

陕西出土汉代铅釉陶的原料及烧制工艺

施 佩¹, 郭子琪¹, 殷宇鹏², 耿庆刚², 杨利平², 王小蒙^{2,3}, 王 芬¹, 朱建锋¹, 王 卓¹, 张 彪¹(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 地下文物保护材料与技术教育部重点实验室, 新材料陕西实验室, 西安 710021;
2. 陕西省考古研究院, 西安 710109; 3. 山西大学考古文博学院, 太原 030006)

摘 要: 通过 X 射线荧光光谱仪、X 射线衍射仪、拉曼光谱仪、热膨胀仪、X 射线光电子能谱仪等, 对汉代铅釉陶样品的化学组成、物相、烧成气氛及温度等进行系统分析, 探讨其原料组成与烧制工艺。结果表明, 所有样品胎体的化学组成和物相均与墓葬区黏土相近, 故所用制胎原料均为当地黏土。釉色分为黄、绿、黄绿 3 种, 黄釉以制胎黏土提供的 Fe_2O_3 为主着色剂, 绿釉以青铜提供的 CuO 为主着色剂, 黄绿釉的 Fe_2O_3 与 CuO 含量均介于二者之间。由于黏土的熔点高于青铜, 黄釉需减少富硅原料并增加富铅原料来降低釉的熔融温度, 导致黄釉表现为“硅低铅高”的特征, 绿釉则相反, 黄绿釉居于两者之间。尽管着色剂种类和釉料配方存在差异, 但 3 种釉色的样品均采用氧化气氛烧制而成, 烧成温度控制在 850~950 °C 之间。

关键词: 汉代; 铅釉陶; 原料; 烧制工艺

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-3232-10

网络出版时间: 2026-08-18



铅釉陶最早于汉武帝时期出现在中国关中地区, 它是人们在掌握铅釉工艺的基础上出现的一种新器物, 釉层清澈透明, 釉面光泽明亮。自汉宣帝以后, 铅釉陶的烧造技术得到了较大发展, 到东汉时期达到鼎盛^[1]; 三国至南北朝时期, 由于战争频发、社会凋敝、统治者倡导薄葬而衰落, 后来随着政权统一, 铅釉陶烧造数量有所回升。隋唐时期迎来铅釉陶的空前发展, 绚丽多彩的唐三彩就此诞生。由此可见, 汉代既是铅釉陶实现大规模生产的开端, 也对后世唐三彩的发展和生产产生了重要影响^[2]。

汉代铅釉陶的出土地点主要集中在中国北方地区, 尤其以陕西和河南两地居多, 西安到洛阳一线更是迭出精品^[3]。釉色有绿色和褐色 2 种色系, 以铜、铁作为着色剂, 在氧化气氛中铜使釉呈翠绿色, 铁则呈现黄褐或棕红色。从墓葬出土器物到博物馆的传世品可以看出, 绿釉陶器数量最多, 有浅绿、深绿、翠绿、黄绿等, 釉面凝厚、润泽明快; 黄釉陶器次之, 有浅黄褐釉、深黄褐釉、赭褐釉^[4]等,

釉层薄, 釉面光泽度不佳。从西汉早期到东汉期间, 器物釉面的颜色有一个变化规律, 即从黄绿色釉到单一黄色釉, 最后发展到单一绿色釉^[5]。胎体以普通黏土为原料, 多呈砖红色, 只有少数为灰胎^[4,6]。而釉料则为典型的“铅-硅”二元体系^[2], 借助氧化铅的强助熔作用, 使釉料在约 800 °C 的低温下即可熔融成釉, 实现胎釉 1 次烧成^[7]。这一独特的工艺决定了釉层中着色元素的呈色行为、最终的光泽度以及胎釉界面间的相互作用。综上所述, 现有研究主要集中于汉代铅釉陶的起源、发展、装饰等, 但关于胎、釉原料及来源、着色剂种类、生产技术等研究甚少。

鉴于此, 以高陵奉正塬汉墓群和西安东郊汉墓出土的铅釉陶残片作为研究对象, 通过对其胎釉化学组成、物相、显微结构等进行分析研究, 探讨汉代铅釉陶的原料组成及烧造工艺。本工作不仅为阐释汉代铅釉陶的科技内涵提供了关键证据, 也为其传承价值的评估奠定了坚实基础, 对推动陶瓷史研究具有重要意义。

收稿日期: 2025-10-23。 修订日期: 2025-11-24。

基金项目: 国家自然科学基金(52102026); 中央指导地方科技发展基金项目(2024ZY-JCYJ-04-06); 陕西省技术创新引导专项项目(2024QY-SZX-04); 陶渠遗址陶器检测拓展研究项目。

第一作者: 施 佩(1990—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 张 彪(1990—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-10-23. Revised date: 2025-11-24.

First author: SHI Pei (1990—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: shipei7121@163.com

Correspondent author: ZHANG Biao (1990—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhangbiao@sust.edu.cn

1 实验

1.1 样品来源

所用 29 片样品均由陕西省考古研究院提供, 样品照片见图 1, 其胎釉厚度及对应的出土地点如表 1 所示。

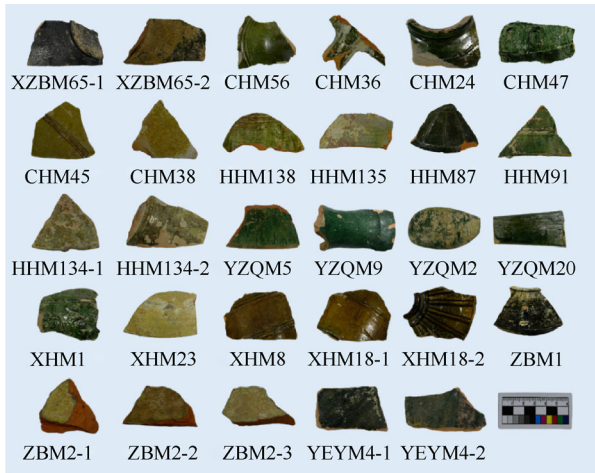


图 1 汉代铅釉陶的样品照片

Fig. 1 Photographs of lead-glazed pottery samples from the Han Dynasty

表 1 汉代铅釉陶的样品胎釉厚度以及出土地点

Table 1 Thickness of glaze and body of Han Dynasty lead glazed pottery and their excavation sites

Sample	Body thickness/mm	Glaze thickness/mm	Excavation site
XZBM65-1	6.56	0.14	Deng Jiayuan
XZBM65-2	7.97	0.07	Tomb
CHM56	8.09	0.15	Complex
CHM36	6.18	0.40	
CHM24	9.12	0.19	
CHM47	8.11	0.16	
CHM45	6.58	0.89	
CHM38	6.25	0.28	
HHM138	8.27	0.02	
HHM135	6.80	0.10	
HHM87	5.67	0.10	
HHM91	8.05	0.09	
HHM134-1	9.02	0.31	
HHM134-2	8.89	0.50	
YZQM5	12.02	0.17	Sheng Liu
YZQM9	7.10	0.14	Cemetery
YZQM2	4.47	0.08	
YZQM20	9.24	0.19	
XHM1	8.85	0.18	Eastern Suburb
XHM23	4.97	0.10	Han Tombs of
XHM8	5.13	0.14	Xi'an
XHM18-1	7.42	0.07	
XHM18-2	7.95	0.11	

