



· 青年编委专刊 ·

贵州遵义务川汉墓出土朱砂产地研究： 硫同位素与微量元素联合溯源

温睿¹, 李昱龙^{1,2}, 史恣³, 李辰元⁴, 李延祥⁴

(1. 西北大学 文化遗产学院, 陕西 西安 710127; 2. 山西大学 考古文博学院, 山西 太原 030006;
3. 贵州省文物考古研究所, 贵州 贵阳 550000; 4. 北京科技大学 科技史与文化遗产研究院, 北京 100083)

摘要 考古遗址出土朱砂的产地来源问题遗址备受学界关注,旨在判定贵州省务川县汉墓群内6座汉墓出土朱砂的产地。通过拉曼光谱仪进行定性分析,使用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)进行硫同位素和微量元素的测定,将所获数据与中国朱砂产地信息数据库进行对比分析。结果表明:①务川汉墓群中6座汉墓所取样品均有142、250、286和341 cm⁻¹处拉曼特征振动峰,确为朱砂无疑;②结合 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 、 $\delta^{33}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 和 $\Delta^{33}\text{S}$ 多种硫同位素分析及微量元素UMAP聚类分析的结果,可确定6份样品应全部来源于务川县本地,其中WC-1来自务川县白石洞(BSD),WC-2~WC-6主要来源于务川县三坑村一带的红夜壶洞(HYH)和1020十八线(1020SBX)两处矿点;③溯源结果表明贵州省务川县一带的朱砂矿藏至迟在西汉时期即已被古代先民发现、开采与利用。该研究首次实现了我国考古遗址出土朱砂产地的精准溯源鉴定,证实硫同位素与微量元素联合分析方法可为此类研究提供有效解决方案,不仅完善了朱砂矿产地判别的方法体系,更为中国古代朱砂矿业开采史研究提供了关键的技术支撑与时代证据。

关键词 朱砂;汉墓;务川县;产地溯源;硫同位素;微量元素

中图分类号:K234.2 DOI:10.16152/j.cnki.xdxbzr.2025-06-013

Study on determining the sources of cinnabar in the Han Dynasty tombs in Wuchuan

WEN Rui¹, LI Yulong^{1,2}, SHI Min³, LI Chenyuan⁴, LI Yanxiang⁴

(1. School of Cultural Heritage, Northwest University, Xi'an 710127, China;

2. School of Archaeology and Museology, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

3. Guizhou Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Guiyang 550000, China;

4. The Institute for Cultural Heritage and History of Science & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract The provenance of cinnabar at archaeological sites has received considerable attention. This study aimed to determine the origin of cinnabar excavated from six Han Dynasty tombs in Wuchuan County, Guizhou Province. Qualitative analysis was conducted using Raman spectroscopy, while multi-collector inductively cou-

收稿日期:2025-08-16

基金项目:国家自然科学基金(52374296);国家重点研发计划(2022YFF0903800);陕西省“两链”融合重点专项(2022LL-ZD-01)。

第一作者:温睿,男,教授,博士生导师,从事科技考古研究,rwen80@163.com。

通信作者:李延祥,男,研究员,从事矿冶考古、冶金史研究,liyanxiang@metall.ustb.edu.cn。

pled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) was employed to measure sulfur isotopes and trace elements. The obtained data were comparatively analyzed against the cinnabar provenance database of China. The research results reveal three findings. ① All six samples from the Wuchuan Han tombs exhibit characteristic Raman vibration peaks at 142,250,286 and 341 cm^{-1} , confirming their identity as cinnabar;② Comprehensive analysis of“ $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$, $\delta^{33}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ ” sulfur isotopes and UMAP clustering of trace elements confirms all six samples originated locally within Wuchuan County. Specifically, WC-1 derives from Baishidong (BSD), while WC-2 to WC-6 primarily originate from Hongyehudong (HYH) and 1020 Shibaxian (1020SBX) mining sites in Sankeng Village;③ These findings demonstrate that cinnabar deposits in Wuchuan County, which were discovered, mined and utilized by ancient inhabitants no later than the Western Han Dynasty. This research presents the first precise provenance identification of archaeological cinnabar in China and demonstrates that combined sulfur isotopes and trace elements analysis offers an effective method for such studies. This work not only advances the methodological framework for cinnabar provenance identification but also provides critical technical support and chronological evidence for research into ancient Chinese cinnabar mining practices.

Keywords cinnabar; Han Dynasty tombs; Wuchuan County; origin traceability; sulfur isotopes; trace elements

朱砂即硫化汞类矿物辰砂族辰砂,化学构成为硫化汞(HgS),是汞矿中最常见和最主要的矿物。根据考古发现可知,公元前四千纪前后古代先民已经开始使用朱砂,如在湖北荆门龙王山墓地 M10 和河姆渡遗址第三文化层的器物中都发现朱砂使用的证据^[1]。至龙山文化中晚期,陶寺遗址的先民对墓葬和祭祀仪式中朱砂的使用进行了规范,且多用于大、中型墓葬,形成了明显的等级性^[2-3]。《周礼·地官司徒》中记载“矿人掌金玉锡石之地,而为之厉禁以守之,若以时取之,则物其地图而授之,巡其禁令”,《周礼·秋官司寇》中记载“职金掌凡金玉锡石丹青之戒令……入其玉石丹青于守藏之府”^[4];表明周王朝对矿产资源的管控极为严格,开采时必须得到中央授权,而丹砂被开采之后必须转交给专门负责收藏的部门。颜师古注解的《汉书·礼乐志》认为“言通神之路,饰以朱丹,又甚广大”,认为通往神界的道路都以朱砂装饰。种种迹象都表明中国古代先民早已发现并利用朱砂这一天然矿物,并被人为赋予了一定的文化内涵。

朱砂作为一种珍稀的天然矿物,追溯其产地来源,可为古代矿业开发史、交流贸易网络等领域的研究提供关键证据。李仲均及刘芄等学者分别从地质和本草考证的角度进行过朱砂产地考证^[5-6],Colin、Minami、董豫、周佳依、卓鱼周、白露、蒋沁芯、杨凡、吴晓桐等国内外诸多学者也从

