0	32.2	0.6	0.8	nd	2.7	3.9	2.9	nd	100.0
	1000	作用區	5	33.9	25.1	38.5	0.3	nd	nd	1.9	0.4	nd	100.0
		陶土（作用區）	2	53.4	30.7	6.8	1.2	0.9	3.4	3.6	nd	nd	100.0
		陶土	3	56.1	33.3	0.9	0.9	0.4	2.7	5.6	nd	nd	100.0
摻入鹽水	600	摻和料-作用區交界	5	23.6	22.0	40.5	3.2	nd	nd	nd	nd	10.7	100.0
		作用區	6	44.3	27.8	25.3	nd	nd	0.8	nd	nd	1.8	100.0
		作用區-陶土交界	4	53.6	28.9	11.4	nd	1.8	4.3	nd	nd	nd	100.0
		陶土（近交界處）	6	56.8	34.1	nd	nd	4.6	4.4	nd	nd	nd	100.0
	900	作用區	7	19.7	17.9	58.9	nd	nd	nd	nd	nd	3.6	100.0
		作用區（近摻和料）*	5	33.5	0.5	66.1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	100.0
		作用區（近陶土）*	5	24.5	13.1	59.6	nd	nd	nd	nd	nd	2.8	100.0
		作用區-陶土交界 1	3	31.3	25.1	40.4	nd	nd	nd	nd	nd	3.2	100.0
		作用區-陶土交界 2*	4	16.1	25.9	44.2	1.2	nd	nd	5.8	nd	6.8	100.0
		陶土（近交界處）*	11	58.0	29.7	2.6	0.9	1.1	4.8	3.0	nd	nd	100.0
		陶土	4	71.9	25.5	nd	nd	nd	2.6	nd	nd	nd	100.0

