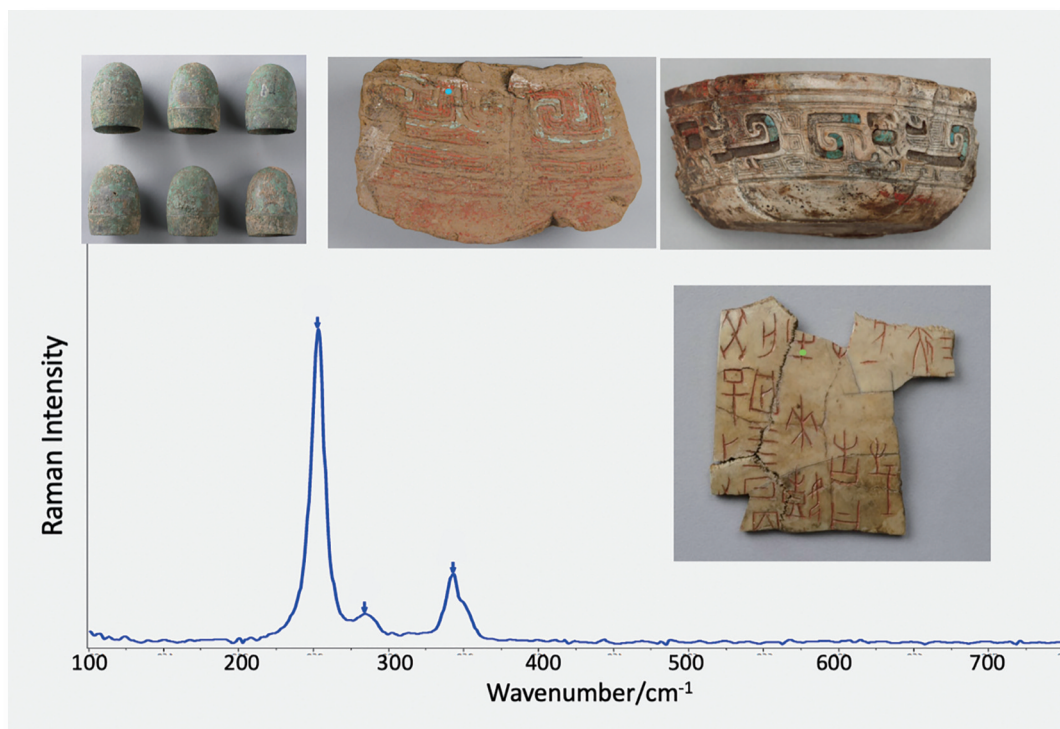


殷墟出土甲骨、文物、棺土的 拉曼光譜分析



陳光宇 劉致慧 何毓靈 柯維盈 黃銘崇

古今論衡 第 37 期 2021.12

摘要

本文就中央研究院歷史語言研究所（以下簡稱「中研院史語所」）藏安陽小屯出土有代表性的商代文物、甲骨，以及最近安陽王峪口南地出土墓葬棺土進行拉曼光譜分析。實驗結果確定商代施用於甲骨刻辭、文物塗飾、墓葬等所用朱色顏料幾乎全為純度極高的硃砂粉，但少數甲骨填朱也用紅赭石。人類使用赭石硃砂的歷史直溯石器時代，商代墓葬施硃的習俗延續舊石器時代墓葬的赭石傳統，完全符合張光直氏所提「瑪雅·中國文化連續體」模式，是由舊石器時代流傳後世的一個重要文化元素。除墓葬外，甲骨填朱現象值得重視。殷墟出土商代甲骨十數萬片，甲骨研究已成顯學，觸及領域甚多，可供分析參數不少，但關於甲骨刻辭填色，迄未見系統研究。利用顯微拉曼光譜儀器可以迅速無損取得甲骨填色數據，辨識刻辭填色分佈。未來可以結合全版刻辭安排、刻辭內容、貞人、兆璽等各種參數，進一步研究殷商占卜過程及刻辭填色的功能。此外商代多種文物所見朱色殘留俱為高純硃砂，顯示硃砂在商代的廣泛用途。我們也以可攜 X 射線螢光光譜儀為王峪口南地 M103 棺土取得汞元素光譜，說明未來田野考古工作可以使用 X 射線螢光儀就地迅速取得有關硃砂在墓葬與宮殿建築遺址的留存及分佈。

一、遠古朱色顏料

含三氧化二鐵的紅赭石及含硫化汞的硃砂是遠古人類使用最多的紅色顏料。在荷蘭的遺址發現尼安德特人使用紅赭石的最早考古證據，距今 25 萬年。^① 在南非發現的赭石作坊距今約 10 萬年。^② 舊石器時代赭石廣泛被用在岩畫、塗身、陶器、墓葬。^③ 在靠近莫斯科距今 3 萬多年的松基爾遺址（Sunghir site）發現兩個墓葬出土大量精美陪葬品。一號墓葬為成年男性，二號墓為兩個少年，三具骨骸均覆以紅色赭石。^④ 在英國威爾斯距今 3 萬多年的帕維蘭洞穴（Paviland Cave）出土殘骸完全為赭石所染，被稱為帕維蘭赭女（Red Lady of Paviland Cave）。^⑤ 北京周口店龍骨山發現距今 3 萬年左右的山

* 陳光宇：紐澤西州立羅格斯大學，劉致慧：中央研究院歷史語言研究所，何毓靈：中國社會科學院考古研究所，柯維盈、黃銘崇：中央研究院歷史語言研究所。

** 中央研究院關鍵突破種子計畫成果之一，計畫名稱：甲骨文的時間與空間（二），計畫主持人：黃銘崇，計畫編號：AS-GC-108-11。

① W. Roebroeks et al., "Use of Red Ochre by Early Neandertals," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 109.6 (2012): 1889-1894; D. L. Hoffmann et al., "U-Th Dating of Carbonate Crusts Reveals Neandertal Origin of Iberian Cave Art," *Science* 359 (2018): 912-915.

② C. S. Henshilwood et al., "A 100,000-Year-Old Ochre-Processing Workshop at Blombos Cave, South Africa," *Science* 334 (2011): 219-222.

③ 周玉端、翟天民、李桓，〈舊石器時代人類對赭石的利用〉，《江漢考古》2017.2：43-51。

④ M. Sikora et al., "Ancient Genomes Show Social and Reproductive Behavior of Early Upper Paleolithic Foragers," *Science* 358 (2017): 659-662.

⑤ Ruth Siddall, "Mineral Pigments in Archaeology: Their Analysis and the Range of Available Materials," *Minerals* 8.5 (2018): 201-236.

頂洞人，屍骨周圍撒有赤鐵礦粉，洞穴周圍出土的石器、骨器、石珠、貝殼、獸牙多被染紅。^⑥在土耳其西南距今9千年的加泰土丘遺址出土墓葬同時使用赭石與硃砂。^⑦在塞爾維亞距今6500年的溫查Vinča文化^⑧及距今7300年的伊比利半島（Iberian peninsula）銅石文化^⑨都有墓葬施用硃砂的例子。在西班牙帕倫西亞（Palencia）出土距今6000多年的墓葬，其中人骨為幾十公斤的硃砂覆蓋。^⑩中國境內使用硃砂最早記錄是距今6000年在河姆渡遺址出土的木胎圈足漆碗。^⑪墓葬施用硃砂的較早考古證據出現於距今5300年的安徽凌家灘遺址與河南靈寶西坡遺址。^⑫距今4500年的陶寺遺址墓葬也普遍使用硃砂，如M271墓坑留有硃砂層可見鮮紅頭骨。特別是中型墓M1650出土完整骨架，周身裹以平紋織物，遍撒厚約0.5公分硃砂層。此外陶寺遺址還出土陶片朱書文字，陶器彩繪也用硃砂顏料。^⑬距今4000年夏代晚期的二里頭遺址所見中型墓槨棺塗朱，墓底多鋪硃砂。^⑭墓葬施朱的傳統在中國境內由舊石器時代的周口店，新石器時代的仰韶文化、陶寺文化經過二里頭文化，貫穿早商二里崗而至晚商殷墟，持續沒有間斷。但是在境外歐亞大陸墓葬施用朱的赭石與硃砂傳統在新石器時代之後戛然而止。但是墓葬施朱的傳統卻普遍見於中南美洲印加及奧爾梅克·瑪雅文明的貴族墓葬，包括屍身撒以硃砂再裹織物，或屍骨塗朱以及柩木棺架塗朱。最著名的兩個例子是宏都拉斯科潘邦主亞克庫毛（Yax Kuk Mo, 426-437 在位）及其王后的墓葬（稱為瑪格麗特墓），出土屍骨完全為硃砂染紅^⑮以及墨西哥帕倫克遺址出土的帕卡爾二世王后墓（又稱紅后墓）頭骨屍骸遍染硃砂，石棺內壁至今仍呈鮮紅色。^⑯