朱砂产地判别方法的角度对朱砂产地来源问题进行过探讨,通过汞同位素、硫同位素、铅同位素等方法,对包括西班牙巴塞罗那罗马壁画、日本古坟-弥生时代墓葬、姚河塬遗址、三星堆遗址、良渚文化遗址、五处汉代高等级墓葬、良渚遗址等出土朱砂进行过案例研究^[7-15]。可见考古遗址出土的朱砂一直备受学界重视,但在最终溯源时多依赖于早期地质数据的支撑。朱砂的产地溯源是世界性难题,高精度硫同位素及微量元素分析技术为解决这一难题提供了方法,但真正解决这一问题需要建立一个尽可能全面的朱砂产地特征数据库。

中国的朱砂矿主要分布于四条汞矿成矿区(带)^①,其中上扬子汞矿成区内朱砂矿主要分布于贵州、湖南、重庆地区,其储量占据中国汞矿总量的75%以上^[16]。本课题组已对四条成矿区(带)内的朱砂产地进行了田野调查和科技分析工作,共涉及朱砂产地66处,其中上扬子汞矿成矿区38处,秦岭汞(锑)成矿带7处,三江汞矿成矿带8处,华南汞矿成矿区13处,建立了目前较为完备的中国朱砂产地信息数据库和对应的产地判别方法。同时通过多种测试技术分别对中国朱砂产地矿石样本的矿物学、硫同位素、微量元素特征进行了分析,总结出不同产地朱砂的差异特点,形成了中国朱砂产地多维度信息数据库;并以中

① 四条汞矿成矿区(带)分别为上扬子汞矿成矿区、华南汞矿成矿区、秦岭汞(锑)成矿带、三江汞矿成矿带。

国主要朱砂产地的各个矿点为基础,创新性提出多种硫同位素组成:微量元素及 UMAP(均匀流形逼近与投影)可视化降维方法联用的朱砂产地判别模型,可以有效区分不同矿点的朱砂样本,实现了从大致区域向具体矿点的逐步溯源方法。

务川县汉墓群中发现大量朱砂,且在务川县符家湾汉代居址还发现有尾矿堆积,该地区地处贵州省东北部,隶属上扬子汞矿成矿区的核心朱砂产区,说明汉代时该区域可能已经形成以丹砂采冶为核心的生产、生活体系^[17-18]。作为国内仅见汉代与朱砂采矿活动密切相关人群的墓葬,务川汉墓出土朱砂的产地溯源研究尚属空白,通过科技分析明确其朱砂产源,对揭示黔东北地

区朱砂开采活动的历史沿革具有重要学术价值,既可弥补文献史料中的部分空白,也能为系统阐释两汉时期朱砂资源的流通体系与贸易网络建构提供科学依据。

1 实验样品与分析方法

1.1 样品介绍

本研究涉及的样品来自贵州省务川县大坪街道三坑村干溪组高家湾汉墓、老虎沟汉墓及龙潭村大坪汉墓之中,共 6 座墓葬,科技分析所用朱砂样品的出土位置及编号如表 1 所示^①。

表 1 务川汉墓朱砂样品具体信息
Tab. 1 Specific information about the cinnabar samples from the Han Dynasty tombs in Wuchuan

样品 编号	样品来源	描述	墓葬 年代	朱砂颗粒 数量
WC-1	2019ZWGM1-24	采集于高家湾汉墓 2019ZWGM1 后室基底朱砂颗粒	东汉	6
WC-2	2019ZWGM2-13	采集于高家湾汉墓 2019ZWGM2 甬道处朱砂颗粒	东汉	6
WC-3	2019ZWLM4-5	采集于老虎沟汉墓 2019ZWLM4 漆皮痕迹上的朱砂颗粒	东汉	8
WC-4	10WDM37-22	采集于大坪汉墓 10WDM37 墓葬填土内朱砂颗粒	东汉	7
WC-5	10WDM39-22	采集于大坪汉墓 10WDM39 基底朱砂颗粒	西汉	8
WC-6	10WDM45-5	采集于大坪汉墓 10WDM45 陶罐内盛放的朱砂颗粒	东汉	8

1.2 样品处理

本研究通过筛选较大粒径朱砂颗粒,将其平铺于直径 2.2 cm 的圆形模具内,经环氧树脂灌注后实施真空处理以排除气泡干扰,烘干冷凝后制备成树脂靶样,再进行精密打磨与机械抛光处理,确保朱砂颗粒最大截面充分暴露并形成光学标准平面。经本工艺处理的样品可满足拉曼光谱分析、硫同位素组成测定及微量元素分析等多维度检测需求。该技术体系具有三重优势:① 所有分析均可精准定位朱砂本体;② 抛光工序可有效去除表面污染物,规避伴生杂质对检测结果的干扰;③ 显著降低样品损耗量,特别适用于考古遗址出土朱砂微损检测的科技分析需求。

1.3 分析方法

1.3.1 拉曼光谱分析

对于所有样品均使用拉曼光谱分析确定其成分,拉曼光谱分析采用显微共焦拉曼光谱仪(型号为英国雷尼绍公司 Renishaw inVia-Qontor),激

光光源波长为 532 nm,数据采集时间设定为 10 s,累计次数为 3 次,光栅为 1 800 L/mm。

1.3.2 硫同位素分析

硫同位素分析在西北大学大陆动力学国家重点实验室完成,每个朱砂颗粒测试 3 次取平均值作为分析结果。仪器的激光剥蚀系统是 193 nm 准分子激光剥蚀系统(RESolution M-50,ASI),包含一台 193 nm ArF 准分子激光器,一个双室样品室和电脑控制的高精度 X-Y 样品台移动、定位系统测试 S 同位素时使用的激光能量密度(fluence)为 3.6 J/cm²,频率(frequency)为 3 Hz,剥蚀斑束(spot size)为 43 μm,剥蚀方式为单点剥蚀,载气为高纯氦气(280 mL/min),补充气体为 Ar,一般为 0.86 L/min。S 同位素分析采用多接收等离子体质谱(Nu Plasma 1700 MC-ICP-MS)^[19-20]。