*：以點分析進行。

nd：未偵測到。

臺灣大學學術期刊資料庫

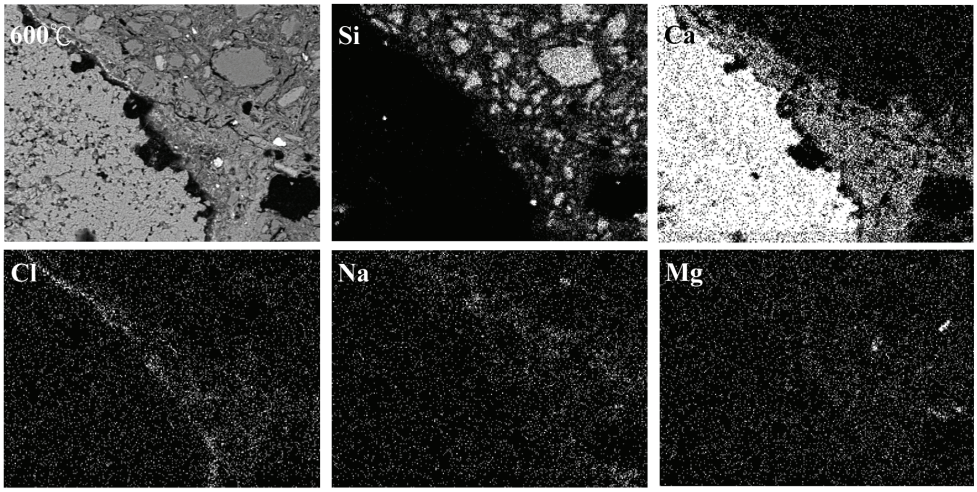


圖6　600℃、摻入鹽水試片之元素分佈圖。越亮的區域表示該元素成份比例越高。

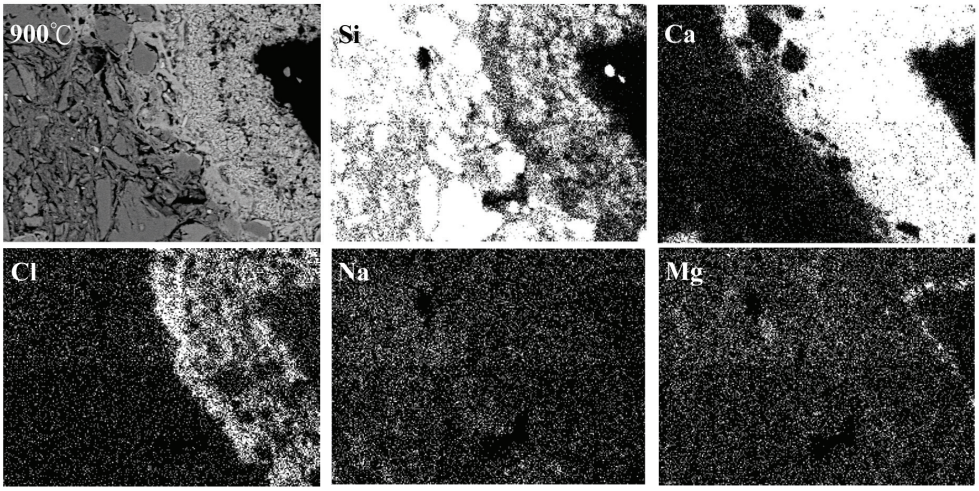


圖7　900℃、摻入鹽水試片之元素分佈圖。越亮的區域表示該元素成份比例越高。

討　論

經由這些結果，可以了解到，在 700℃以下燒製的試片，並無因石灰崩裂而毀壞的問題，而此實驗中 700-800℃為碳酸鈣開始分解的溫度範圍，一旦超過此燒製溫度，無論摻和料多寡，摻入鈣質摻和料的陶器可能因石灰崩裂的影響，隨著時間逐漸壞損。然

臺灣大學學術期刊資料庫

而，實驗卻也發現，將試片浸泡於大量的水中或使用鹽水可避免此現象的發生。前者原因可能是因為試片浸泡於水中時，石灰與水作用產生的一部分氫氧鈣石被水帶出，懸浮於水中（水溶液呈白色混濁狀），因此降低了試片表面氫氧鈣石固體體積膨脹破壞試片的機率，但是若以水沖刷試片，表面較內側的氫氧鈣石並不易被水帶走，仍然存在於試片中，因此體積膨脹的效應仍會破壞試片。使用鹽水的樣本部分，與 Klemptner 及 Johnson（1986）之前所獲成果不同的是，由實驗結果可以得知，使用鹽並不是完全抑制鈣質摻和料的分解，更可能的原因是鹽降低了坯體的熔點，使其在較低溫時即進入熔融態，此狀態有助於鈣質砂及其分解產生的石灰與陶土、鹽產生作用，鈣離子容易擴散至陶土中，加上鹽中的氯離子容易與鈣離子反應，因此形成一富含鈣、氯的作用區；在 600℃時，氯化鈉（NaCl）與碳酸鈣（$CaCO_3$）便已可見些微反應，當進入鈣質砂分解的溫度範圍後，此熔融態的作用區增大，同時產生 $CaCO_3+2NaCl \rightarrow Na_2CO_3+CaCl_2$ 的反應，降低了可供分解的 $CaCO_3$ 比例，由 $CaCO_3$-NaCl-Na_2CO_3 的三元相圖可以發現此部分的反應在 640℃時便可能發生（Heimann 1989），而在 $CaCl_2$-NaCl 的二元相圖中則顯示此作用可能於 504℃以上存在。進入 $CaCO_3$ 分解溫度後，未與 NaCl 作用的 $CaCO_3$ 仍可能分解成 CaO，而部分 CaO 的鈣離子繼續與 NaCl 作用，降低了往後產生 $Ca(OH)_2$ 的比例，因而抑制了往後石灰崩解產生的破壞力，因此即使燒製到 900℃，試片仍然可以維持完好的狀態，而非如同未摻鹽水試片呈現出粉碎狀。未參與反應的 CaO 會在冷卻的過程中產生 $Ca(OH)_2$，而未分解的 $CaCO_3$ 則仍保持方解石的狀態，這些現象都可在 XRD 中觀察到。當然，這些現象的發生，除了原料彼此之間的相互作用之外，摻入鈣質砂及鹽的含量也是重要因素，如果沒有足夠的鹽與之反應，鈣質砂分解而造成的石灰崩裂仍會導致陶器的毀損。