(Continued Table 1)

Sample	Body thickness/mm	Glaze thickness/mm	Excavation site
ZBM1	6.19	0.23	Zhang Bu
ZBM2-1	7.19	0.12	Cemetery
ZBM2-2	4.38	0.17	
ZBM2-3	7.38	0.29	
YEYM4-1	6.42	0.17	Yu Chu
YEYM4-2	5.79	0.10	Cemetery

1.2 样品表征

采用分光光度计(X-Rite Ci 7800, 美国)测定胎、釉表面的空间色坐标 L^* 、 C^* 、 h° 值, 其中 L^* 代表明度; C^* 代表饱和度; h° 代表色调, 测试光斑尺寸为 2 mm, 光谱范围为 360~780 nm。利用 X 射线荧光光谱仪(XRF, XGT-7200V, 日本)分析胎、釉表面的化学组成, 半真空(VAC)模式, X 射线管电压为 30 kV, 电流为 1 mA, 光谱采集时间为 120 s。利用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-2200 PC, 日本)表征胎、釉表面的物相, 靶材为 Cu 靶, 管电压 200 mA, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。使用显微共聚焦激光拉曼光谱仪(Renishaw inVia, 英国)检测铅釉陶中的残余晶体, 波长为 532 nm, 测试波谱范围为 $100\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS Kratos AXIS Supra, 英国)测定釉中 Fe 的离子价态, 靶材为铝靶。使用热膨胀仪(DIL L75 VS 1600/LT, 上海)对铅釉陶在重烧过程中的线性膨胀或收缩过程进行分析, 试样尺寸为 $20\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$, 升温速率为 5 K/min , 吹扫气为氦气, 吹扫气流量为 6 NI/h 。

2 结果与讨论

2.1 胎、釉颜色分析

图 2 为样品胎釉的色度极坐标图。从图 2a 中可以看出, 所有样品的釉色可根据 h° 分为 3 类, 分别为黄色(65~85)、绿色(85~97)、黄绿色(110~135)。对比发现, 黄釉和黄绿釉的颜色点分散, 色饱和度 C^* 变化较大; 绿釉的颜色点分布集中, 色饱和度 C^* 相近。 C^* 的差异性与釉中着色剂的种类和含量有关^[8]。此外, 黄釉、绿釉、黄绿釉的明度值 L^* 变化范围较大。由图 2b 可以看出, 黄釉、绿釉、黄绿釉样品胎体的明度值 L^* 分别为 44.89~64.32、45.40~61.03、43.27~61.07, 变化范围相近。而且, 样品颜色点的分布角向变化不大, 集中在黄红区域, 说明胎色均匀且呈色稳定; 径向变化明显, 说明它们颜色的不同主要由色饱和度 C^* 的差异性所致, 与胎中着色剂的含量有关。同时, 胎色呈红色也说明

样品可能在氧化气氛下烧制而成, 并且窑内含氧量相差不大^[9]。

2.2 制胎原料分析

表 2 和图 3 分别为不同釉色样品胎体的化学组

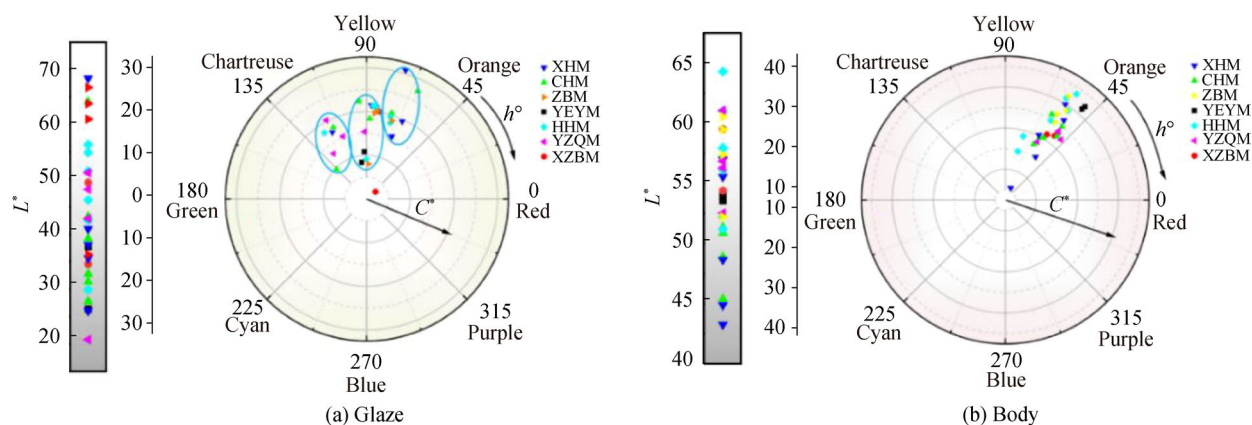


图 2 样品胎、釉的色度极坐标图

Fig. 2 Chromaticity polar plot of the body and glaze samples

表 2 样品胎体及墓葬区黏土的化学组成

Table 2 Chemical composition of the sample body and clay from the burial area

w/%

Sample	Graze color	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
XZBM65-2	Yellow	1.53	2.61	18.74	63.76	3.27	1.72	0.77	7.59
CHM38		0.63	0.97	16.29	69.84	3.12	2.11	0.69	6.34
CHM45		0.55	1.08	16.59	68.47	3.62	1.81	0.82	7.07
HHM134-1		0.20	1.31	16.59	68.82	3.07	3.67	0.57	5.76
HHM134-2		0.90	2.69	17.83	60.41	3.79	5.69	0.71	7.98
XHM8		1.23	1.46	17.80	67.23	2.80	1.57	0.77	7.14
XHM18-1		0.08	0.43	16.48	73.80	2.33	1.26	0.54	5.08
XHM18-2		0.90	2.00	18.07	65.88	3.14	1.07	0.86	8.07
XHM23		0.53	1.65	18.34	65.55	3.26	1.02	0.86	8.79
ZBM2-1		0.50	1.49	17.51	64.52	3.26	2.54	0.85	9.31
ZBM2-2		0.25	1.03	16.75	69.12	3.25	2.43	0.66	6.50
ZBM2-3		0.57	1.15	16.75	67.68	3.45	2.70	0.68	7.00
CHM36	Green	0.33	0.74	14.35	65.18	2.24	11.67	0.52	4.95
CHM56		0.39	1.11	16.56	68.55	2.77	3.52	0.76	6.33
HHM91		0.68	1.42	17.27	66.75	3.34	1.42	0.84	8.28
YZQM5		0.69	1.53	16.74	65.86	3.64	3.71	0.77	7.05
YZQM20		0.57	1.34	16.40	66.91	3.38	3.95	0.74	6.71
YZQM39		0.27	1.51	16.39	66.77	3.72	3.99	0.75	6.59
XHM1		0.90	2.00	18.07	65.88	3.14	1.07	0.86	8.07
XZBM65-1	Yellow-green	1.66	2.36	18.09	62.93	3.75	2.14	0.80	8.27
CHM24		0.23	1.17	16.47	69.76	3.14	2.20	0.70	6.34
CHM47		0.54	1.43	16.20	67.35	3.30	4.16	0.68	6.34
HHM87		0.85	1.31	17.23	67.18	3.25	1.78	0.81	7.60
HHM135		0.42	1.44	17.45	67.14	3.38	1.47	0.78	7.92
HHM138		0.70	1.85	17.09	63.11	3.73	2.26	1.01	10.25
YZQM2		1.24	2.06	16.81	63.50	3.84	3.75	0.80	8.00
ZBM1		1.50	3.47	14.50	60.44	3.92	4.41	0.86	10.90
YEYM4-1		1.01	2.29	17.56	62.25	3.65	3.45	0.85	8.95
YEYM4-2		1.42	2.73	17.97	60.81	3.87	3.40	0.87	8.94
Average		0.68	1.52	17.03	66.45	3.30	2.94	0.75	7.33
Clay		0.78	1.32	17.00	64.71	3.21	5.42	0.75	7.88