1.3.3 微量元素分析

微量元素分析在西北大学大陆动力学国家重点实验室完成。激光剥蚀系统为 RESolution

① 样品信息由贵州省文物考古研究所馆员史恣老师提供。

S-155型 193 nm ArF 准分子气体激光剥蚀系统,电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 为 Agilent 7900。分析过程中的剥蚀束斑为 53 μm,剥蚀频率为 6 Hz。每个采集周期包括 20 s 的空白信号和 45 s 的样品信号,数据处理采用 GSE-1G、GSD-1G、BCR-2G 进行多外标-无内标校正,硫化物 MASS-1 作为监控标样验证校正方法的可靠性。数据处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正以及元素含量计算)采用 ICPMS-DataCal 软件完成。具体的实验流程见文献[21]。

2 分析结果与产地判别

2.1 拉曼光谱分析

拉曼光谱分析的结果(见图 1)显示,务川汉墓的 6 份样品均具有 142、250、286 和 341 cm⁻¹ 处振动峰,符合朱砂标准品的拉曼光谱特征^[22]。其中 250 cm⁻¹ 处的振动峰最强,由 Hg-S 键伸缩振动所产生,286 及 341 cm⁻¹ 是朱砂这种半导体物质中光子声学对称信号中的横向光子声学信号^[23]。由此确定本研究所取样品均为朱砂无疑。

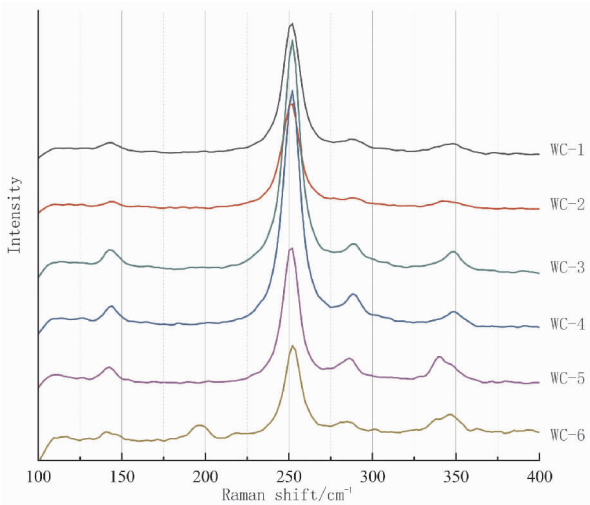


图1 务川大坪汉墓 6 份朱砂样品的拉曼光谱
Fig.1 Raman spectra of 6 cinnabar samples from the Han Dynasty tombs in Wuchuan

2.2 硫同位素判别结果

根据 6 份朱砂样品的硫同位素分析结果(见表 2),对比结果如图 2 所示,务川汉墓中使用的朱砂 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 值的变化范围在 13.04 ‰ ~ 24.91‰,均值全部高于 18.00 ‰,离散系数为 0.11,数据离散程度较小,由此可见 6 座务川汉墓出土朱砂样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 特征十分近似,主要

以富集³⁴S 为特征。
表 2 务川汉墓 6 份朱砂样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 分析结果
Tab.2 Analysis results of $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ on 6 cinnabar samples from the Han Dynasity tombs in Wuchuan

样品 编号	$\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}/\text{‰}$			离散 系数
	最小值	最大值	均值	
WC-1	18.54	22.37	20.46	0.09
WC-2	18.02	19.24	18.54	0.02
WC-3	18.58	20.92	19.99	0.04
WC-4	19.85	24.91	22.32	0.09
WC-5	19.02	21.89	20.49	0.04
WC-6	13.04	20.86	18.00	0.18

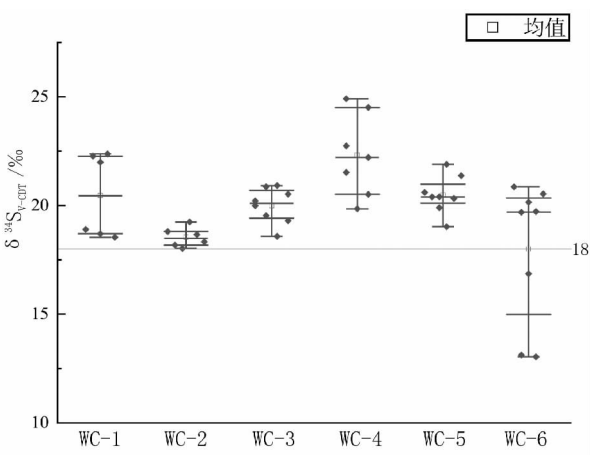


图2 务川汉墓 6 份朱砂样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 箱线图
Fig.2 Boxplot of $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ for 6 cinnabar samples from the Han Dynasty tombs in Wuchuan

在地球早期大氧化事件之前,大气氧气含量极低,当时存在硫的光化学反应,会导致硫同位素产生非质量分馏, $\delta^{33}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 数据和非质量分馏效应 $\Delta^{33}\text{S}$ 数据可以记录这一特殊时期的硫循环特征^[24]。1965 年 Hulston 等通过分析不同类型陨石中各种硫化物 4 种稳定硫同位素,发现 $\delta^{33}\text{S}$ 与 $\delta^{34}\text{S}$ 在质量分馏作用下存在一个固定的比例关系^[25],即

$$\delta^{33}\text{S}=0.515\times\delta^{34}\text{S}$$

(1)

式中: $\delta^{33}\text{S}$ 为³³S 与³²S 同位素的相对丰度差异,‰;
 $\delta^{34}\text{S}$ 为³⁴S 与³²S 同位素的相对丰度差异,‰。

而不遵循质量分馏定律的现象被称为非质量同位素分馏,其分馏效应的大小通常使用 $\Delta^{33}\text{S}$ 来表示,即

$$\Delta^{33}\text{S}=\delta^{33}\text{S}-1\,000\times[(1+\delta^{34}\text{S}/1\,000)^{0.515}-1]$$

(2)