- ^⑥ Feng Li et al., "Re-dating Zhoukoudian Upper Cave, Northern China and its Regional Significance," *Journal of Human Evolution* 121 (2018): 170-177; C. J. Norton and J. J. H. Jin, "The Evolution of Modern Human Behavior in East Asia: Current Perspectives," *Evolutionary Anthropology* 18 (2009): 247-260.
- ^⑦ S. D. Haddow and C. J. Knüsel, "Skull Retrieval and Secondary Burial Practices in the Neolithic Near East: Recent Insights from Çatalhöyük, Turkey," *Bioarchaeology International* 1.1/2 (2017): 52-71.
- ^⑧ U. B. Mioč et al., "Ochre Decor and Cinnabar Residues in Neolithic Pottery from Vinča, Serbia," *Journal of Raman Spectroscopy* 35.10 (2004): 843-846.
- ^⑨ M. A. Hunt-Ortiz et. al., "Neolithic and Chalcolithic—VI to III Millennia BC—Use of Cinnabar (HgS) in the Iberian Peninsula: Analytical Identification and Lead Isotope Data for an Early Mineral Exploitation of the Almadén (Ciudad Real, Spain) Mining District," *History of Research in Mineral Resources* (Madrid: Instituto Geológico y Minero de España, 2011), pp. 3-13.
- ^⑩ J. Martin-Gil et al., "The First Known Use of Vermillion," *Experientia* 51 (1995): 759-761.
- ^⑪ 浙江省文物考古研究所編，《河姆渡：新石器時代遺址考古發掘報告》（北京：文物出版社，2003），頁291；陳元生等，〈史前漆膜的分析鑑定技術研究〉，《文物保護與考古科學》7.2（1995）：12-20。
- ^⑫ 中國社會科學院考古研究所、河南省文物考古研究所編著，《靈寶西坡墓地》（北京：文物出版社，2010），頁84, 287；方輝，〈論史前及夏時期的朱砂葬——兼論帝堯與丹朱傳說〉，《文史哲》2015.2：56-72。
- ^⑬ 高煒、高天麟、張岱海，〈關於陶寺墓地的幾個問題〉，《考古》1983.6：531-536；中國社會科學院考古研究所山西工作隊、臨汾地區文化局，〈山西襄汾縣陶寺遺址發掘簡報〉，《考古》1980.1：18-31；中國社會科學院考古研究所山西工作隊、臨汾地區文化局，〈1978-1980年山西襄汾陶寺墓地發掘簡報〉，《考古》1983.1：30-42。
- ^⑭ 中國社會科學院考古研究所二里頭隊，〈1980年秋河南偃師二里頭遺址發掘簡報〉，《考古》1983.3：199-205, 219。
- ^⑮ R. J. Sharer, "Report of the 1996 Field Season of the Early Copán Acropolis Program," FAMS, 2000; E. E. Bell et. al., "Uncovering Copan's Earliest Royal Tombs," *Expedition* 41.2 (1999): 29-35.
- ^⑯ E. Batta et al., "On Yellow and Red Pigmented Bones Found in Mayan Burials of Jaina," *Journal of Archaeological Science* 40.1 (2013): 712-722; L. R. Couoh, "Bioarchaeological Analysis of a Royal Burial from the Oldest Maya Tomb in Palenque, Mexico," *International Journal of Osteoarchaeology* 25.5 (2015): 711-721.

二、商代朱色顏料

討論施用朱色顏料需要注意兩點：(1) 朱色顏料或為赭石或為硃砂。考古報告所言硃砂往往只是目擊缺乏實驗證明。(2) 硃砂赭石過去不是考古關切重點，容易被忽略。考古報告沒有提及硃砂赭石並不表示它們不存於墓葬。同時因為地下墓室浸水，木製槨棺及棺內屍骨往往朽毀不存，原有硃砂或赭石與土壤朽木相混攪，不易識別。所以按照考古文獻材料來評估墓葬施朱所得數據往往偏低，只能視為下限。商代遺址朱色顏料除見於墓葬外，也見於甲骨刻辭及各種出土文物。最近考古發掘所見赭石硃砂現象漸為學者重視，已有數篇討論先秦墓葬施用硃砂的綜述文獻發表。¹⁷ 現擇其要者，略作簡述如下，以見一斑。

1. 墓葬

商代墓葬施用朱色顏料規模驚人。以二里頭早商墓葬 IIM2 為例，朱色顏料層遍及棺木範圍南北 2.1 公尺、東西 0.9 公尺，厚達 6 公分。¹⁸ 如果顏料確為硃砂，從施朱面積、厚度可以估算施用硃砂的體積，再從比重可得硃砂重量。估算 IIM2 墓至少用 920 公斤硃砂。又如天湖商墓 M12 所用硃砂估計達 323 公斤，前掌大商墓 BM4 硃砂用量為 680 公斤。至於在墓葬儀式過程中如何施用硃砂以及施朱是否有特定方式，因為盜墓破壞、地下水浸壞、或槨棺屍骨朽毀等等原因，就目前所有的考古發掘資料來看還不能確定。另外殷墟墓葬槨棺壞朽往往可見殘留漆皮，多為內紅外黑，或以紅漆為底，加以彩繪。可知商代槨棺髹漆是普遍現象。朱漆化學成分未見分析報告，猜測是將硃砂粉末放入生漆攪動均勻然後髹施於槨棺內外四壁。如果以體積 2 立方公尺的棺木為例，需要髹漆的面積達 20 平方公尺，可以想見商代墓葬朱漆用量也不會少。此外值得注意的是硃砂也被用在車馬坑，甚至也被撒在馬架。¹⁹

2. 甲骨刻辭

殷墟出土甲骨刻辭往往可見填色，早年甲骨著述或有簡略記錄甲骨填朱或填墨的情形，例如羅振玉提及其所藏龜甲「文上塗朱甚多，朱色至今明豔。」²⁰ 中研院史語

¹⁷ 陳光宇，〈甲骨刻辭塗朱與商代硃砂〉，張光明、徐義華主編，《甲骨學暨高青陳莊西周城址重大發現國際學術研討會論文集》（濟南：齊魯書社，2014），頁 335-344；方輝，〈論史前及夏時期的朱砂葬——兼論帝堯與丹朱傳說〉，頁 56-72。董豫、方輝，〈先秦遺址出土朱砂的化學鑑定和產地判斷方法評述〉，《東南文化》2017.5：89-95。

¹⁸ 中國社會科學院考古研究所二里頭隊，〈1980 年秋河南偃師二里頭遺址發掘簡報〉，頁 199-205, 219。

¹⁹ 中國社會科學院考古研究所二里頭隊，〈1980 年秋河南偃師二里頭遺址發掘簡報〉，頁 199-205, 219；中國社會科學院考古研究所安陽工作隊，〈殷墟西區發現一座車馬坑〉，《考古》1984.6：505-509。

²⁰ 羅振玉，《殷商貞卜文字考》（宣統二年〔1910〕玉蘭齋石印本），頁 31；王襄，《簠室殷契徵文》（天津博物院石印本，1925），〈考釋上·天象五〉；容庚、瞿潤縉，《殷契卜辭》（1933），見《容庚學術著作全集》第 1 冊（北京：中華書局，2011），頁 171, 245-246。