w—Mass fraction.

成及其分析图。由图 3 可见, 3 种釉色样品的胎体均以 Fe_2O_3 和 TiO_2 着色, 化学组成中网络形成体、网络外体、着色剂的变化范围均相近, 而且 SiO_2 含量在 60%~70%, Al_2O_3 含量在 16%~19%, 表明所用的制胎原料为同一种普通易熔类黏土^[10]。

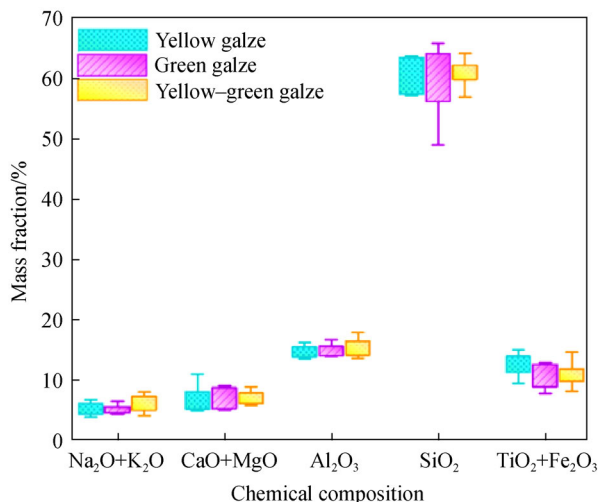


图 3 不同釉色样品胎体的化学组成箱式图

Fig. 3 Box plot of chemical composition of body for samples with different glaze colors

基于胎体化学组成及其明度值, 从黄釉、绿釉、黄绿釉样品中分别选择 XHM23、XHM18-1、ZBM2-3、HHM134-2、CHM36、YZQM39、YZQM20、XHM1、CHM24、YEYM4-1、HHM138、XZBM65-1 进行物相分析, 结果如图 4a~图 4c 所示。由图 4a~图 4c 可以看出, 所有样品中都含有石英、长石、白云母的特征峰。长石在 1100 °C 以上开始熔融, 云母的熔融温度为 1000 °C。由此可知, 样品的烧成温度低于 1000 °C。此外, 不同样品胎体中物相的衍射峰强度相差不大, 进一步说明所用制胎原料来源相同。由于制胎所用黏土量大, 而汉代交通运输不便, 故通常取自烧造地。

为了进一步确定样品胎体的原料来源, 取墓葬区黏土进行化学组成(表 2)和物相分析(图 4d)。其化学组成与样品胎体的平均化学组成相近, 而且也含有石英、长石、白云母的特征峰。除此之外, 墓葬区黏土中还含有高岭石。当烧成温度高于 500 °C 时, 高温下随着脱羟基反应的进行, 高岭石的结晶度降低, 衍射峰强度迅速减弱, 最终呈现出无定形物质的衍射特征^[11]。因此, 不同釉色样品胎体中均未检测到高岭石的特征峰。

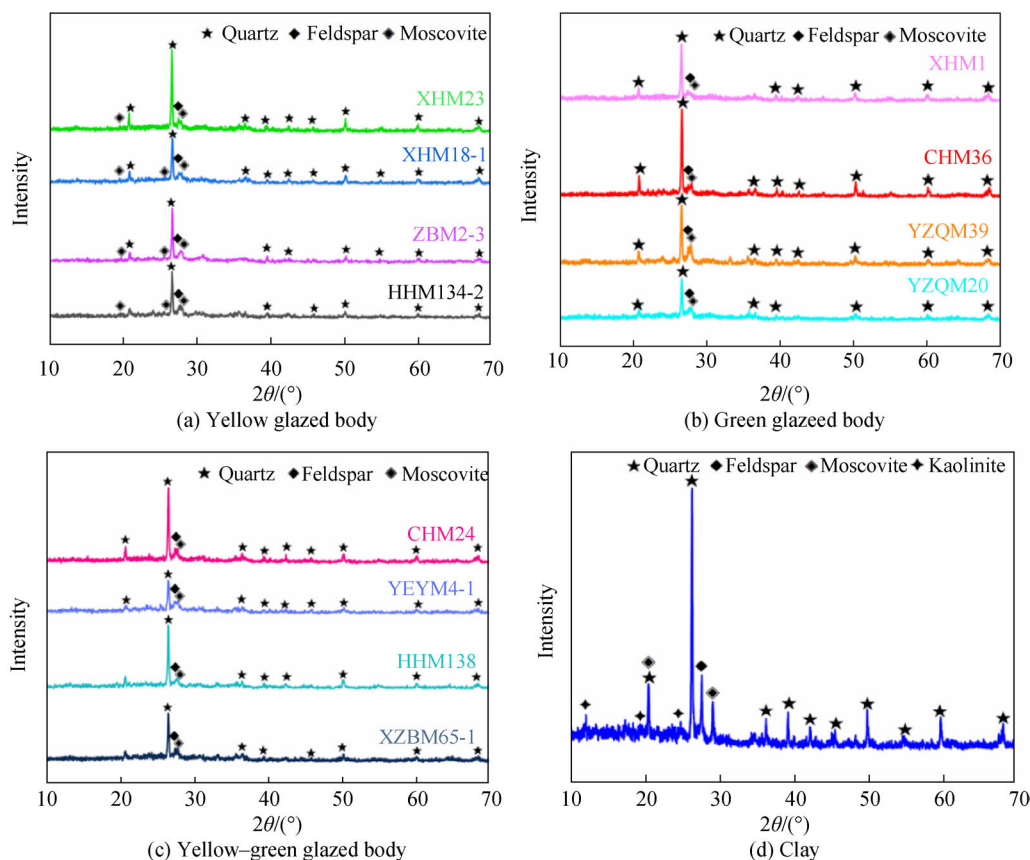


图 4 不同釉色样品胎体及墓葬区黏土的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of body of samples with different glaze colors and clay from burial area