式中: $\Delta^{33}\text{S}$ 为硫同位素非质量分馏效应性大小的参数,‰。

当朱砂的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 特征相近,仅凭单一的硫同位素难以准确区分时,可以引入 $\delta^{33}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 数据和非质量分馏效应 $\Delta^{33}\text{S}$ 数据进一步确定朱砂产源。由此对比 $\delta^{33}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 与 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ (见图 3),可见 6 份样品 $\delta^{33}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 值的变化范围在 6.59 ‰ ~ 12.86 ‰,离散系数为 0.12,数据离散程度较小,且散点贴合 $\delta^{33}\text{S}_{\text{v-CDT}} = 0.515 \times \delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 理论关系线,表明朱砂样品的非质量分馏效应较低。同时引入 $\Delta^{33}\text{S}$ 对比 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ (见图 4),可见 6 份样品的硫同位素组成相似,有很大可能来自同一地区且距离较近的朱砂矿。

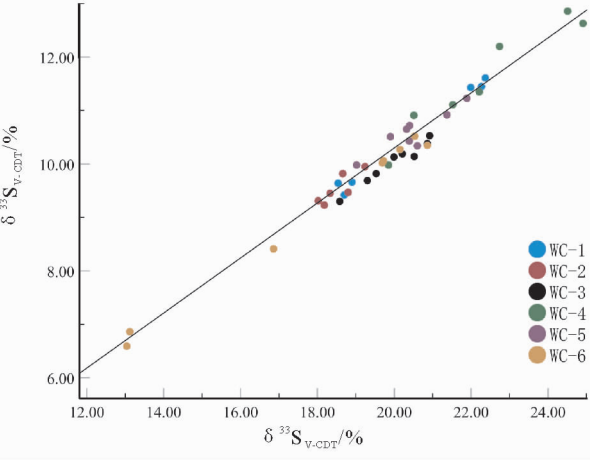


图 3 务川汉墓 6 份朱砂样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 与 $\delta^{33}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 数据散点图

Fig. 3 Scatter plot of $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ and $\delta^{33}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ data for 6 cinnabar samples from the Han Dynasty tombs in Wuchuan

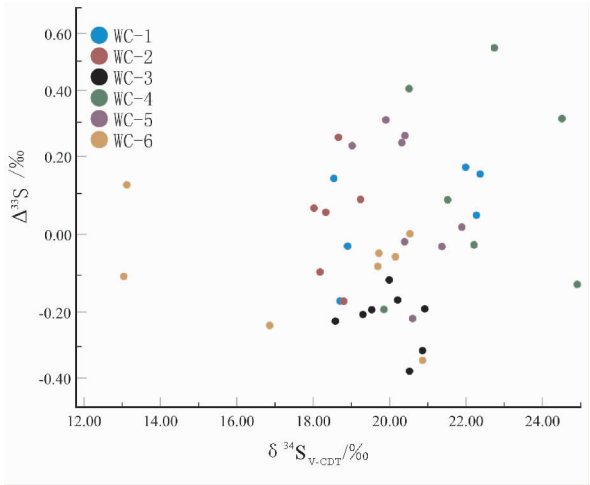


图 4 务川汉墓 6 份朱砂样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 与 $\Delta^{33}\text{S}$ 数据散点图

Fig. 4 Scatter plot of $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ data for 6 cinnabar samples from the Han Dynasty tombs in Wuchuan

对比 6 份样品与中国朱砂产地信息数据库 (见图 5),可见 WC-1 ~ WC-5 仅与上扬子汞矿成矿区内的朱砂矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 特征相似,WC-6 则与上扬子汞矿成矿区及三江汞矿成矿带的部分朱砂矿存在相似度。由此对比两处汞矿成矿区 (带) 内各汞矿带的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 数据 (见图 6),6 份样品应与三江汞矿成矿带内兰坪-云龙汞矿带、上扬子汞矿成矿区内黔中汞矿带无关,与其他 6 条汞矿带具有一定的相似性。

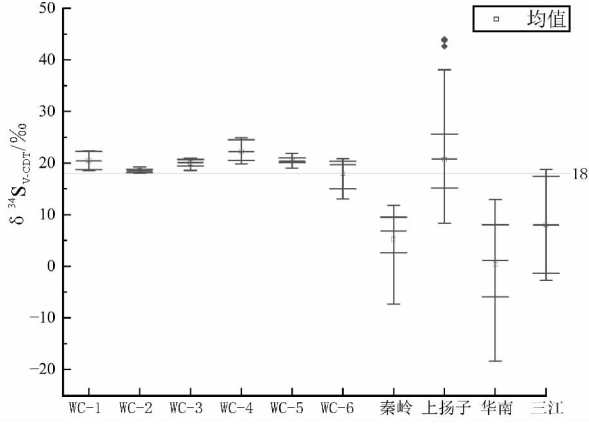


图 5 务川汉墓 6 份朱砂样品与中国汞矿成矿区 (带) $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 对比箱线图

Fig. 5 Boxplot comparison of $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ values of 6 cinnabar samples from the Han Dynasty tombs in Wuchuan with those from the Chinese mercury ore-forming regions (belts)

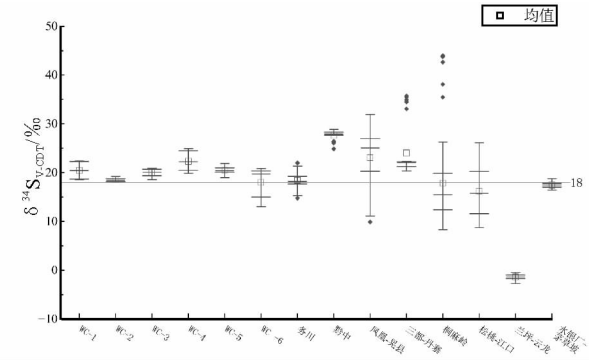


图 6 务川汉墓 6 份朱砂样品与潜在产源汞矿带 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 对比箱线图

Fig. 6 Boxplot comparison of $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ values between 6 cinnabar samples from the Han Dynasty tombs in Wuchuan and potential mercury ore belts

对比 6 份样品与 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 特征近似汞矿带内的朱砂矿点 (见图 7),样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 数据与绝大多数矿点都存在部分重合。引入 $\delta^{33}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 和 $\Delta^{33}\text{S}$ 数据对比矿源数据如图 8 ~ 9 所示,可见此类样品

与务川县红夜壶洞 (HYH)、白石洞 (BSD)、1020 十八线 (1020SBX)、三都县拉鲁 (SDLL)、铜仁市回龙溪 (TRHLX) 的相似度极高,由于该遗址附近即为朱砂矿藏所在地,其中红夜壶洞 (HYH)、白