所一九二八至一九三七年在安陽殷墟進行十五次科學發掘，出土甲骨片三萬以上，包括一九三六年 YH127 坑 17096 塊甲骨，陸續整理出版的《殷虛文字·甲編》、《殷虛文字·乙編》都有記錄甲骨填色。一九五四年史語所遷址南港後張秉權等開始進行 YH127 坑出土甲骨綴合工作，一九五七年出版的《殷虛文字·丙編》詳細記錄刻辭顏色。例如對《丙編》第一版大龜腹甲的記述：「其中粗筆大字的刻槽裡，填著朱色，但大部分已因年久色褪，僅存淺淡的痕跡，細筆小字，則填褐色，亦有褪色現象，那種褐色，可能是由朱和墨調成的，也可能是由朱色經過還原作用而變成的。」²¹ 一九七三年小屯南地出土達五千多片甲骨以及一九九一年在花園莊東地 H3 坑出土 659 片龜腹甲 25 片背甲及 5 片卜骨。在《小屯南地甲骨》及《殷墟花園莊東地甲骨》兩種大型著錄也都依據整理者的目擊觀察記述出土甲骨卜辭填色情形。例如《殷墟花園莊東地甲骨》第 1683 頁對花東 295 版（H3:882）記述：「甲面呈黃褐色，甲尾略有灰斑……本版字中塗朱」。這些著錄是目前研究甲骨填色的唯一原始紙本資料。我們團隊最近以史語所典藏 YH127 坑甲骨為原始材料開展對甲骨填色的研究。²²

3. 朱書

小屯殷墟婦好墓東偏南 22 公尺處的 M18 墓出土玉戈，援上有用毛筆書寫七個朱色文字。²³ 在小屯東北地甲四基址 1 號灰坑出土一件陶器（87H1：16），該器口沿內殘存朱書文字六字，與 M18 墓朱書玉戈書體相似。²⁴ 一九八五年在殷墟劉家莊發掘的六十二座殷代墓葬，在其中十多座墓內擾土中發現玉璋，上有朱書文字痕跡。在 M42、M45、M57 及 M64 四座墓葬中出土的十七片玉璋殘片仍能辨認文字。古代玉璋用於祭祀、斂尸、軍事、外交，其上文字可能關乎殷商禮制有宗教含義。²⁵

4. 顏料

婦好墓出土玉臼（M5：1）、玉杵（M5：596）各一件，玉臼表面粗糙，內部光滑，滿染朱色，極可能是用來研磨硃砂粉。另外出土一件玉盤（M5：351）其後端雕有兩面雕鸚鵡紋，有紐可懸掛，盤底則染滿朱色，應是硃砂。²⁶ 花園莊東地 M54 墓出土一件石質三孔調色器，三孔內分別保存有紅、綠、黑三色顏料。紅色顏料即為硃砂。²⁷ 一

²¹ 張秉權，《小屯第二本·殷虛文字·丙編上輯（一）》（臺北：中央研究院歷史語言研究所，1957），〈殷虛文字丙編考釋〉，頁 2。

²² 柯維盈、林百尉、劉致慧、黃銘崇、陳光宇，〈甲骨刻辭之填色及其意義——以 YH127 坑為例〉，發表於臺中逢甲大學中文系主辦，「第 21 屆中區文字學學術研討會」（2019.06.01）；陳光宇、劉致慧、柯維盈、林百尉、黃銘崇，〈甲骨刻辭填色的拉曼光譜分析〉，發表於「紀念甲骨文發現 120 周年國際學術研討會」（2019.10.18-20）。

²³ 中國社會科學院考古研究所安陽工作隊，〈安陽小屯村北的兩座殷代墓〉，《考古學報》1981.4：491-518。

²⁴ 中國社會科學院考古研究所安陽工作隊，〈1987 年安陽小屯村東北地的發掘〉，《考古》1989.10：893-905。

²⁵ 王輝，〈殷墟玉璋朱書文字蠡測〉，《文博》1996.5：3-13。

²⁶ 中國社會科學院考古研究所編著，《殷墟婦好墓》（北京：文物出版社，1980），頁 8。

²⁷ 中國社會科學院考古研究所編著，《安陽殷墟花園莊東地商代墓葬》（北京：科學出版社，2007），頁 214。

九二九年董作賓在《安陽發掘報告》也提到殷墟出土的「調朱器」及「朱砂粒」。²⁸這些墓葬出土的調色器、調色盤其功能為何，還待進一步研究。

5. 儲藏

河南偃師二里頭早商時期宮殿遺址，三個鋪有大量硃砂的土坑：K3、K4 及 K5。出土玉器和銅器均被裹在硃砂之中。土坑 K3 中之小坑的面積為 1.26 平方公尺，硃砂厚度約 5-6 公分。折算體積相當 63 公升。原報告沒有提及 K4 及 K5 的大小及硃砂層厚度。我們假設 K4 及 K5 面積與 K3 中的小坑相似，並採用純硃砂密度為 8.1g/cm³ 來換算重量，估計三個硃砂坑即用了至少 180 公升的硃砂，以硃砂比重算來，相當於一噸半的重量，十分可觀。²⁹以硃砂坑來儲藏銅器、玉器意義何在尚待探究。

以上所引考古文獻資料多未提及檢測，也沒有實驗數據證明所見朱色顏料確為硃砂。要進一步確定商代使用硃砂的普及性及深入瞭解商代文物墓葬施用朱色顏料的分佈、性質、功能，必須開發非侵入性、快速、精準的實驗室檢測技術方法，並且開發可以施用於田野考古工作的檢測方法。

三、商代文物與甲骨的光譜分析

1. 檢測方法

目前我們的光譜分析檢測使用拉曼光譜儀及 X 射線螢光儀。一九二八年拉曼發現光線透過透明液體時有散射現象，同時發現散射光的頻率與入射光的頻率不同，兩者的差異值取決於分子內部化學鍵在產生散射前後的能階變化，所以散射光的頻移與分子構造有密切關係。換言之利用拉曼現象所得到的頻率移動光譜可以視為該化合物的「分子指紋」。因為拉曼散射光強度只有入射光的千萬分之一，不易檢測。等到高強度激光器問世，拉曼散射現象才能被應用到實際的分子檢測。拉曼光譜儀加上共聚焦顯微鏡及激光器可以迅速靈敏的辨識微克量樣品中的化合物，是文物保護實驗室最理想的分子檢測組合儀器。史語所文物維護實驗室採用 Horiba-iHR320 拉曼光譜儀搭配 Olympus 共聚焦顯微鏡及數種波長的雷射光源。一般樣品不須取樣或作其他處理，直接放置於顯微鏡下進行無損分析，先以 10x 物鏡聚焦於殘留顏料較集中處，再以 50x 物鏡或 80x 物鏡獲取光譜。除拉曼分析外，我們也使用 X 射線螢光光譜儀（X-ray Fluorescence Spectroscopy）。當 X 射線的能量大過分子組成原子的電離勢（ionization

²⁸ 董作賓，〈新獲卜辭寫本後記〉，《安陽發掘報告》第一期（北平：國立中央研究院歷史語言研究所，1929），頁 212-213。

²⁹ 中國科學院考古研究所二里頭工作隊，〈偃師二里頭遺址新發現的銅器和玉器〉，《考古》1976.4：259-263。

potential) 時，會產生電離現象，即原子內層軌道的電子被激發游離於原子外。此時外軌道勢能較高的電子會回補進入低勢能的內層軌道，填補遺留洞。同時釋出多餘能量以螢光形式射出，螢光波長即外層軌道與內層軌道的能量差，是特定原子能階的特性。所以 X 射線螢光光譜可以應用於辨識化合物所含元素。我們使用的手持式 X 光螢光儀 (P-XRF) 是 Thermo Scientific-Niton XL3t 900s 型，分析面積約 10 mm。