2.3 制釉原料分析

不同釉色样品釉面的化学组成及其分析图如表 3 和图 5 所示。由图 5a 可以看出, 黄釉、绿釉、黄绿釉均以 Fe_2O_3 和 CuO 着色, 黄釉的 Fe_2O_3 含量最高, 而 CuO 含量最低, 绿釉则相反, 黄绿釉介于二者中间。由图 5b 可以看出, 不同颜色样品釉面的化学组成中碱金属和碱土金属含量相近, 但 SiO_2 和 PbO 含量存在差异, 黄釉的 SiO_2 含量最低且 PbO 含量最高, 绿釉则相反, 黄绿釉居中, 这与其着色剂有关。

图 6 为不同釉色样品釉面的化学组成散点图。由图 6a 可见, 胎、釉中 Fe_2O_3 和 TiO_2 的相关性一致, 可以推断制釉时陶工以制胎黏土作为铁源。为

使黄釉达到理想的呈色效果与釉面质量, 需借助高比例的 PbO 降低熔融温度, 增强釉料流动性和光泽度, 从而使其在相对较低的烧成温度下即可充分熔融, 并均匀覆盖于陶胎表面。由图 6b 可见, CuO – SnO_2 含量呈现明显的正相关, 该组成特征表明汉代铅釉陶使用青铜作为着色剂^[12], 其呈色对熔融温度要求较低, 因此无须过多依赖 PbO 来降低熔点。铅釉中的富铅原料一般由方铅矿 (PbS)、红铅矿 (PbCrO_4)、白铅矿 (PbCO_3) 等组成^[13]。从所有样品胎、釉的 SiO_2 – Al_2O_3 散点图(图 6c)可见, 数据点分布分散, 未呈现正相关趋势, 表明除制胎黏土引入的 SiO_2 外, 额外添加了石英砂等富硅原料, 这一配料特征反映了当时的工艺水平。

表 3 样品釉面的化学组成
Table 3 Chemical composition of the sample glaze

Sample	Color	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO	PdO	SnO ₂	BaO	PbO
XZBM65-2	Yellow	0.61	1.97	3.94	30.27	0.48	0.36	1.37	0.15	1.43	2.73	0.67	0.58	2.12	56.67
CHM38		0.01	1.50	3.75	15.10	0.00	0.30	1.12	0.17	2.02	0.23	0.69	0.63	2.06	72.81
CHM45		0.87	1.28	4.04	15.02	0.47	0.33	1.32	0.23	2.74	0.04	0.75	0.55	2.21	70.66
HHM134-1		1.05	2.14	5.56	22.95	1.01	1.18	4.94	0.22	2.75	1.84	0.28	0.56	0.02	56.37
HHM134-2		0.55	2.21	5.23	25.56	0.92	0.96	5.21	0.23	2.13	2.15	0.45	0.87	0.01	53.84
XHM8		0.00	1.66	3.25	12.38	3.10	0.25	1.93	0.56	2.71	0.10	0.26	0.74	3.42	70.06
XHM18-1		0.01	2.19	3.67	19.25	0.39	0.25	1.18	0.20	3.43	0.19	0.64	0.78	3.81	64.23
XHM18-2		0.37	1.81	4.59	22.64	0.17	0.86	1.34	0.22	2.79	0.79	0.38	0.84	3.23	60.44
XHM23		0.00	0.55	3.80	13.20	0.46	0.19	0.96	0.52	2.18	0.70	0.00	0.64	6.32	70.52
ZBM2-1		0.00	0.98	2.97	20.08	1.78	0.00	2.30	0.21	2.30	1.67	0.21	1.64	2.07	64.71
ZBM2-2	Green	0.01	1.16	3.02	22.49	1.23	0.00	1.73	0.11	0.89	0.95	0.04	1.49	2.05	65.41
ZBM2-3		0.07	2.21	5.74	23.90	4.44	0.97	1.50	0.33	3.03	0.90	0.78	2.21	2.08	51.90
CHM36		0.00	0.98	2.97	20.08	1.78	0.00	2.30	0.21	2.30	1.67	0.21	1.64	2.07	64.71
CHM56		0.01	1.16	3.02	22.49	1.23	0.00	1.73	0.11	0.89	0.95	0.04	1.49	2.05	65.41
HHM91		0.07	2.21	5.74	23.90	4.44	0.97	1.50	0.33	3.03	0.90	0.78	2.21	2.08	51.90
YZQM5		0.98	3.46	2.31	24.75	0.10	0.15	0.71	0.08	1.04	2.92	0.64	1.61	1.01	60.49
YZQM20		0.56	3.82	5.28	33.38	0.10	0.30	1.25	0.07	0.83	1.60	0.34	0.74	2.03	49.79
YZQM39		1.05	2.14	5.56	22.95	1.01	1.18	4.94	0.22	2.75	1.84	0.28	0.56	0.02	56.37
XHM1		0.55	2.21	5.23	25.56	0.92	0.96	5.21	0.23	2.13	2.15	0.45	0.87	0.01	53.84
XZBM65-1	Yellow-green	0.00	1.97	3.07	28.11	0.00	0.53	0.94	0.20	1.84	2.43	0.67	0.46	0.06	60.33
CHM24		0.92	2.78	8.08	37.93	0.19	3.16	2.64	0.40	5.75	1.08	0.76	0.64	0.00	36.06
CHM47		0.40	1.15	3.46	24.89	0.17	0.33	0.60	0.09	1.25	1.63	0.95	0.47	1.18	64.03
HHM87		0.65	3.22	7.84	38.11	0.25	1.19	3.61	0.31	3.23	0.91	0.44	0.66	1.07	38.68
HHM135		1.16	1.70	6.35	34.41	0.10	0.14	2.12	0.10	0.91	1.83	0.05	1.68	0.03	50.17
HHM138		0.02	1.40	1.82	26.11	0.00	0.22	1.20	0.11	1.53	3.44	0.74	0.78	0.12	63.14
YZQM2		1.28	2.80	5.54	38.18	0.26	0.36	1.45	0.15	1.23	1.41	0.82	0.91	0.11	45.82
ZBM1		0.20	2.03	8.13	28.84	2.59	1.14	6.30	0.38	3.61	0.68	0.22	1.51	0.09	45.09
YEYM4-1		0.01	2.94	6.20	19.02	0.17	0.41	1.92	0.44	14.99	0.41	0.31	0.63	0.03	53.48
YEYM4-2		0.61	1.97	3.94	30.27	0.48	0.36	1.37	0.15	1.43	2.73	0.67	0.58	2.12	56.67