石洞 (BSD)、1020 十八线 (1020SBX) 均位于务川县三坑村干溪组一带,与样品来源的墓葬距离十分接近,推测 6 份样品来自于此 3 处本地朱砂矿的可能性更高。

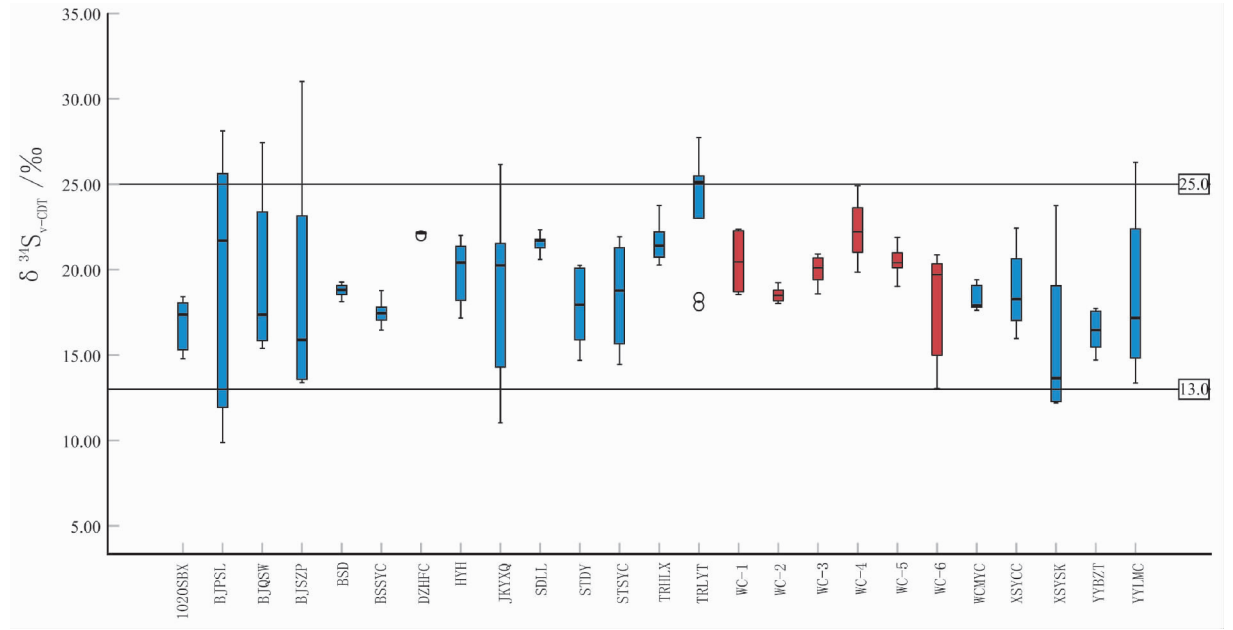


图 7 务川汉墓 6 份朱砂样品与潜在产源地 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 对比箱线图

Fig. 7 Boxplot comparison of $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ values between 6 cinnabar samples from the Han Dynasty tombs in Wuchuan and potential source areas

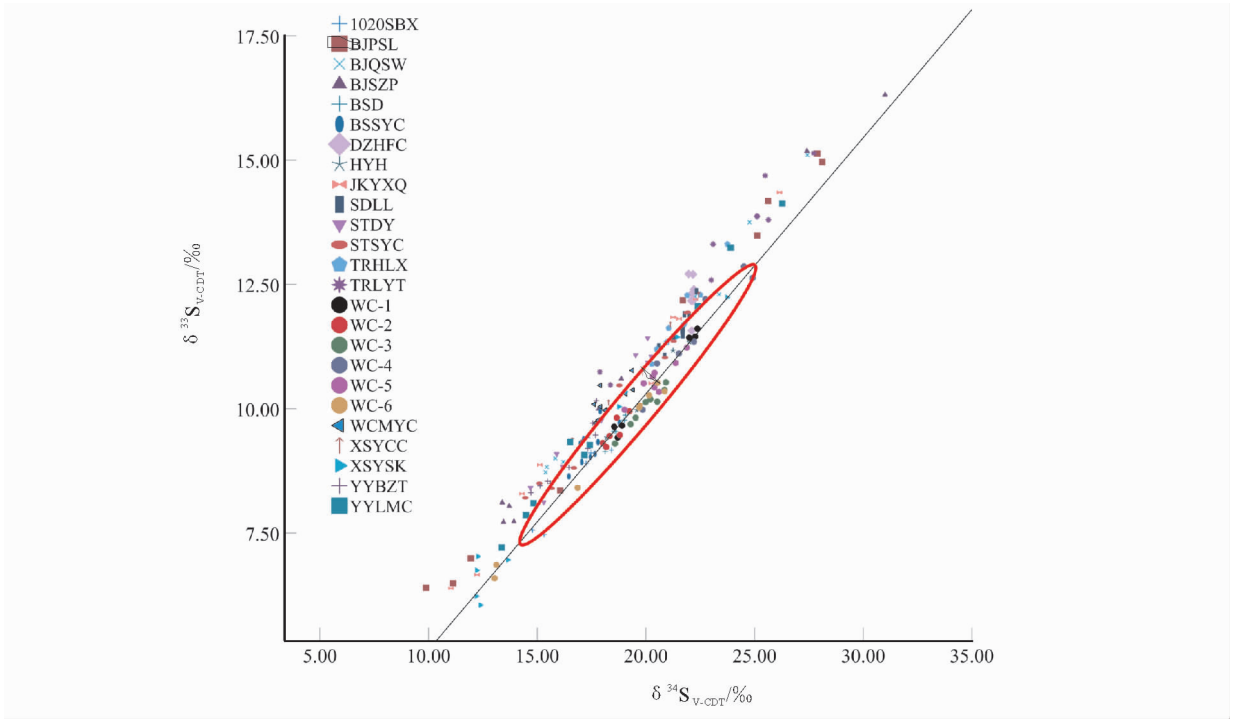


图 8 务川汉墓 6 份朱砂样品与中国朱砂产地数据库 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 、 $\delta^{33}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 对比散点图