2. 王裕口南地 M103 墓棺土樣品

二〇〇九年殷墟宮殿區西南的王裕口村南地出土墓葬 M103，^{③〇} 為長方形豎穴土壙墓，墓口長 3.2 公尺，寬 1.65-1.75 公尺，深 2.36 公尺。有二層臺與腰坑，一棺一槨，棺上髹紅漆。墓主頭南腳北，俯身直肢，男性，年齡約三十歲，身上鋪一薄層似朱色顏料。殉人九人，分別位於二層臺內及棺槨之間。在填土、二層臺及腰坑內有殉狗三隻及牛、羊腿各一條。隨葬有銅、陶、玉、蚌、磨石、骨、綠松石、金箔飾品、貝、螺等。銅器中，九件為銅禮器，壺、簋與鬲各一件，觚、爵與圓鼎各二件。其餘銅器有戈二件，印章、鐃、戣、鏃、刀、鑄和鏡狀圓形銅器各一件。玉器有高冠玉人、鐃形器、虎形刻刀、魚形刻刀、紡輪形器、串珠等。另有磨石一件。陶器十三件，大部分陶器如鬲、器蓋、盆、圓底罐等被打碎放置在二層臺內。在殉人 H 頭頸下部，有骨筭組成扇面狀冠。在其周圍還有綠松石、小型田螺甚至是金箔飾品，這可能是冠上脫落下來的。墓葬年代為殷墟文化二期。從 M103 出土印章、銅器銘文可知墓主為𠂤族，為王室占卜的貞人家族，活躍於殷墟文化二、三期。與 M103 同在一個墓地的還有近四十座墓葬，其中 M94 為「甲」字型墓，青銅銘文表明其同樣為𠂤族成員，進而可推測此處應為𠂤族家族墓地。這是第一次考古發掘確認殷墟時期特殊的貞人集團墓地。我們採取極少量帶紅色顏料棺土進行拉曼光譜化學分析 (圖 1A)。採用兩種波長的激光得到的均是硃砂特徵峰 (圖 1B)，表示紅色棺土只含硃砂。棺土所得拉曼光譜幾乎完全沒有螢光背景，表示棺土所見硃砂純度極高。另外田野考古工作如果引入手持式 X 光螢光儀 (p-XRF) 可以迅速、直接、即時的檢測文物顏料的化學資訊，所以我們也嘗試以 p-XRF 檢測 M103 棺土。實驗證明可以得到清晰的汞元素光譜 (圖 1C)，確定汞為紅色顏料主要元素，完全支持硃砂純度極高的結論。

3. 甲骨刻辭樣品三件

甲骨 R035316 (《合集》06064 正) 此版已殘，刻辭塗朱，色澤鮮豔 (圖 2A)。刻辭為：「癸巳卜爭〔貞〕：〔旬〕亡田。四日丙〔申允〕虫來雉〔自西〕。」圖 2B 是刻辭

^{③〇} 中國社會科學院考古研究所安陽工作隊，〈河南安陽市殷墟王裕口村南地 2009 年發掘簡報〉，《考古》2012.12：3-25。

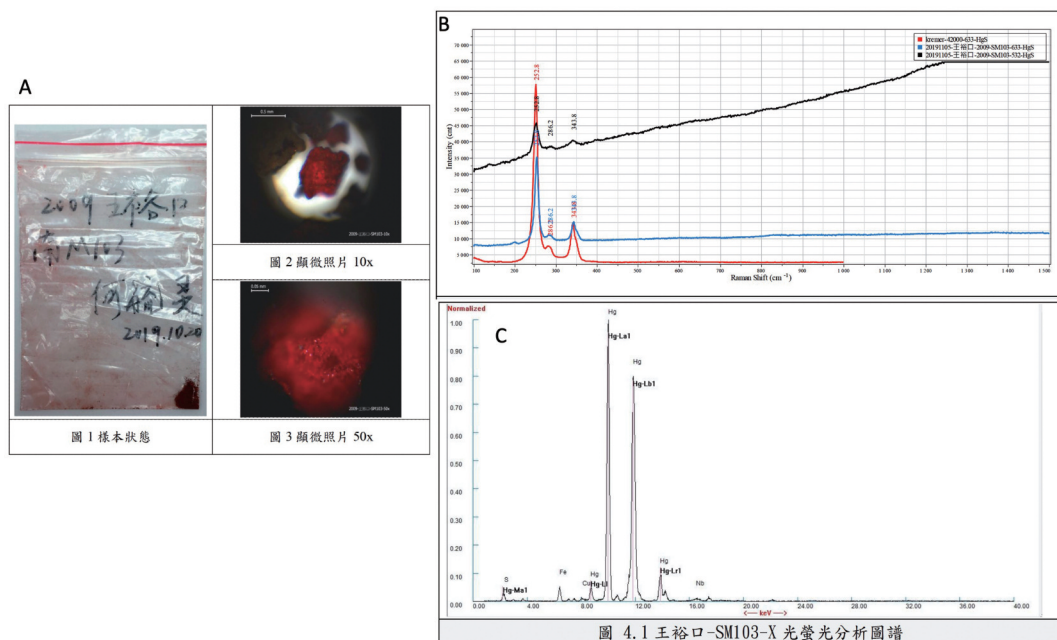


圖 1：王裕口南地 M103 棺土的拉曼光譜及 X 射線螢光光譜分析。(A) 棺土樣品及 10x 與 50x 物鏡下的紅色顏料。(B) 拉曼光譜：藍線，棺土樣品 633nm 激光照射光譜；黑線，棺土樣品 532nm 激光照射光譜；紅線，純硫化汞 633nm 激光照射光譜。(C) 棺土樣品 X 射線螢光光譜。

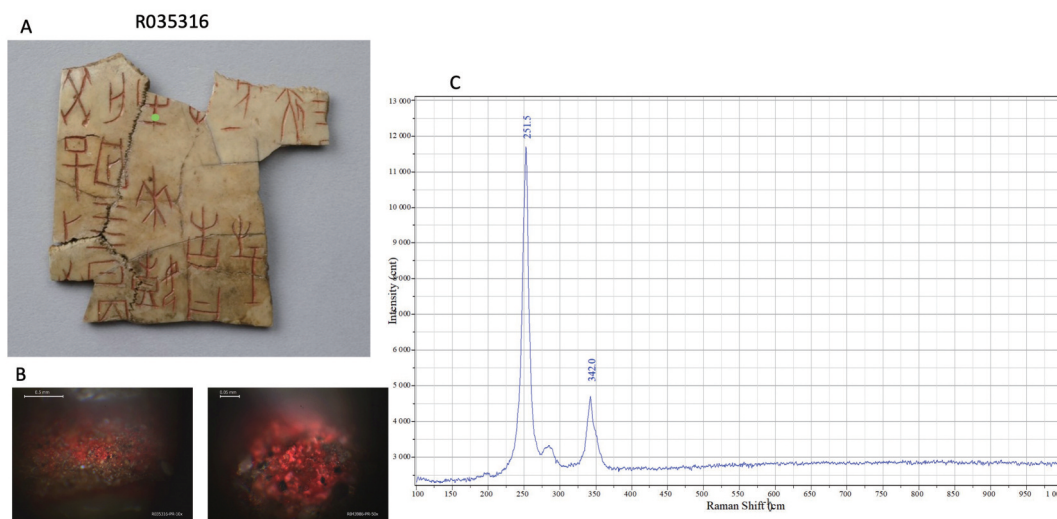


圖 2：R035316 《合集》06064 正) 甲骨刻辭的拉曼光譜分析。(A) R035316 版正面。(B) 10x 與 50x 物鏡所見「出」字綠點刻槽處顏料微粒。(C) 633nm 激光照射「出」字綠點刻槽處拉曼光譜。