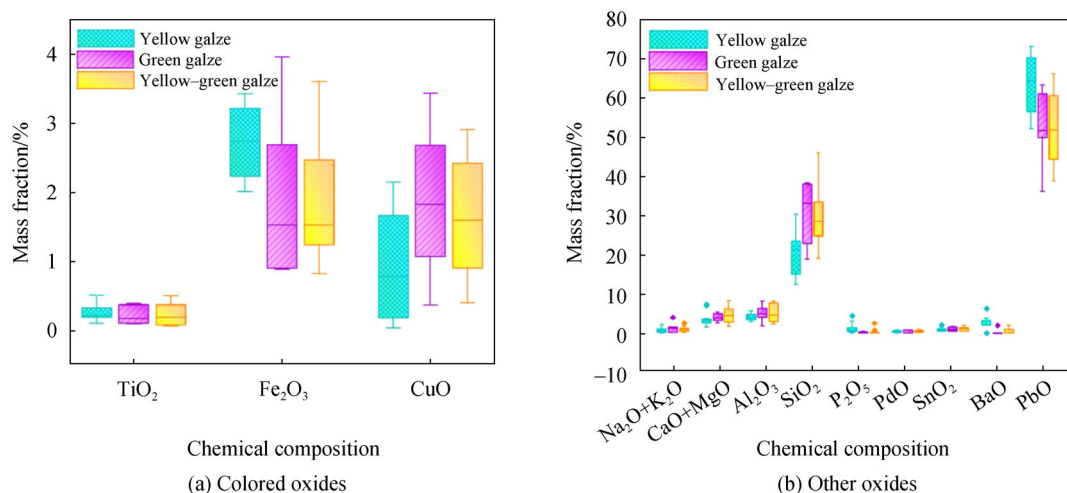


图 5 不同釉色样品釉面的化学组成箱式图

Fig. 5 Box plots of the chemical composition of the glaze for samples with different colors

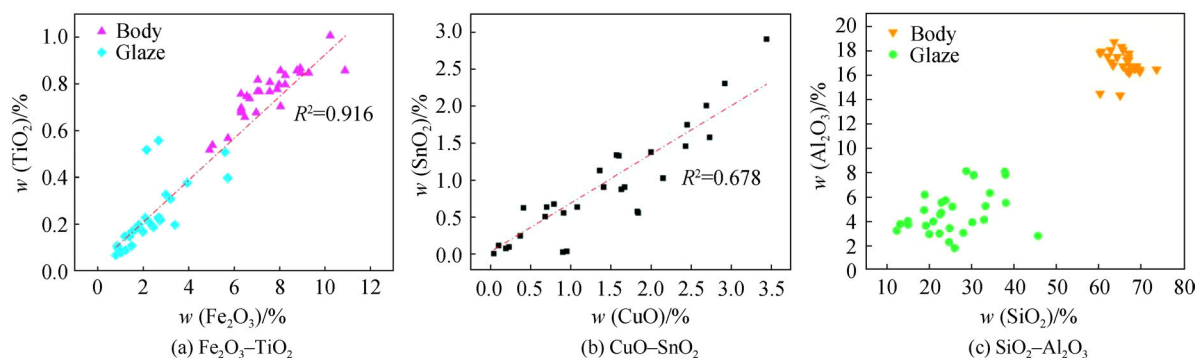


图 6 不同釉色样品釉面的化学组成散点图

Fig. 6 Scatter plot of chemical composition of glaze surface for samples with different colors

基于釉面化学组成及其明度值, 在黄釉、绿釉和黄绿釉中选择 XHM23、XHM18-1、ZBM2-3、HHM134-2、XHM1、CHM36、YZQM39、YZQM20、CHM24、YEYM4-1、HHM138、XZBM65-1 进行物相分析, 结果如图 7 所示。由图 7 可见, 黄釉样品均含有石英和白铅矿的特征峰; 绿釉和黄绿釉样品中仅有 CHM36、XZBM65-1 和 YEYM4-1 中含有石英和白铅矿, 其他样品均只有玻璃相。

图 8 为对应样品的超景深显微照片, 清晰显示黄釉表面普遍覆盖大面积“银釉”腐蚀区域; 黄绿釉表面仅见零星点状腐蚀; 绿釉样品中除个别表面有微量银釉迹象外, 整体腐蚀程度显著轻微。宏观形貌观察与 X 射线衍射(XRD)物相分析结果相互印证, 这种高度一致的对应关系共同表明黄釉因化学组成与结构特性更易发生环境腐蚀并形成“银釉”病害。

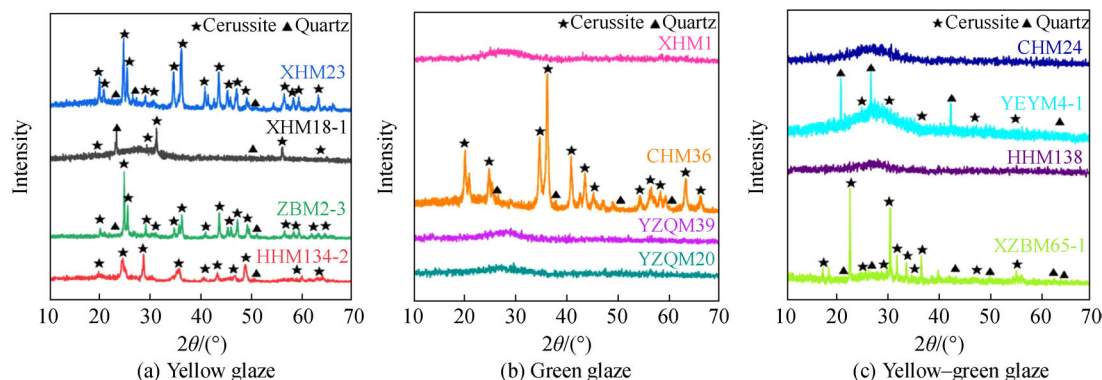


图 7 不同釉色样品釉面的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of the glaze surface for samples with different colors