Fig. 8 Scatter plot of $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ and $\delta^{33}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ values for 6 cinnabar samples from the Han Dynasty tombs in Wuchuan with the Chinese cinnabar origin database

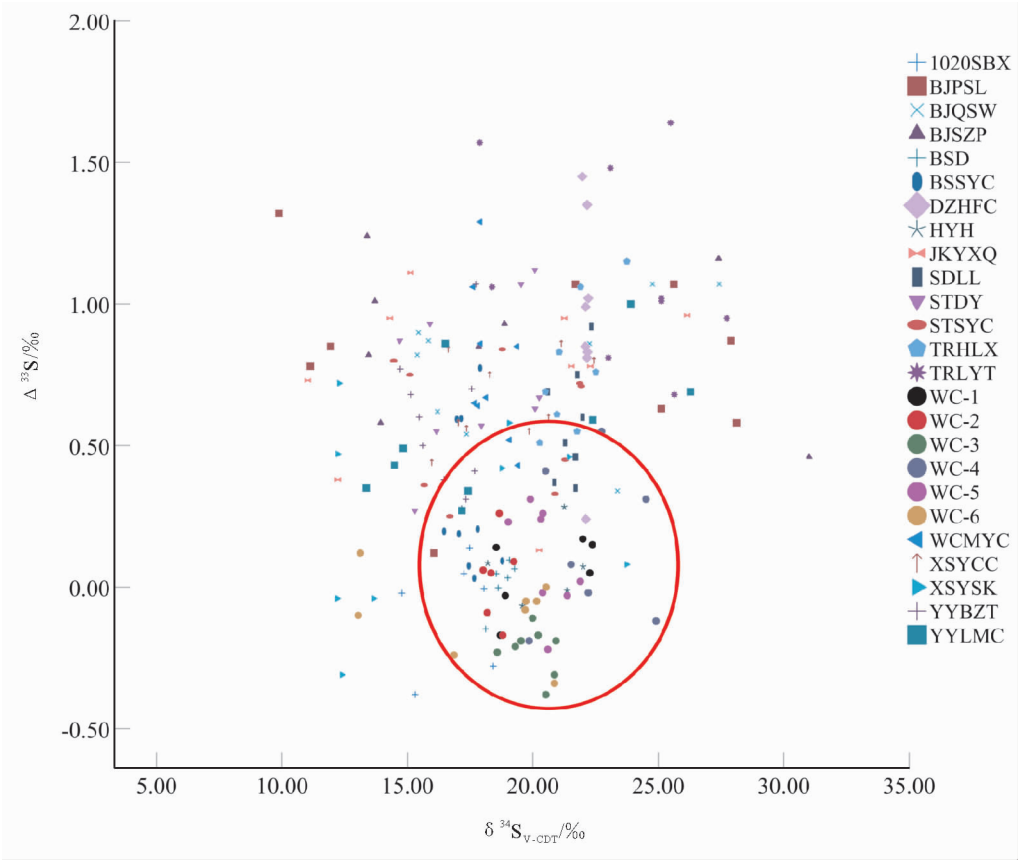


图 9 务川汉墓 6 份朱砂样品与中国朱砂产地数据库 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 、 $\Delta^{33}\text{S}$ 对比散点图

Fig. 9 Scatter plot of $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ values for 6 cinnabar samples from the Han Dynasty tombs in Wuchuan with the Chinese cinnabar origin database

此外务川县木油厂(WCMYC)也位于这 3 处朱砂矿附近,其与 6 份样品 $\Delta^{33}\text{S}$ 的差异可能与矿藏具体开采深度和位置有一定关系,也不排除样品来自该矿点的可能。综合上述结果,单独对比 6 份样品与务川县本地 4 处朱砂矿及三都县拉鲁(SDLL)、铜仁市回龙溪(TRHLX)的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 及 $\Delta^{33}\text{S}$ 数据如图 10 所示,WC-1 及 WC-2 的分布范围一致,与务川县白石洞(BSD)的分布范围一致,亦与务川县红夜壶洞(HYH)和务川县 1020 十八线(1020SBX)的分布范围有极少量重叠;WC-3、WC-4 及 WC-5 的分布范围仅与务川县红夜壶洞(HYH)有少量重合,其中 WC-4 的部分数据与三都县拉鲁(SDLL)也存在一定相似性,与铜仁市回龙溪(TRHLX)的相似度极低;WC-6 的分布范围较宽,与务川县 1020 十八线(1020SBX)的相似度很高。由硫同位素分析结果来看,6 份样品应都来自务川县本地的朱砂矿,其中 WC-4 还存在来自三都县的可能。

2.3 微量元素判别结果

由硫同位素产地判别结果可知,务川汉墓的

6 份朱砂样品很大可能来自务川县本地的务川县红夜壶洞(HYH)、务川县 1020 十八线(1020SBX)、务川县白石洞(BSD)及三都县拉鲁(SDLL)和铜仁市回龙溪(TRHLX)五处矿点,根据中国朱砂产地判别模型^[26],选择 Mg、Ti、Cu、Se、Cd、Au、Tl、Bi、U 共计 9 种元素对其进行均匀流形逼近与投影(UMAP)聚类(见图 11)。分析结果表明,6 份朱砂样品中,除 WC-1 与 SDLL 两个样本的散点空间分布特征趋近外,其余样品则与务川县本地朱砂矿具有更为显著的相似性。其中 WC-2、WC-3 与务川县红夜壶洞(HYH)的 1 个散点较为接近,WC-4 与务川县红夜壶洞(HYH)的 4 个散点接近;WC-5 及 WC-6 的主要分布范围重合度很高,与务川县 1020 十八线(1020SBX)的 3 个散点聚集在同一区域。通过微量元素的判别结果可知,WC-1 存在来自三都县拉鲁(SDLL)的可能,WC-2、WC-3、WC-4 可能来自务川县红夜壶洞(HYH),WC-5、WC-6 可能来自务川县 1020 十八线(1020SBX)。