「虫」字綠色點處在 10 倍與 50 倍顯微鏡下所見紅色顏料。在此點照射 633nm 激光取得拉曼光譜（圖 2C）。兩個極為明顯的特徵峰，其峰值與資料庫的純硫化汞完全一致，可以確定刻辭紅色來自硃砂。光譜幾乎完全沒有螢光背景，表示所用硃砂顏料純度極高。圖 3A 為 R044327（《合集》14206 正）刻辭填朱，朱色鮮亮。刻辭為「癸丑卜爭貞帝弗若」。圖 3B 是「貞」字紅點處在 10 倍及 50 倍顯微鏡下所見紅色顏料，激光照射紅點處取得拉曼光譜（圖 3C），可見兩個特徵峰 254.0 、 342.5cm^{-1} ，與資料庫的純硫化汞的拉曼特徵峰值（ 253.7 、 342.9cm^{-1} ）相同（圖 3D），可以確定填朱顏料為硃砂。光譜不見螢光背景，說明填色硃砂純度極高。甲骨 R044361（《合集》14211 反）為龜腹甲背面（圖 4A），下半部殘。刻辭：「王〔占曰其〕虫來孽。」虫字在顯微鏡 50 倍物鏡下朱色顏料明顯（圖 4B），用激光照射取得拉曼光譜如圖 4C 所示。明顯見到特徵峰 226.0 、 292.4 、 411.3 、 612.3 、 1364.4 、 1392.9cm^{-1} ，可與資料庫中赤鐵礦的拉曼特徵峰 223.4 、 289.3 、 401.7 、 600.48 、 1294.9cm^{-1} 相對照（圖 4D），顯示刻字填朱用紅赭石。目前我們用拉曼分析已經精準無損的檢測了約三十版甲骨刻辭填色顏料，可以確定甲骨刻辭填朱主要使用硃砂，但是至少有三版使用紅赭石以及硃砂與紅赭石的混合物。^{③1}

4. 文物樣品

象牙鑲嵌綠松石豆（R011007）一九三四年安陽殷墟西北岡 1001 號大墓出土（圖 5A）。由二破片粘合而成，為豆形器豆盤的部分，僅存側壁帶有紋飾的部分與一段口緣，約當原器之三分之一。從喙與頭、背部的裝飾羽紋來看，紋飾應是表現猛禽。主體紋飾均為凹槽，填以綠松石。全器高 5.3 公分、直徑 13.3 公分及 8.9 公分、重 135.5 公克。表面剝脫情形極甚，紋內鑲嵌之綠松石脫落大部分，側斷面有剝落兩處。不過可以想見原器器身與鑲嵌部分白、綠交相輝映。觀察器內表面，似有褐色膠體覆蓋，仍可見鮮明紅色（圖 5B）。拉曼光譜得特徵峰 253.9 、 343.1cm^{-1} （見圖 5C）與硫化汞的拉曼特徵峰值吻合，確為硃砂。陶質調色器（R000112）一九三六年安陽殷墟小屯 367 灰坑出土（圖 6A）。泥質灰陶。高 7.0、口徑 13.0、圈足徑 10.0 公分，重 757 公克。這類帶圓孔的圈足器今通稱為調色器，盤緣多處小缺，腹及足有缺。盤身中央有一較大圓孔，周圍環以五個較小的圓孔，均深入器身內。圓孔內可見白、綠、紅等不同顏色的沈澱，李濟以為是顏料碟一類的器物。^{③2}其中一圓孔周圍有暗紅色顏料殘留（圖 6B）。拉曼分析顯示在顯著寬廣的螢光背景峰上可以辨別兩個屬於硃砂的特徵峰 254.5 、 343.9cm^{-1} （圖 6C），表示殘留硃砂可能黏附於某種有機物雜質。

^{③1} 陳光宇、劉致慧、柯維盈、黃銘崇，〈甲骨刻辭填色的拉曼光譜分析〉，《甲骨文與殷商史》新 10 輯（上海：上海古籍出版社，2020），頁 458-474。

^{③2} 李永迪編，《殷墟出土器物選粹》（臺北：中央研究院歷史語言研究所，2009），頁 179。

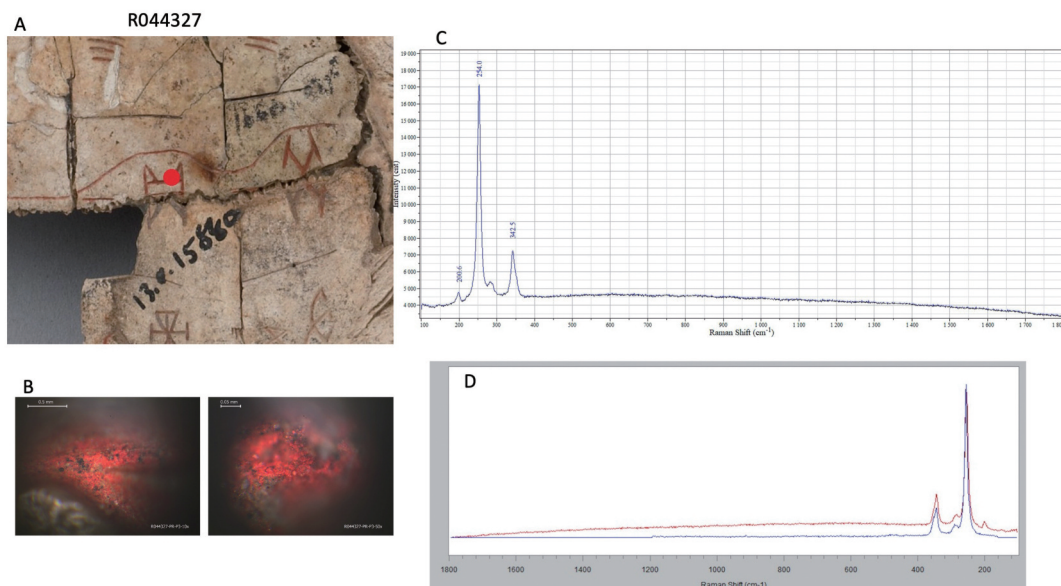


圖 3：R044327 《合集》14206 正）甲骨刻辭的拉曼光譜分析。(A) R044327 版正面「貞」字部分。(B) 10x 與 50x 物鏡所見「貞」字紅點刻槽處顏料顆粒。(C) 633nm 激光照射「貞」字紅點刻槽處拉曼光譜。(D) 刻辭拉曼光譜與純硫化汞光譜比較圖。

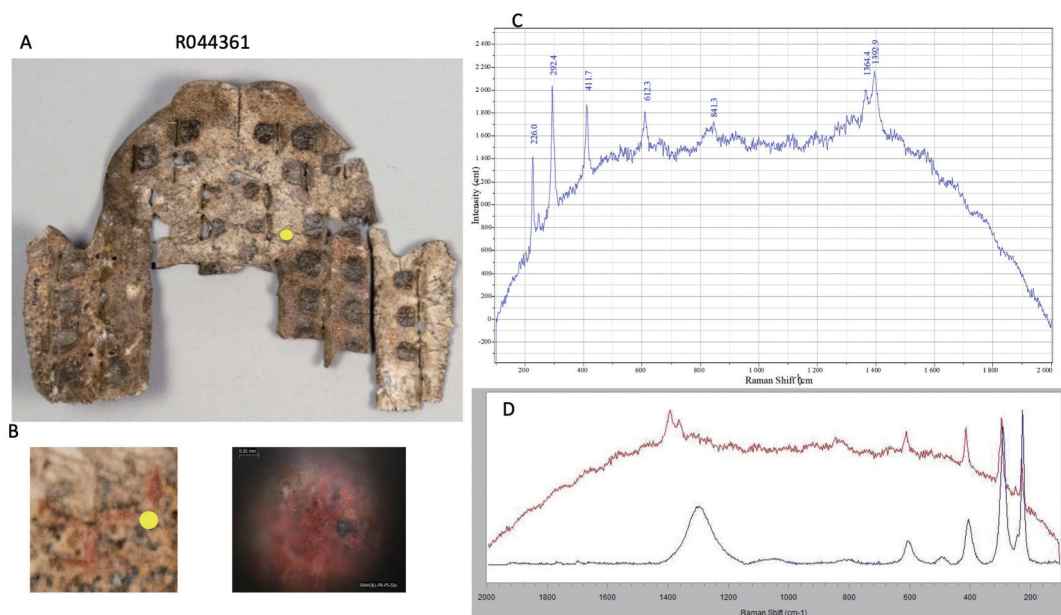


圖 4：R044361 《合集》14211 反）甲骨刻辭的拉曼光譜分析。(A) R044361 版反面。(B) 左：「出」字，黃點為激光照射處。右：50x 物鏡所見「出」字黃點處顏料。(C) 633nm 激光照射「出」字黃點處所得拉曼光譜。(D) 刻辭「出」字拉曼光譜與三氧化二鐵拉曼光譜比照。