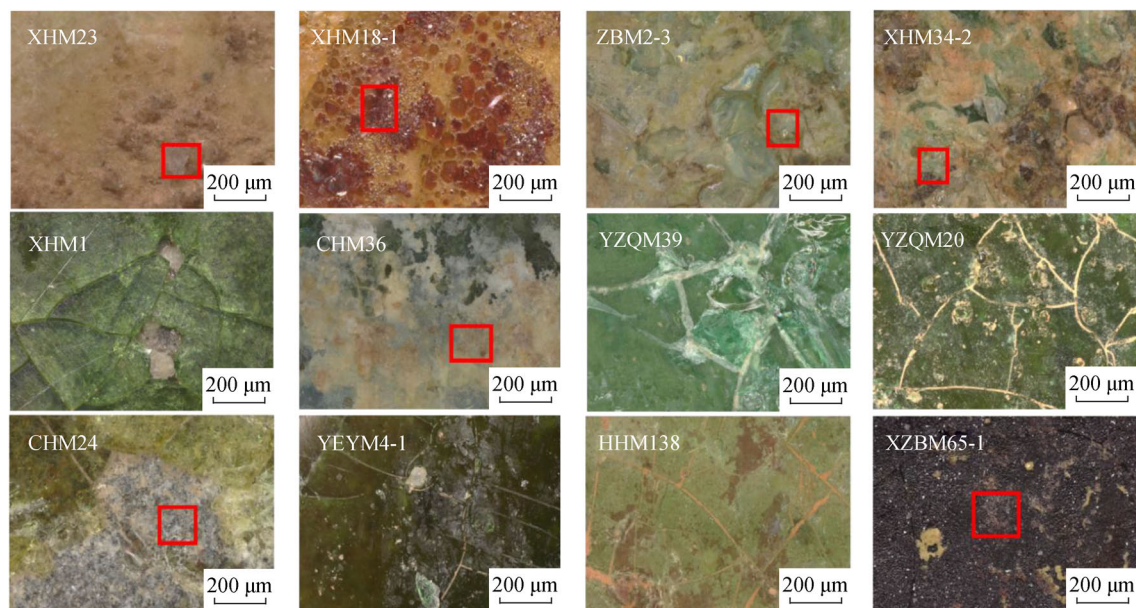


图8 不同釉色样品的显微结构图

Fig. 8 Microstructure diagrams of samples with different glaze colors

样品中的石英为烧造过程中未熔融的残余物，碳酸铅则是样品埋藏过程中的腐蚀产物。铅釉陶长期埋藏在土壤中，水与 CO_2 形成酸性溶液，在着色剂铜的催化下，酸性水溶液中的 H^+ 与硅酸盐釉表面的铅离子发生交换，导致釉中 Pb^{2+} 的溶出，并在釉表面形成富 Si 层；溶蚀物连同土壤中的 CO_3^{2-} 等可溶性盐类在一定条件下形成碳酸铅并在釉面析出^[14]。当碳酸铅过饱和时，将以晶体形式沉淀并凝结在釉面。这层沉积物与釉面的接触并不紧密，故水分仍能进入空隙继续溶蚀，反复进行，层次不

断增多^[15]。达到一定厚度时，由于光线的干涉作用，釉面最表层就产生银白色光泽，俗称“银釉”。由于黄釉的 SiO_2 含量最低且 PbO 含量最高，因此其表面耐腐蚀性最弱并易于生成碳酸铅，进而形成“银釉”病害^[16]。

为了进一步探讨釉中所含物相，本工作选取了 XHM18-1、YZQM20、HHM138 进行拉曼光谱测试。图 9 为样品的显微结构及其对应的拉曼光谱，由 5a 可看出，XHM18-1 表面可见红褐色、具玻璃光泽的六边形晶体。YZQM20 表面为大面积半透明区域与

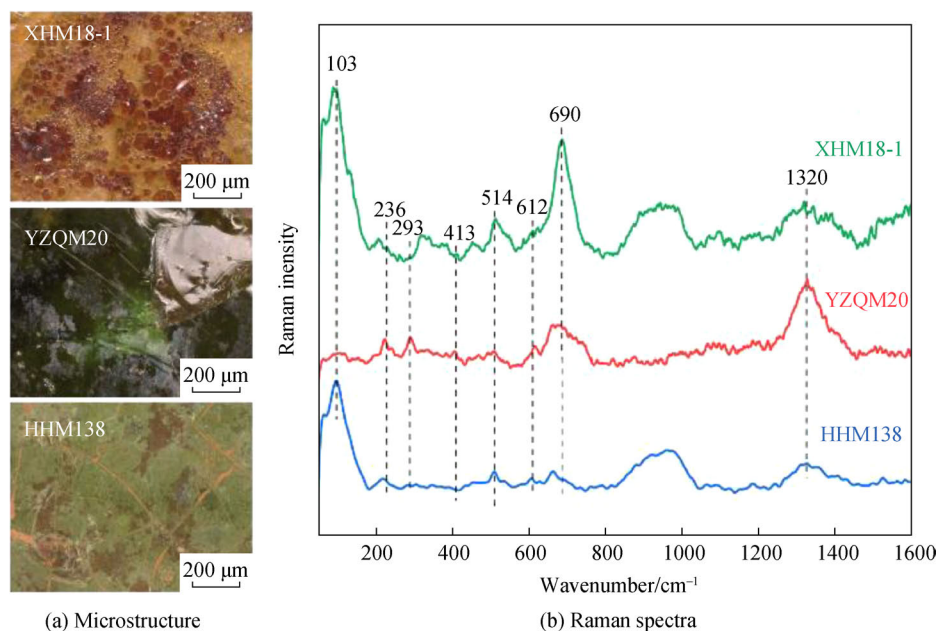


图9 不同釉色样品釉面的显微结构及其拉曼光谱

Fig. 9 Microstructure and Raman spectra of the glaze surface for samples with different colors

蓝绿色矿物共存。HHM138 表面分布浅绿色细粒矿物及棕色沟壑。3 个样品均能检测到赤铁矿的特征峰(图 9b), 即 103、236、293、413、514、612、690 cm^{-1} 和 1320 cm^{-1} 处, 该晶体为黏土中未完全熔融的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[17], 进一步证明不同颜色样品均使用制胎黏土作为釉料。

2.4 烧制工艺研究

对 XHM18-1、YZQM20、HHM138 进行 X 射线光电子能谱学(XPS)测试, 拟合图谱如图 10 所示。

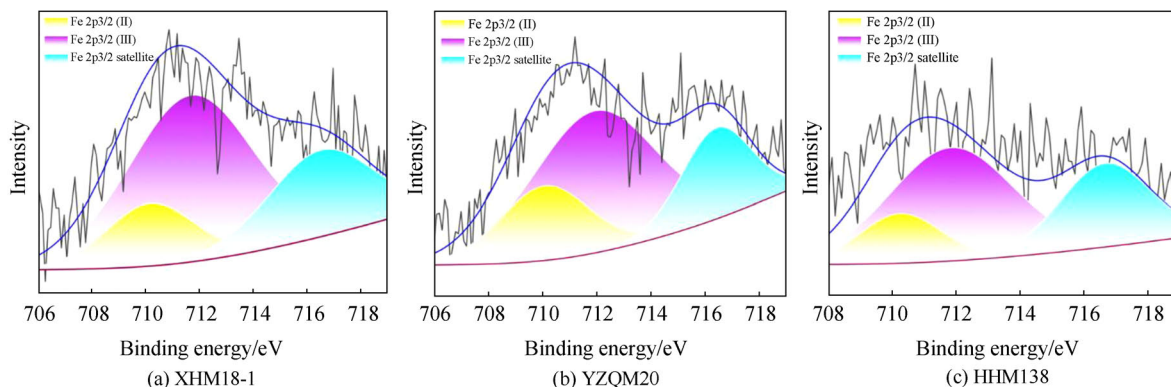


图 10 不同釉色样品釉面的 XPS 拟合谱

Fig. 10 Fitted XPS spectra of the glaze surface for samples with different colors