鈣質摻和料在 700-800℃的分解溫度後，幾乎皆為不完整的狀態，在 800℃下，由於分解作用剛開始進行，因此摻和料殘餘的部分較多[5]，但與 700℃相比，分解的現象仍然十分明顯，進入 900℃後，摻和料殘留的比例降低許多，顯示在此階段分解作用是快速且劇烈的，因此鈣質摻和料在分解溫度前、後大不相同的形貌，或多或少也提供了判斷陶器粗略燒製溫度範圍的可能性。但是，陶器燒製時各種條件的搭配也必須考慮在內，例如還原氣氛可能產生不同的結果（Laird and Worcester 1956），而露天燒陶的情況，也可能使得陶器受熱不均，因而增加判斷上的困難。有趣的是，Maritan 等人在 2007 年針對貝殼（mollusc shell）發表的研究結果，並沒有見到如同此次結果的明顯殘留孔洞，並且可以觀察到貝殼結構紋理的變化（Maritan, et al. 2007），這些差異性除了可能來自於燒製條件設定（如持溫時間等）的不同之外，實驗所選擇之陶土與貝殼原料的不同也可

臺灣大學學術期刊資料庫

能是原因之一，Maritan 等人所使用的是富含未石化貝殼的鈣質陶土，雖然貝殼微結構主要為層狀結構，但就微觀上而言，不同種類的貝殼結晶構造仍有所差異（Chateigner , et al. 2000），而貝殼高溫受熱分解的反應牽涉到結晶結構的破壞，因此不同種類的貝殼的分解現象便可能略有不同，加上本實驗在摻入鈣質砂前已先將其粉碎，降低了摻和料顆粒尺寸，增加了摻和料與陶土的反應面積，在燒製過程中較容易產生反應，此外不同的陶土原料與鈣質成份之間的區域反應也會產生不盡相同的實驗結果（Duminuco, et al. 1998；Riccardi, et al. 1999）。Maritan 等人的實驗中也指出貝殼在 850℃後已完全分解，而試片表面也可見些微粉碎，顯見貝殼分解對試片產生破壞的現象仍然存在，本實驗切取試片表面的樣本進行分析，也是較容易觀察到貝殼分解現象的原因之一。

然而，可以確定的是，在氧化氣氛下燒製的鈣質砂試片，摻和料微結構在分解前後有顯著的不同，這些差異可以作為判斷夾貝陶是否燒製超過分解溫度的依據，但是由於鈣質摻和料分解的溫度範圍可能低至 600℃或高至 900℃（Rice 1987：98；Rye 1976；Stimmell, et al. 1982），該方法並無法作為精確的溫度標準。此外，無論以任何方式判斷陶器燒製溫度，考古學家必須先考慮到當地的製陶工藝傳統，例如露天野燒的陶器，燒製溫度範圍可能介於 600～1000℃之間，並且有受熱不均的問題（Livingstone Smith 2001）；而燃料的選擇與覆蓋、陶器的堆疊、升溫速率以及持溫時間的不同等，都可能相互影響。燒製溫度不及鈣質摻和料分解範圍的夾貝陶，理所當然不會有因石灰崩裂而毀壞的問題，例如部分考古學家認為南太平洋 Lapita 陶器的燒製溫度可能在 750℃以下，質地較不堅硬且鬆散（Ambrose 1997；Clough 1992）；而 Kirch 針對 Talepakemalai 遺址所出土的陶片所做的燒製溫度測試結果也指出大多數陶片的燒製溫度應當在 500～600℃之間，推測可能從未超過 800℃（Kirch 1997:120）。然而我們針對部分南太平洋新喀里多尼亞 Lapita 夾貝陶坯體進行微結構分析的結果，也可發現少部分陶片的熔融現象極為明顯，顯示其燒製溫度可能接近或進入碳酸鈣分解的溫度範圍（700～900℃），與之前對於 Lapita 陶器燒製溫度的推論不大一樣。而學者針對密西西比河谷夾貝陶的研究也指出，摻入鈣質摻和料的陶器，燒製溫度還是可能超過 800℃而不會導致破裂(Stimmell, et al.. 1982)，這可能是因為在升溫較快或持溫時間較短的情形下，鈣質摻和料可能沒有足夠的時間反應完全，或是僅有靠近表面處的摻和料產生反應，如此一來，石灰崩裂對於容器的影響降低，便有較大機率燒製成功，在露天狀態下燒製的夾貝陶（如：Lapita 夾貝陶）是否由於這樣的原因而有較大的燒製成功率還需要進一步的探究。