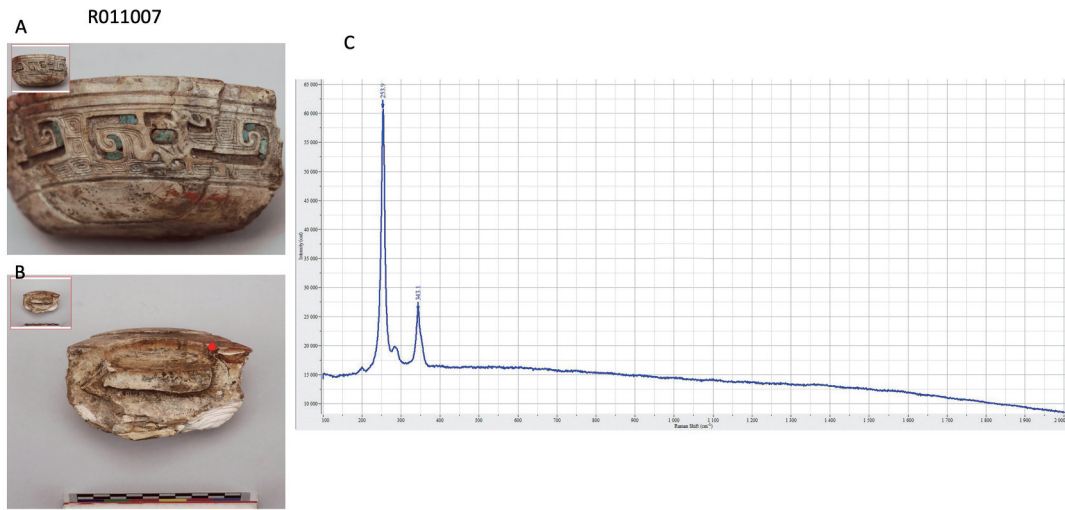


圖 5：R011007 象牙鑲嵌綠松石豆的拉曼光譜分析。(A) 象牙豆正面。(B) 象牙豆內壁，紅點處可見紅色殘留物。(C) 激光 633nm 照射紅點處所得拉曼光譜。

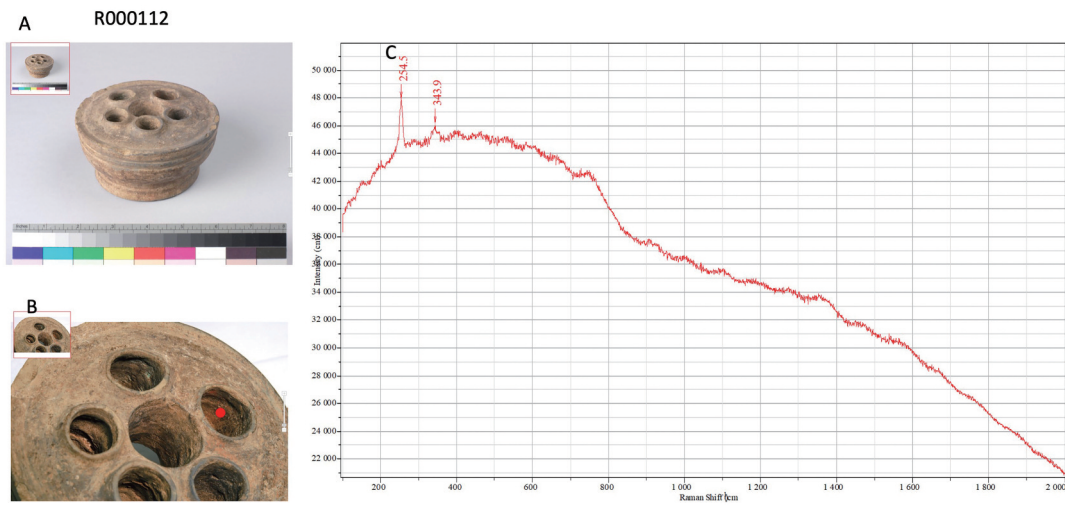


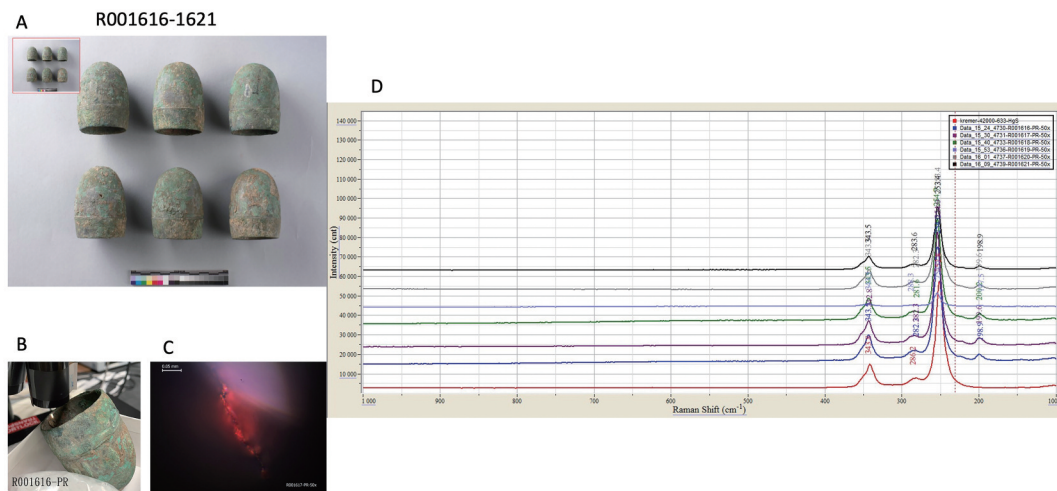
圖 6：R000112 陶質調色器拉曼光譜分析。(A) 調色器正面。(B) 圓孔內壁紅點處可見紅色殘留物。(C) 激光 633nm 照射紅點處所得拉曼光譜。

5. 彈頭形青銅器 (R001616-1621)

出土於殷墟西北岡 1588 號祭祀坑六件彈形青銅器 (圖 7A)。中空，口微斂。唇緣略厚，緣上飾一圈連續三角垂葉紋，上有一圈連續的雲紋，其餘素面無紋。器表有一半圓形範線，內部表面有朱色殘留。這六個銅彈形器高分別為 6.7、6.7、6.7、6.8、6.7、6.2 公分，口徑均為 4.6 公分，重分別為 150.3、161.8、176、166.8、184.1、185.6 公克。學者結合這組銅彈形器形制特徵，認為 M1588 所出的銅彈頭形器是嵌在木架上盛各色顏料的容器。³³將彈形器斜置顯微鏡下 (圖 7B) 可以清楚看見殘留紅色顏料 (圖 7C)。我們為每一個彈形器取得拉曼光譜確定顏料為硃砂 (圖 7D)。令人驚異的是六個彈形器的光譜與純硫化汞無異，表示六件彈形器內放的都是極為優質的純硃砂粉，經過三千年的地下埋藏，居然沒有污染，沒有變化。

6. 花土

樣品 R024942 為安陽侯家莊西北岡 1001 號大墓所得花土 (圖 8A)。大墓內的雕花木器早已腐朽不存，但是原有的朱漆花紋卻留存為花土上的朱漆印痕。³⁴花土樣品長約 32 公分、寬約 29 公分、厚 19 公分、重 3.6 公斤。樣品體積雖大，仍然可以顯微鏡在藍點處以 10 倍及 50 倍物鏡觀察殘留顏料 (圖 8B) 並照射 633nm 激光取得拉曼光譜 (圖 8C 藍線)。兩個特徵峰與純硫化汞光譜 (紅線) 完全重疊，可知花土殘留朱色顏料為極為優質的純硃砂。