XHM18-1、YZQM20、HHM138 胎体的热膨胀曲线如图 11 所示。由图 11 可见, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 之前, 曲线呈现微弱的膨胀, 这与样品中残余吸附水的脱除过程相对应^[19]; 在 200~600 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间, 曲线出现宽缓的收缩台阶, 此为黏土矿物发生脱羟反应所致。不同样品的热膨胀行为最显著的分化出现在高温区。研究表明, 当重烧温度超过样品的历史最高温度(约 800 $^{\circ}\text{C}$)时, 会引发新的化学反应, 致使热

膨胀曲线持续收缩。据此, 在曲线的膨胀段与收缩段分别作切线, 以其交点向加热曲线引垂线, 垂足所对应的温度即为铅釉陶的收缩起始温度, 该温度通常被视作烧成温度^[20]。因此, XHM18-1、YZQM20、HHM138 的烧成温度分别为 925、946 $^{\circ}\text{C}$ 和 886 $^{\circ}\text{C}$, 这一结果证实了汉代铅釉陶的低温烧成特性。尽管三者存在一定温度差异, 但这反映了当时窑温控制的实际水平, 且与 XRD 分析结论一致。

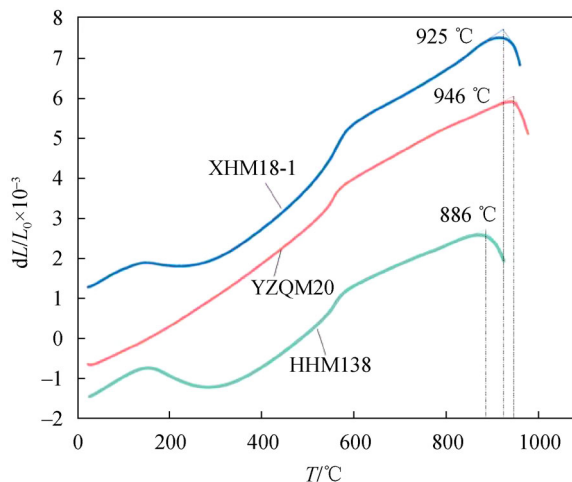


图 11 不同釉色样品胎体的热膨胀曲线

Fig. 11 Thermal expansion curves of the body for samples with different glaze colors

3 结论

1) 汉代铅釉陶胎体呈砖红色, 以 Fe_2O_3 和 TiO_2 作为着色剂, 其化学组成和物相均与墓葬区黏土高度一致, 且不同釉色胎体成分相近, 具有普通易熔黏土特征, 表明制胎原料就地取土, 并于当地烧制。

2) 汉代铅釉陶釉色分为黄色、绿色、黄绿色 3 种, 黄釉以 Fe_2O_3 为主着色剂, 绿釉以 CuO 为主着色剂, 黄绿釉的 Fe_2O_3 、 CuO 含量均介于二者之间。因胎、釉中 Fe_2O_3 - TiO_2 相关性一致, 而且釉中均存在赤铁矿, 表明制釉时以制胎黏土作为铁源。釉中 CuO - SnO_2 呈正相关, 说明 CuO 源自青铜。由于黏土的熔点高于青铜, 所需 PbO 含量更高, 因而

黄釉表现为低硅铅高的特征，易于产生“银釉”病害。基于此，在文物保护实践中，需对黄釉器物实施更严格的微环境控制，避免银釉病害的发生。此外，胎、釉中 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ 相关性不一致，说明釉中额外添加了石英砂等富硅原料。

3) 汉代铅釉陶的烧成工艺均采用氧化气氛，烧成温度控制在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内。分析表明，尽管釉色存在差异，但其烧成温度与气氛均采用了相近的工艺条件。

参考文献:

- [1] 宋远茹. 汉代釉陶玩具俑考证: 以西安、洛阳地区出土微型釉陶俑为例[J]. 中原文物, 2023(5): 132–139.
SONG Yuanru. Cult Relics Cent China, 2023(5): 132–139.
- [2] 罗云昊. 汉代低温铅釉陶器研究[J]. 青年文学家, 2016(11): 172.
LUO Yunhao. Youth Lit, 2016(11): 172.
- [3] 王勇刚, 王沛, 李延莉. 陕西甘泉出土的汉代复色釉陶器[J]. 文物, 2010(5): 63–77.
WANG Yonggang, WANG Pei, LI Yanli. Cult Relics, 2010(5): 63–77.
- [4] 陈彦堂. 关于汉代低温铅釉陶器研究的几个问题[J]. 古代文明(辑刊), 2005(4): 303–315.
CHEN Yantang. J Ancient Civilizations (Ser), 2005(4): 303–315.
- [5] 刘成. 汉代低温釉陶的颜色演变规律初探[J]. 西部考古, 2006(1): 356–369.
LIU Cheng. West Archaeol, 2006(1): 356–369.
- [6] 王熠, 田卫丽. 汉代铅釉陶发展综述[J]. 文博, 2010(2): 17–23.
WANG Yi, TIAN Weili. Relics Museology, 2010(2): 17–23.
- [7] 王天艺. 汉代复色低温铅釉陶器初探[J]. 考古与文物, 2018(6): 78–88.
WANG Tianyi. Archaeol Cult Relics, 2018(6): 78–88.
- [8] SHI P, WANG F, ZHANG B, et al. Study on the coloring mechanism of the Ru celadon glaze in the Northern Song Dynasty[J]. Ceram Int, 2020, 46(15): 23662–23668.
- [9] ZHANG B, WANG H, He X L, et al. Correlation study on firing temperature and color of plain pottery exca-vated from the Tang Dynasty tomb of Liu Jing in Shaanxi, China[J]. Heritage Sci, 2023, 43(8): 3816–3829.
- [10] 李文杰. 古代制陶所用黏土及属和料: 兼及印纹硬陶与原始瓷原料的区别[J]. 文物春秋, 2021(1): 39–46.
LI Wenjie. Cult Relics Hist, 2021(1): 39–46.
- [11] 杨长安, 曹志超, 罗宏杰, 等. 顶杆热膨胀法测定低温陶的烧成温度[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(3): 640–646.
YANG Changan, CAO Zhichao, LUO Hongjie, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(3): 640–646.
- [12] 杜星雨, 崔剑锋. 陕西延安出土汉代铅钡复色釉陶科技分析及研究[J]. 考古学研究, 2022(2): 247–259.
DU Xingyu, CUI Jianfeng. Archaeol. Res, 2022(2): 247–259.
- [13] CHANG D X, MA R J, ZHANG L R, et al. Characterizing the chemical composition of Tang Sancai wares from five Tang dynasty kiln sites[J]. Ceram Int, 2020, 46(4): 4778–4785.
- [14] YIN X S, HUANG T J, GONG H. Chemical evolution of lead in ancient artifacts-A case study of early Chinese lead-silicate glaze[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(5): 2222–2228.
- [15] ZHANG K X, WU C, ZHAO J, et al. The corrosion mechanism of lead-glazed pottery in Han dynasty[J]. NPJ Mater Degrad, 2024, 8: 10.
- [16] 何秋菊, 吕淑玲, 裴亚静, 等. 曹村窑青黄釉陶表面腐蚀物成分及形成原因初步分析[J]. 文物保护与考古科学, 2014, 26(2): 16–21.
HE Qiuju, LV Shuling, PEI Yajing, et al. Sci Conserv Archaeol, 2014, 26(2): 16–21.
- [17] LIU Z J, HAN Y X, HAN L G, et al. Micro-Raman analysis of the pigments on painted pottery figurines from two tombs of the Northern Wei Dynasty in Luoyang[J]. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc, 2013, 109: 42–46.
- [18] ZHAO W J, LI J H, FANG K K, et al. Colouring mechanism and firing technology of white porcelain from the Sui Dynasty (581–618) from the Xiangzhou kiln, Anyang, China[J]. Ceram Int, 2024, 50(20): 38128–38139.
- [19] LI J H, WANG S S, LIU X M, et al. Colouring mechanism and firing process of celadon from the Xiangzhou kiln in Anyang, China, from the 5th–7th century[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(8): 3816–3829.
- [20] 鲁晓珂, 徐娣松, 李伟东. 顶杆热膨胀法测定古陶瓷烧成温度的应用研究[J]. 文物保护与考古科学, 2020, 32(5): 70–80.
LU Xiaoke, XU Changsong, LI Weidong. Sci Conserv Archaeol, 2020, 32(5): 70–80.