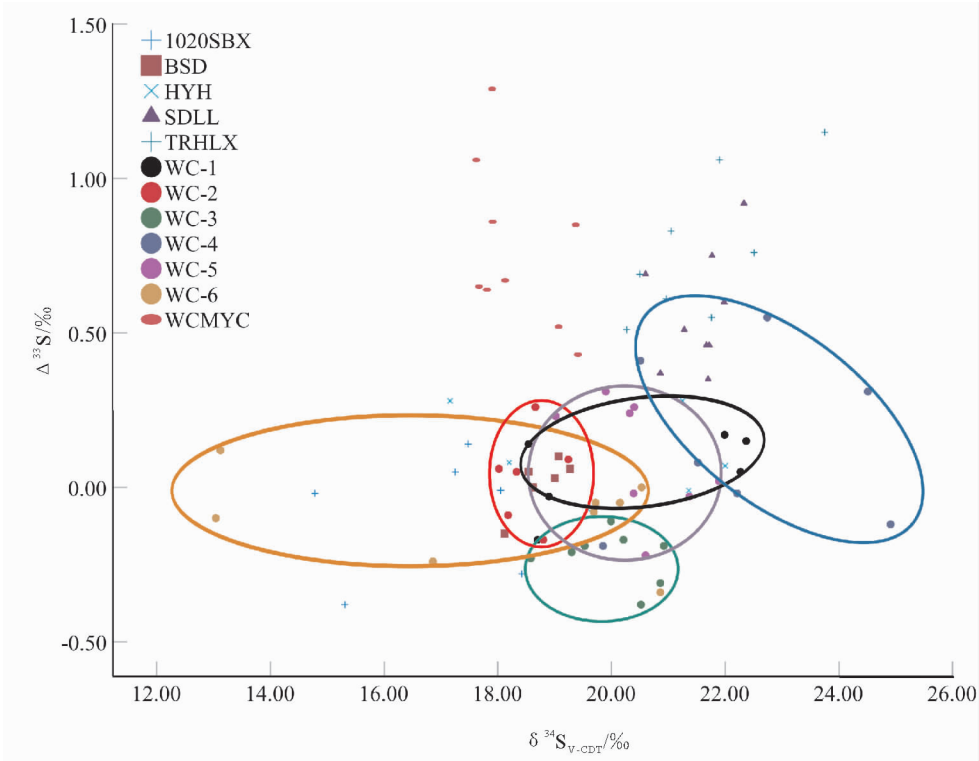


图 10 务川汉墓 6 份朱砂样品与务川县本地 4 处朱砂产地 $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 及 $\Delta^{33}\text{S}$ 数据对比散点图

Fig. 10 Scatter plot comparing $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ data of 6 cinnabar samples from the Han Dynasty tombs in Wuchuan with 4 local cinnabar sources

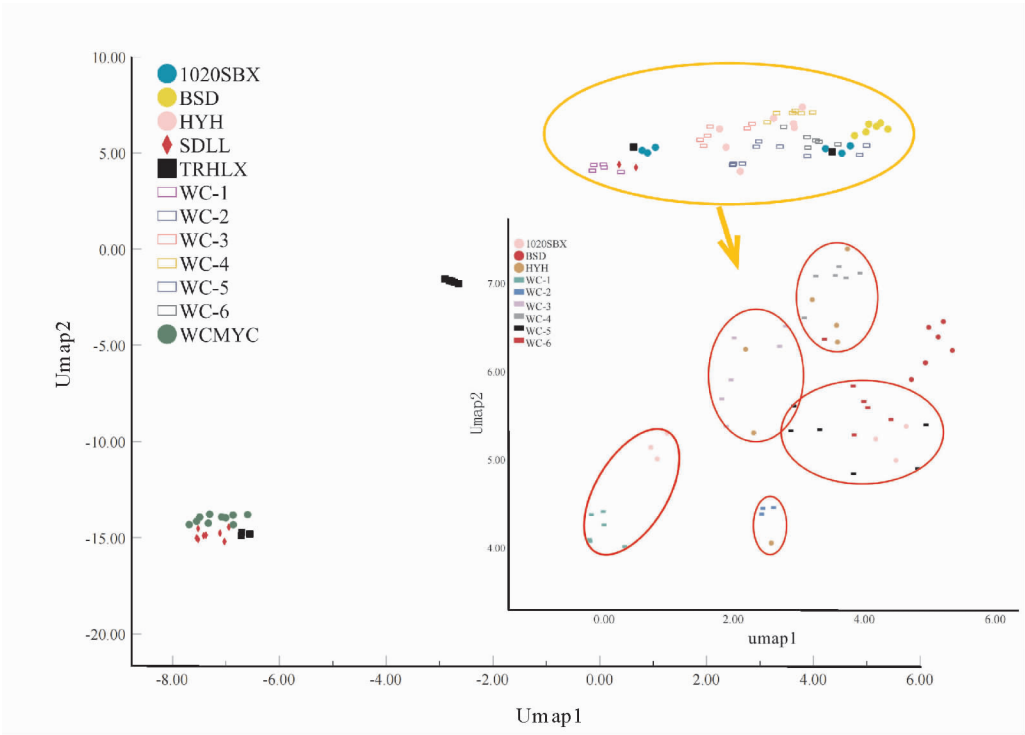


图 11 务川汉墓 6 份朱砂样品与潜在产地微量元素 UMAP 聚类结果散点图

Fig. 11 Scatter plot of UMAP clustering results for 6 cinnabar samples from the Han Dynasty tombs in Wuchuan and potential production sites based on trace elements

3 讨论

硫同位素分析结果表明 WC-1 ~ WC-6 都可能来自于务川县,仅 WC-4 不能排除来自三都县的可能;微量元素的分析结果显示 6 个样品都可能来自务川县,仅 WC-1 也可能来自于三都县。结合硫同位素及微量元素的分析结果,可知务川汉墓的 6 份样品应全部来源于务川县本地。结合本研究采集的务川县的 4 处不同矿洞的朱砂样品,可以更加精确的定位务川汉墓出土朱砂样品的产源。其中 WC-1 可能来自务川县白石洞(BSD);WC-2、WC-3、WC-4 很大概率来自务川县红夜壶洞(HYH);WC-5 可能存在 2 个产地来源,即务川县红夜壶洞(HYH)和 1020 十八线(1020SBX);WC-6 则很大概率来自务川县 1020 十八线(1020SBX)。