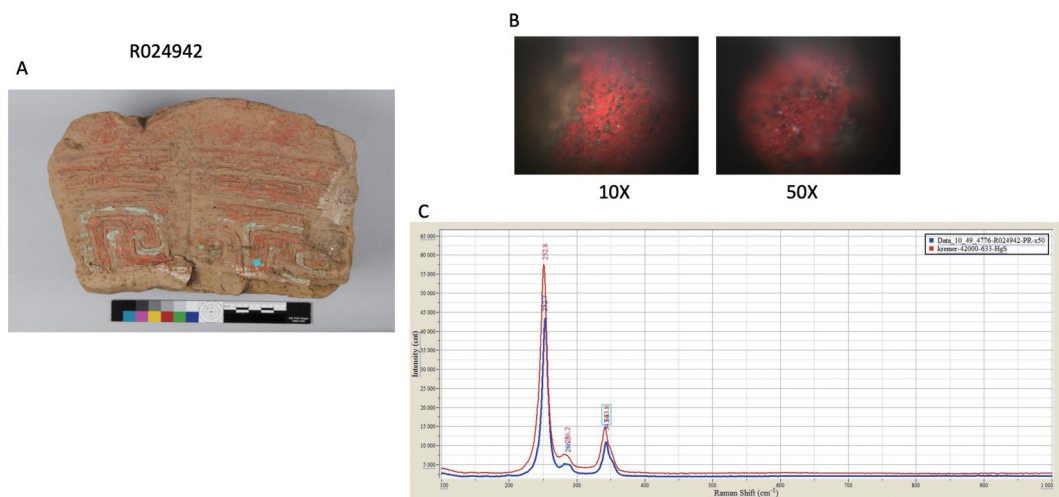


圖 8：R024942 木器遺痕花土的拉曼光譜分析。(A) 花土可見殘留紅色花紋印痕。(B) 10x 與 50x 物鏡所見花土藍點處的紅色殘留物。(C) 藍點處照射 633nm 激光所得拉曼光譜（藍線）與純硫化汞拉曼光譜（紅線）比照。

四、總結與討論

1. 數據總結

我們團隊利用光譜儀器進行商代文物朱色塗飾顏料分析目的有二：（1）對不同文物檢測的光譜儀器設定實驗條件，（2）為啟動精準快速全面檢測殷墟文物顏料的化學性質取得初步數據。本文就下列館藏殷墟出土文物樣品做了初步檢測分析：三版甲骨刻辭（圖 2-4）、一件飾綠松石象牙豆（圖 5）、一件陶質調色器（圖 6）、一組青銅彈形器（圖 7）、一塊花土（圖 8）。另外我們也檢測了最近出土的王裕口南地 M103 墓葬的微量朱色棺土（圖 1）。拉曼光譜可以精準無損的從八十多年前出土的甲骨片取得刻槽中紅色顏料的「分子指紋」，並確定其化學成分。R035316 及 R044327 兩版的光譜顯示兩個硃砂特徵峰，確定紅色顏料是硃砂。同時因為背景螢光值很低，可以確定硃砂純度極高，換言之這兩版刻辭填色用的硃砂幾乎與現代化學合成的硫化汞無異。除了硃砂外，甲骨刻辭使用的朱色顏料也有來自含氧化鐵的紅赭石（圖 4）。兩件文物的拉曼光譜都有硃砂特徵峰，表示所見紅色均含硃砂。調色器的硃砂特徵峰有很強的螢光背景（圖 6），表示顏料另有雜質或其他有機物成分。但是象牙豆所見拉曼光譜卻不見螢光背景（圖 5）。在彈形器（圖 7）、花土（圖 8）及棺土樣品（圖 1）所檢測的硃砂光譜也與純硫化汞的光譜幾乎一致，完全沒有螢光背景，純度極高，令人詫異。棺

土硃砂用來鋪撒墓底及屍身，用量遠遠大於甲骨填朱或其他塗飾，保守估計一個墓葬用量可達數百公斤。圖 1 的檢測證明王裕口南地 M103 墓朱色棺土確為硃砂，所用硃砂純度很高，這是第一次為商代墓葬施用硃砂取得化學證據。商代墓葬大概多用硃砂，不過目前我們不能排除可能也有以紅赭石取代硃砂的情況。另外普及手持式 X 光螢光儀在田野考古的應用也可以迅速在遺址發掘時取得有關硃砂、赭石在墓葬施朱、髹漆等使用的化學資訊。

2. 墓葬施朱

墓葬是原始人類具備抽象思考與開始認知生死而產生屬於精神世界，具有象徵性的活動。這種活動是人類有別於其他靈長類動物的象徵，也是人類由野蠻走向文明的主要里程碑。考古發掘所見葬儀、葬器、葬具相當程度也反映古代文化的物質與精神層面以及社會階層分化現象。舊石器時代晚期在歐亞大陸的墓葬，例如松基爾墓葬及山頂洞人都有使用赭石的習俗。新石器時代在歐亞大陸所見墓葬使用硃砂的習俗應該源自舊石器時代的紅色赭石傳統。遠古墓葬施朱（紅色赭石或硃砂）無論是覆蓋屍身或鋪撒墓棺，應該具有精神層面特定的象徵意義。令人驚異的是新石器時代末期自公元前三千年以降，硃砂或赭石在地中海圈及歐洲大陸的古文化遺址不再見於墓葬，但是墓葬施用硃砂的傳統在中國卻從新石器時代一直延續到商、周（圖 9）。另一方面墓葬施用硃砂的習俗普遍見於新大陸的奧爾梅克與瑪雅文明。³⁵ 特別著名的有宏都拉斯的科潘所出土的瑪格麗特墓，屍骨全為硃砂染紅³⁶ 以及在帕倫克城邦遺址出土的紅后墓，頭骨屍骸遍染硃砂，石棺至今仍呈鮮紅色。³⁷ 研究瑪雅文化的學者一般都認為瑪雅人在葬儀過程中以硃砂和水來代表鮮血。³⁸ 另外他們也注意到瑪雅文明中「死亡」與「日出」的關聯；太陽的日出日落，周而復始，頗有重生、再生的含義，所以施用硃砂可能也與太陽崇拜有關。³⁹

3. 瑪雅・中國文化連續體

張光直先生在上世紀末討論文明起源與發展時說：「雖然它們起源不同，但中國文明和中美文明實際上是同一祖先的後代在不同時代、不同地點的產物。我把這一整

³⁵ James L. Fitzsimmons, *Death and the Classic Maya Kings* (Austin: University of Texas Press, 2009), pp. 81-85, 281. L. Schele and P. Mathews, *The Code of Kings: The Language of Seven Sacred Maya Temples and Tombs* (New York: Simon and Schuster, 1999).

³⁶ R. J. Sharer, "Report of the 1996 Field Season of the Early Copán Acropolis Program." E. E. Bell et. al., "Uncovering Copan's Earliest Royal Tombs," pp. 29-35.

³⁷ E. Batta et al., "On Yellow and Red Pigmented Bones Found in Mayan Burials of Jaina," pp. 712-722; L. R. Couoh, "Bioarchaeological Analysis of a Royal Burial from the Oldest Maya Tomb in Palenque, Mexico," pp. 711-721.

³⁸ Stephen Houston, David Stuart and Karl Taube, *The Memory of Bones: Body, Being, and Experience among the Classic Maya* (Austin: University of Texas Press, 2006), p. 156.

³⁹ James L. Fitzsimmons, *Death and the Classic Maya Kings*, pp. 81-85, 281. L. Schele and P. Mathews, *The Code of Kings: The Language of Seven Sacred Maya Temples and Tombs*.