臺灣大學學術期刊資料庫

結　論

研究發現在此次的燒製條件下，當燒製溫度超過 700～800℃後，石灰崩裂的作用皆會對摻入鈣質砂的試片造成一定程度的損毀，在持續與水氣接觸的狀況下，粉碎的情形也越趨嚴重，使其無論在高溫燒製或保存上皆較為困難。此外也發現摻入預燒至 900℃的鈣質摻和料會使陶土失去可塑性，而完全無法製成陶器。然而，若將試片浸泡在大量的水中，氫氧鈣石懸浮於水的效應反而減緩石灰崩裂破壞試片的速率。而鹽水對於抑制鈣質摻和料分解也有一定的效用，主要是利用碳酸鈣或石灰中的鈣離子與鹽的反應，減少了可以轉變為氫氧鈣石的石灰含量，除此之外，鹽的助熔效果降低了坯體的熔點，也助長了在熔融狀態下的交互作用，在這些反應的交互作用下，降低了因為石灰崩裂而破壞試片的機率。

這些結果除了對鈣質砂的使用及燒製有更進一步的了解之外，也可能貢獻於出土陶片的微觀分析，經由了解貝殼分解狀況以及周圍的反應現象，可以了解可能的燒製溫度範圍，並進一步的探討原料搭配、製陶工藝等層面。雖然現在只能呈現初步的研究成果，但仍然能增進對夾貝陶性質的了解，以南太平洋 Lapita 陶器為例，往後可能可以透過觀測陶片樣本中貝殼分解狀況以及周圍的反應現象，來推測其燒製溫度範圍，或是在製作時是否加入鹽水？而鹽的影響是陶土本身內含的性質或是以海水的方式進入陶土，也值得進一步探討。然而由於本次所使用的商業陶土性質與史前陶器不盡相同，若要針對 Lapita 陶片做到下一步的推論，就還需要對不同地區的 Lapita 陶片進行分析，並增加利用 Lapita 陶土的實驗樣本，才有可能做到。

簡而言之，影響陶器燒製的原因很多，諸如製作條件及原料選擇的差異等都可能產生程度不一的結果，這些差異性對將來的研究提供了更多元的研究空間與詮釋，也顯示了不同區域之間，可能因其地理環境、文化傳統等，產生了不同製陶文化的發展，即使在同一文化下，不同陶匠或作坊的燒陶方式也可能存在差異，因此在取樣及結果的解讀上便必須謹慎小心，除了由製陶技術層面探討之外，也必須將當地的文化、社會、經濟及環境等脈絡納入考量，才能取得符合當地文化的研究成果。

誌　謝

感謝研究過程中，陳佩妤小姐、中央研究院歷史語言研究所林淑芬博士、廖文勝先

臺灣大學學術期刊資料庫

生、中央研究院地球科學所飯塚義之博士、葉光晟先生、許雅婷小姐、謝惠合小姐、國立台北科技大學材料及資源工程系余炳盛教授、國立台灣史前文化博物館楊小青博士，在試片製作、實驗流程、儀器使用及結果分析上所給予的建議及幫忙，以及中央研究院人社中心考古學研究專題中心蘇郁尹小姐在圖表製作上的協助。同時也感謝行政院國家科學委員會所提供的經費贊助（NSC-97-2628-H-001-027- MY2）以及審查委員對於文章修改所給予的建議。

附註

1. 本文部份內容已在 2010 年考古工作會報上發表，經修改後投稿。
2. 摻入鹽水的 900℃試片中，摻入 20%、30%摻和料者使用華富 JH-3 高溫爐燒製，其餘試片皆使用 Nabertherm LH 15/12 燒製。
3. 鹽水濃度設定以海水鹽度為基準。海水鹽度約為 3～3.5wt%，依不同地域而略有差別。實驗主要以近海地區的製陶過程使用海水的可能性為考量，因此將鹽水濃度設定為 3wt%。
4. 考慮 15%以上之高溫試片的碎裂情況皆較劇烈（表 1），因此 XRD 及 SEM-EDS 選擇 10%試片進行分析。
5. SEM 可觀察到殘留的碳酸鈣，但未在 XRD 中發現，可能原因除了因取樣部位不同而造成此種差別之外，也可能是在 800℃後碳酸鈣結構已被破壞（但未完全分解完全），或是殘留的碳酸鈣含量較少，故無法由 XRD 中看出明顯的繞射峰。

引用書目

Ambrose, Wallace R.