作者贡献声明:

施 佩: 论文构思与形势分析, 文稿审阅与修改及资金筹措
郭子琪: 数据采集与验证, 实验操作, 初稿撰写
殷宇鹏: 提供考古样品及背景信息
耿庆刚: 提供考古样品及背景信息
杨利平: 整理考古样品并核对背景资料
王小蒙: 审核样品信息并提供研究支持
王 芬: 研究方法设计与项目监督
朱建锋: 监督指导、审阅与修订
王 卓: 研究方法设计与数据管理
张 彪: 监督指导, 文稿审阅及经费支持

Raw Materials and Firing Techniques of Han Dynasty Lead-Glazed Pottery Unearthed in Shaanxi

SHI Pei¹, GUO Ziqi¹, YIN Yupeng², GENG Qinggang², YANG Liping², WANG Xiaomeng^{2,3}, WANG Fen¹, ZHU Jianfeng¹,
WANG Zhuo¹, ZHANG Biao¹

(1. Shaanxi Laboratory of Advanced Materials, Key Laboratory of Underground Cultural Relics Protection Materials and Technology of Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi 'an 710021, China; 2. Shaanxi Provincial Institute of Archaeology, Xi 'an 710021, China; 3. School of Archaeology and Museology, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Extended Abstract

Introduction This study systematically analyzed the chemical composition, phase, firing temperature and atmosphere of Han Dynasty lead glazed pottery unearthed from the Yangganzhai Site, China, through X-ray fluorescence spectrometer (XRF), X-ray diffractometer (XRD), Raman spectrometer (Raman), thermal expansion meter, X-ray photoelectron spectrometer (XPS), etc., and explored its raw material composition and firing process. The results show that the chemical composition and phase of all sample bodies are similar to those of the clay in the burial area of the Yangganzhai site, so the raw materials used for making the bodies are all local clay. The glaze colors are divided into three types, *i.e.*, yellow, green and yellow-green. The yellow glaze mainly uses Fe_2O_3 provided by the clay for making the body as a coloring agent, while the green glaze mainly uses CuO provided by bronze as a coloring agent. The content of Fe_2O_3 and CuO in the yellow-green glaze is between the two. Because the melting point of clay is higher than that of bronze, yellow glaze needs to increase lead-rich raw materials and reduce silicon-rich raw materials to lower the melting temperature of the glaze, resulting in yellow glaze showing the characteristic of "high lead and low silicon", while green glaze is the opposite, with yellow-green glaze lying between the two. Although there are differences in the types of colorants and glaze formulas, the samples of the three glaze colors are all fired in an oxidizing atmosphere at the firing temperatures controlled at 850–950 °C.

Methods In this study, we analyzed the chemical composition and phase composition of the body and glaze in 29 samples to investigate their raw materials and firing techniques by XRF, XRD, Raman spectroscopy, and other techniques.

Results and discussion Based on the colorimetric parameter analysis of glaze samples, they can be categorized into three types, *i.e.*, yellow, green, and yellow-green. The saturation (C^*) of yellow and yellow-green glazes exhibits a significant variation, while green glazes show a greater consistency. This variation is correlated to the types and concentrations of colorants in the glazes. The body color is uniform and stable, with coloration primarily influenced by saturation. All the body samples are colored with Fe_2O_3 and TiO_2 , exhibiting the similar chemical compositions and phase characteristics. This indicates that the body material likely originates from the same type of common, easily fusible clay, presumably sourced from the Yangganzhai site. The chemical composition of the glaze layers reveals that yellow glazes have the lowest SiO_2 content and the highest PbO content, while green glazes exhibit the opposite pattern. This may be related to coloration requirements and the fluxing effect of PbO . The coloring agents originate from bronze, and the glaze materials incorporate clay from the body production process as an iron source. The XRD patterns and Raman spectra further confirm the presence of quartz, feldspar, mica, and hematite phases in both body and glaze. The XPS analysis reveals Fe^{3+} as the predominant iron species. Combined with thermal expansion measurements indicating firing temperatures at 850–950 °C, these results collectively confirm the samples are fired in an oxidizing atmosphere.

Conclusions The lead-glazed pottery bodies of the Han Dynasty could be brick red in color, with Fe_2O_3 and TiO_2 as colorants. Their chemical composition and phase were highly consistent with the clay of the site, and the components of the bodies with different glaze colors were similar. They had the characteristics of common fusing clay, indicating that the raw materials for making the bodies were taken from the local soil and fired locally. The lead glazed pottery of the Han Dynasty had three glaze colors, *i.e.*, yellow, green and yellowish-green. The yellow glaze mainly used Fe_2O_3 as the main colorant, while the green glaze mainly used CuO . The content of Fe_2O_3 and CuO in the yellowish-green glaze was between the two. Since the correlation of Fe_2O_3 - TiO_2 in the body and glaze was consistent, and hematite appeared in both glazes, indicating that the clay used for making the body was used as the iron source during glaze production. There could be a positive correlation between CuO and SnO_2 in the glaze, indicating that CuO originated from bronze. Because the melting point of clay was higher than that of bronze, the required PbO content was also higher. Therefore, yellow glaze showed the characteristics of low silicon and high lead, and was prone to "silver glaze" diseases. However, the correlation between SiO_2 and Al_2O_3 in the body and glaze was inconsistent, indicating that silicon-rich raw materials such as quartz sand were added to the glaze. The lead-glazed pottery of the Han Dynasty was all fired in an oxidizing atmosphere, with the firing temperature controlled at 850–950 °C. The analysis showed that although there were differences in glaze colors, the similar process conditions were adopted for the firing temperature and atmosphere.

Keywords the Han Dynasty; lead-glazed pottery; raw material; firing process