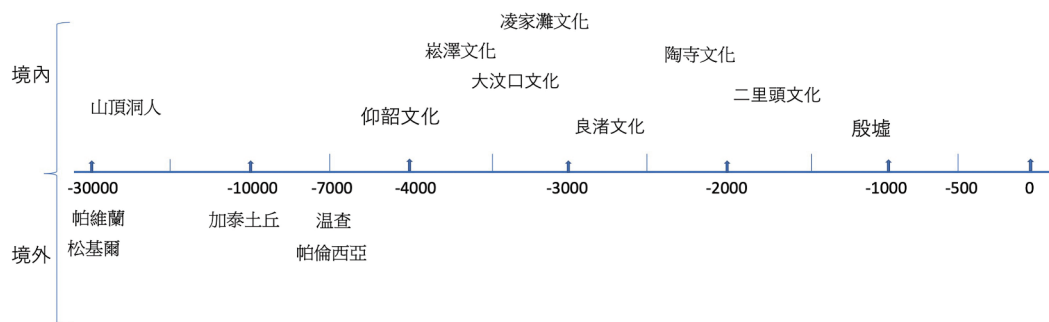


圖9：墓葬施朱（赭石或硃砂）傳統在舊石器時代及新石器時代歐亞大陸的主要文化遺址分佈時間圖。此圖在顯示墓葬施朱在舊大陸文化遺址延續的情形，所以沒有精確的標明各種文化終始的時間點。所列文化遺址均有墓葬施朱的考古證據。「境內」指中國，「境外」指東亞大陸之外。

個文化背景叫作『瑪雅·中國文化連續體』。所以這樣稱呼是因為目前我們對中國文明和瑪雅文明瞭解得比較清楚，而實際上這個連續體的地理範圍是整個舊大陸和新大陸，其時間也遠遠超過中國文明或瑪雅文明起源的時間，至少可以早到舊石器時代晚期。從這種觀點來講，我們舊石器時代的祖先，他們的文化，尤其是美術、思想和意識形態的發達程度，遠遠比我們現在從極有限的考古資料中（通常只有少數的石器類型）所看到的要高得多，而我們對他們的文化水平常常低估。二、三萬年以前大部分印第安人通過白令海峽從亞洲到美洲的時候，他們從亞洲帶到美洲的文化內容可能是意想不到的豐富的。這便是我們稱為瑪雅·中國文化連續體向新大陸的伸延。我們通過考古學和民族學的研究能夠認識到它的一些什麼內容呢？我們可以有相當把握舉出的是巫術和薩滿文化，就是在他們的世界觀中把世界分成不同的層次，巫師可以在不同層次之間往來，他從事這種溝通時有這樣一些助手和工具：各種法器，其中可能包括葫蘆、酒、藥物、各種動物和天地柱。」^{④①}因此張氏對文明起源提出一個連續與破裂理論。他說：「對中國，瑪雅和蘇美文明的一個初步的比較研究顯示出來，中國的形態很可能是全世界向文明轉進的主要形態，而西方的形態實在是個例外，因此社會科學裡面自西方經驗而來的一般法則不能有普遍的應用性。我將中國的形態叫做『連續性』的形態，而將西方的叫做『破裂性』的形態。」^{④②}這兩種發展模式主要區別在於「連續性」文明繼承了舊石器時代的文化內涵，特別是人、天的關係。換言之，中國、瑪雅等文明保存了許多遠古文化的元素，包括對宇宙、自然、祖先崇拜、生死、鬼神的認知看法。而「破裂性」起源文明則打破了人天的關係，將人從自然界抽出來，產生了人與自然界的對立（破裂）。蘇美文明是這種模式最早的代表，後來發展成為西方文明的先河。張氏理論，還需要接受更多考古數據的檢驗，特別是新舊石器

^{④①} 張光直，《考古學專題六講》（北京：文物出版社，1986），頁21；張光直，〈連續與破裂：一個文明起源新說的草稿〉，《美術、神話與祭祀》（瀋陽：遼寧教育出版社，1988），頁117-127。

^{④②} 張光直，《考古學專題六講》，頁21；張光直，〈連續與破裂：一個文明起源新說的草稿〉，頁117-127。

時代墓葬使用赭石的現象在新舊大陸的分佈。不過在初步考察遠古人類及世界主要文明有關墓葬施朱（赭石或硃砂）的習俗時，我們注意到墓葬施朱的現象在中國大陸⁴²及中美洲⁴³甚至南美洲⁴⁴從新石器時代延續到歷史時期，但在歐洲及中亞墓葬施朱似乎很少見於歷史時期（見圖 9）。墓葬施朱現象也許可以看成瑪雅—中國文化連續體模式中的重要元素之一。從陶寺、二里頭遺址到商代的硃砂墓葬與瑪雅硃砂墓葬極為近似，日後加強殷商考古與瑪雅考古的資訊交流與比較，將有助釐清人類文明起源發展從舊石器時代以降到歷史時期的脈絡。

4. 商代硃砂工業

王裕口南地 M103 墓是商代墓葬確知墓主名字的極少數例子之一。我們採取極微量棺土樣品取得拉曼光譜可知棺中覆蓋屍身的紅色顏料確為硃砂。棺墓所用硃砂純度極高，幾乎與人工合成的硫化汞相近。這個結論也為 X 射線螢光光譜證明。由 M103 的例子，我們可以推測考古文獻報告所言商代墓葬施用的紅色顏料（施朱）多半應該是純硃砂。未來田野考古可以利用便攜 X 射線螢光儀迅速測定墓葬是否使用硃砂以及硃砂覆蓋面積。從分佈面積及厚度可以估算墓葬施用硃砂的體積，再由硃砂比重可以換算硃砂用量。例如一個墓葬如果施用硃砂覆蓋面積 1 平方公尺、厚度 5 公分，可得硃砂粉體積為 50 公升，其重量即為 400 公斤。一般優質硃砂礦含硫化汞量在 20% 以上，貴州萬山等地所產辰砂可達 70%。假設商代採硃砂礦含硫化汞量平均為 50%，再假設商代製備硃砂粉顏料的工藝可達 80% 回收率，那麼製備 1 公斤的純硃砂粉顏料需要 2.5 公斤的硃砂礦，400 公斤需要 1 噸的硃砂礦石。殷墟西北地 M11 墓我們估算硃砂用量 236 公斤。二里頭 IIM2 墓估算棺木硃砂量為 920 公斤。天湖商墓 M12 硃砂量估計為 323 公斤，前掌大商墓 BM4 硃砂量為 680 公斤。四個墓葬平均每個使用 500 公斤硃砂粉，總共需要約 5 公噸的硃砂礦！再考慮除墓葬外，硃砂顏料還有許多其他用處，包括製備顏料、朱漆以便塗飾宮牆、棺槨等，可以確定殷商時代所用硃砂量應該極為可觀。除採礦及製備外，還需考慮運輸、儲存、分配等等問題，規模之大可以稱之為硃砂工業。我們曾經提出商代硃砂工業重要性也許僅次於當時的青銅工業，應有專人負責。有鑑於此，未來考古工作對於與硃砂有關資訊數據，例如硃砂礦的來源產地、採礦方式、運輸及儲存處理硃砂礦方式，硃砂礦的萃取，與硃砂製備的工作坊等，都應在考古工作計劃裡加以考慮。⁴⁵

⁴² 參註 12-14。

⁴³ 參註 15-16；A. Avila et al., "Cinnabar in Mesoamerica: Poisoning or Mortuary Ritual?" *Journal of Archaeological Science* 49 (2014): 48-56.

⁴⁴ B. Arriaza et al., "Toxic Pigment in a Capacocha Burial: Instrumental Identification of Cinnabar in Inca Human Remains from Iquique, Chile," *Archaeometry* 60.6 (2018): 1324-1333.

⁴⁵ 陳光宇，〈殷商硃砂考古回顧與展望〉，發表於中國社會科學院考古研究所、河南省文物局、安陽市人民政府主辦，「殷墟科學發掘九十周年紀念大會暨殷墟發展與考古論壇」（2018.10.13-14），頁 11-20。

5. 甲骨填朱

商代甲骨貞卜是商王或貴族與祖先神或與自然神交流的媒介，是石器時代巫術在商文明的具體表現。用拉曼光譜從商代墓葬施用硃砂我們很自然的聯想甲骨填朱除了美觀醒目外，可能有類似墓葬施朱的文化意涵。甲骨刻辭填色現象雖然很早引起學者注意，但是除了靠目擊描述刻辭顏色外，對於填色顏料的化學、功能等問題迄今未見深入研究。利用顯微拉曼光譜儀器可以迅速無損辨識取得甲骨填色數據，復原甲骨填色原來面貌，結合刻辭分佈、內容、貞人、兆璽、兆語等參數，有助進一步研究殷商占卜過程及填色功能。商代甲骨填色多為朱墨二色，墓葬殘留棺槨塗漆也多用紅黑二色。紅黑二色在功能與意涵上有無相通之處也是未來可以思考的問題。