1997 Contradictions in Lapita Pottery, a Composite Clone. Antiquity 71(273): 525-538.

Arnold, Dean E.

1971 Ethnomineralogy of Ticul, Yucatan Potters: Etics and Emics. American Antiquity 36(1): 20-40.

Chateigner, Daniel, Claus Hedegaard, and Hans R. Wenk

臺灣大學學術期刊資料庫

2000 Mollusc Shell Microstructures and Crystallographic Textures. Journal of Structural Geology 22: 1723-1735

Chiu, Scarlett

2003 Social and Economic Meanings of Lapita Pottery: A New Caledonian Case. In Pacific Archaeology: Assessments and Prospects: Proceedings of the International Conference for the 50th Anniversary of the First Lapita Excavation. Koné-Nouméa 2002. C. Sand, ed. Pp. 159-182. Nouméa, New Caledonia: Département Archéologie, Service des Musées et du Patrimoine de Nouvelle-Calédonie.

Clough, R.

1992 Firing Temperatures and the Analysis of Oceanic Ceramics: A Study of Lapita Ceramics from Reef/Santa Cruz, Solomon Islands. In Poterie Lapita et Peuplement, Actes du Colloque LAPITA. J.-C. Galipaud, ed. Pp. 177-192. Nouméa: ORSTOM.

Cultrone, Giuspeppe, Carlos Rodriguez-Navarro, Eduardo Sebastian, Olga Cazalla, and Maria J. de la Torre

2001 Carbonate and Silicate Phase Reactions during Ceramic Firing. European Journal of Mineralogy 13(3): 621-634.

Dickinson, William R.

2006 Temper Sands in Prehistoric Oceanian Pottery: Geotectonics, Sedimentology, Petrography, Provenance. Boulder, Colo.: The Geological Society of America.

Duminuco, P., Bruno Messiga, and Maria P. Riccardi

1998 Firing Process of Natural Clays. Some Microtextures and Related Phase Compositions. Thermochimica Acta 321: 185-190.

Feathers, James K.

1989 Effects of Temper on Strength of Ceramics: Response to Bronitsky and Hamer. American Antiquity 54(3): 579-588.

Feathers, James K.

2006 Explaining Shell-Tempered Pottery in Prehistoric Eastern North America. Journal of Archaeological Method and Theory 13(2): 89-133.

臺灣大學學術期刊資料庫

Green, Roger C., and Dimitri Anson

1991 The Reber-Rakival Lapita Site on Watom. Implications of the 1985 Excavations the SAC and SDI Localities. In Report of the Lapita Homeland Project. J. Allen and C. Gosden, eds. Pp. 170-181. Canberra: Department of Prehistory, Australian National University.

Hajjaji, Mohamed and alah. Kacim

2004 Clay-Calcite Mixes: Sintering and Phase Formation. British Ceramic Transactions 103: 29-32.

Heimann, Robert B.

1989 Assessing the Technology of Ancient Pottery: The Use of Ceramic Phase Diagrams. Archaeomaterials 3: 123-148.

Hoard, Robert J., Michael J. O'Brien, Mohammad Ghazavy Khorasgany, and Vellore S. Gopalaratnam

1995 A Materials-Science approach to Understanding Limestone-Tempered Pottery from the Midwest. Journal of Archaeological Science 22: 823-832.

Kirch, Patrick Vinton

1997 The Lapita Peoples: Ancestors of the Oceanic World. Cambridge, Mass.: Blackwell Publishers.

Klemptner, Lori Jo, and Paul F. Johnson

1986 Technology and the Primitive Potter: Mississippian Pottery Development Seen through the Eyes of a Ceramic Engineer. In Technology and Style W.D. Kingery and E. Lense, eds. Pp. 251-271. Columbus: The American Ceramic Society.

Laird, R. T., and M. Worcester

1956 The Inhibiting of Lime Blowing. Transactions of the British Ceramic Society 55: 545-563.

Leach, Foss, Janet Davidson, Graeme Claridge, Graeme Ward, and John Craib

2008 The Physical and Mineralogical Characteristics of Pottery from Mochong, Rota, Mariana Islands. In Islands of Inquiry: Colonisation, Seafaring and the Archaeology

臺灣大學學術期刊資料庫

of Maritime Landscapes. G. Clark, F. Leach, and S. O'Connor, eds. Pp. 435-452. Terra Australis: ANU E Press.

Livingstone Smith, Alexzandre

2001 Bonfire II: The Return of Pottery Firing Temperatures. Journal of Archaeological Science 28: 991-1003.

Maniatis, Yannis, and Michael S. Tite

1981 Technological Examination of Neolithic-Bronze Age Pottery from Central and Southeast Europe and from the Near East. Journal of Archaelogical Science 8(1): 59-76.

Maritan, Lara, Claudio Mazzoli, and Ian Freestone

2007 Modelling Changes in Mollusc Shell Internal Microstructure during Firing: Implications for Temperature Estimation in Shell-Bearing Pottery. Archaeometry 49(3): 529-541.

Matson, Frederick R.

1971 A Study of Temperatures Used in Firing Ancient Mesopotamian Pottery. In Science and Archaeology. R.H. Brill, ed. Pp. 65-79. Cambridge: MIT Press.

O'Brien, Michael J., Thomas D. Holland, Robert J. Hoard, and Gregory L. Fox

1994 Evolutionary Implications of Design and Performance Characteristics of Prehistoric Pottery. Journal of Archaeological Method and Theory 1(3): 259-304.

O'Gorman, James. V. and Philip L. Walker Jr.,

1973 Thermal Behavior of Mineral Fractions Separated from American Coals. Fuel 52: 71-79.

Riccardi, Maria P.,Bruno Messiga, and P. Duminuco

1999 An approach to the Dynamics of Clay Firing. Applied Clay Science 15: 393-409.

Rice, Prudence M.

1987 Pottery Analysis: A Sourcebook. Chicago and London: University of Chicago Press.

Rye, Owen S.

臺灣大學學術期刊資料庫

1976 Keeping Your Temper Under Control: Materials and the Manufacture of Papuan Pottery. Archaeology and Physical Anthropology in Oceania 11(2): 106-137.

Steponaitis, Vincas P.

1984 Technological Studies of Prehistoric Pottery from Alabama: Physical Properties and Vessel Function. In The Many Dimensions of Pottery: Ceramics in Archaeology and Anthropology. S.E. Van der Leeuw and A.C. Pritchard, eds. Pp. 79-122. Amsterdam: A. E. van Giffen Instituut voor Pre- en Protohistorie (Cingula VII).

Stimmell, Carole, Robert Heimann, and R. G. V. Hancock

1982 Indian Pottery from the Mississippi Valley: Coping with Bad Raw Materials. In Archaeological Ceramics. J.S. Olin and A.D. Franklin, eds. Pp. 219-228. Washington, D. C.: Smithsonian Institution Press.

Tite, Michael , Vassilis Kilikoglou, and George Vekinis

2001 Strength, Toughness and Thermal Shock Resistance of Ancient Ceramics, and Their Influence on Technological Choice. Archaeometry 43: 301-324.

Trindade, Maria. J., Maria I. Dias, João F. Coroado, and Fernando Rocha

2009 Mineralogical Transformations of Calcareous Rich Clay with Firing: a Comparative Study between Calcite and Dolomite Rich Clays from Algrave, Portugal. Applied Clay Science 42(3-4): 345-355.

Woods, Ann J.

1986 Form, Fabric, and Function: Some Observations on the Cooking pot in Antiquity. In Ceramic and Civilization. W.D. Kingery, ed. Pp. 157-172. Columbus: The American Ceramic Society.

臺灣大學學術期刊資料庫