汉代及更早时期关于朱砂产地的记载仅《逸周书·王会》记载“卜人以丹砂”,《禹贡》记载“荆州厥贡丹”,《华阳国志》和《后汉书·郡国志》中提及“涪陵出丹”,《后汉书·郡国志》中记载“牂牁郡谈指丹”。结合朱砂产地考证的相关研究,涪陵的朱砂产地应位于湘黔渝交界的地区^[27];方国瑜考释谈指县应当位于今黔西南地区兴仁市普安县至六盘水市郎岱镇一带^[28];即目前的文献记载可以证明湘黔渝交界和黔西南地区的朱砂资源应在汉代以前就被开采和利用。

务川县秦时属巴郡,汉代务川县境西北部划归涪陵郡治下^[28];至唐宋时期,务川县属思州辖地,《元和郡县志》载“思州开元贡朱砂”,《太平寰宇记》载“思州土产朱砂或水银”。在涪陵或思州的辖地中还包括有酉阳、秀山县等朱砂产地,并未将朱砂的具体开采地指向务川县。至明清时期务川县改属思南府管辖,《方輿纪要》明确记载“思南府婺川县木悠峰在县西四十里,产朱砂”^[29]。韦丽华^[30]曾提到 20 世纪 50 年代务川矿务局曾调查到秦代老硐,但报告已佚失。根据地质资料可知,务川县现探明的汞矿储量超 16 130 t,占全国探明汞储量的 22%,保有储量占贵州省储量的 60% 以上^[31]。根据目前针对务川汞矿所作的调查研究,可知该地区存在大量古代矿洞,如水井湾、白脚壶洞、大岩菁一号及二号洞、肖家洞、庄房子洞等^[31]。此外还发现为连通朱砂矿所开辟的道路如白杨坡古道、桅杆前古道、天线桥古道、泥

塘山古道、板场道等^[32]。根据目前各单位调查的结果可见,不论是古代矿洞、古道、碑刻等信息,时代都集中于明清时期,根据《方輿纪要》载“县有板场坑,水银场税课局盖置于此,成化九年废”,可知明清时期务川县确为国内重要的朱砂产地。《思南府志》中记载“务川有板场、木悠、岩前等坑,砂产其中,坑深十五六里……所得如芙蓉箭簇者为上”,务川县境内的朱砂矿在明清时期的矿洞深达十余里,如此大的开采量绝非朝夕之功^[30]。由此推测,在汉代或更早以前务川地区的朱砂矿就已经被古人开采,中原王朝也已经认识到这一地区朱砂资源的丰富性,但由于后世人群活动的破坏,导致无法通过相关遗存证明务川县朱砂矿始采年代。

在务川县大坪街道三坑村现存一座宝王庙,与开阳县宝王庙均为仡佬族对朱砂神宝王崇拜的重要文化遗存。相关研究显示,务川大坪汉墓与同时期峡江地区的汉墓较为相似^[33]。峡江地区在西汉初、早期仍然保存有相当浓厚的巴、楚文化因素,到西汉晚期墓葬开始呈现明显汉文化特色,但本地文化因素依旧存在^[34]。这一现象表明两汉时期,生活在务川一带以采朱砂为业的本土居民很可能与巴人有着密切联系,且与汉文化之间交流极为频繁。梁载言《十道志》载“楚子灭巴,巴子兄弟五人流入黔中,汉有天下,名曰酉、辰、巫、武、源等五溪,各为一溪之长,号为五溪蛮”^[35],汉代时务川县东南部被划入武陵郡,《南史》载“居武陵者有雄溪……谓之五溪蛮”,可见巴人后裔在汉代时已经在务川县一带活动。此外唐代以后常见“武陵西川诸蛮夷”“五溪山岗”“蛮岗”“狢獠”“獠窟穴”出产丹砂的记载。申雄宇^[36]的研究也指出,西汉时期“濮人”在遵义地区逐渐演变为“僚人”^[37]。隋唐时期“僚人”进一步分化为“葛僚”,至宋代则形成了单一民族“仡僚”,《溪蛮丛笑》中记载仡佬族以火攻技术开采朱砂。这些证据均表明,务川县一带在汉代或先秦时期也是“濮人”的主要分布区域,其后裔仡佬族历经千年,一直以擅长开采丹砂而闻名。或许正是因为“濮人”或“巴人”在该地区的活动使得务川县的朱砂矿被发现和开采,则汉代应为务川汞矿的开采年代下限,始采年代仍需结合更多的考古发现、历史文献以及科学检测等多方面的证据来进一步确定。

在硫同位素和微量元素的分析结果中,WC-1

或 WC-4 与三都县拉鲁 (SDLL) 存在一定的相似性。三都县汉代时属牂牁郡毋敛县,根据地理位置可知,三都县与明确记载出产朱砂的“谈指县”之间的直线距离为 270 km 左右。元代在三都县设置陈蒙烂土军民安抚司,当地首领“岁进……刀五十握及丹砂、雄黄等物”^[38-39],表明三都县在古代的朱砂开采活动目前仅可追溯至元代。地质资料显示,目前三都县探明的汞矿储量不超过 600 t,远低于务川县。

4 结论

本研究通过对务川大坪汉墓出土朱砂样品的硫同位素组成 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 、 $\delta^{33}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 、 $\Delta^{33}\text{S}$) 及微量元素 UMAP 聚类分析,得出以下结论。

1) 分析结果显示,6 份朱砂样品的硫同位素组成 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 、 $\delta^{33}\text{S}_{\text{v-CDT}}$ 、 $\Delta^{33}\text{S}$) 及微量元素特征,与本地矿源数据库具有高度的相似性,虽然部分样品与矿点源数据存在细微差异,但这种差异极有可能源于古代开采作业在矿脉深度或具体位置上的选择性差异,而非矿源的根本性不同。

2) 本研究使用“硫同位素-微量元素 UMAP 聚类”联合分析,结合中国朱砂产地信息数据库,可以有效解决此类朱砂颗粒的产地溯源问题,证实了贵州务川大坪汉墓出土朱砂产源应来自务川县境内的朱砂矿,具体包括白石洞 (BSD)、红夜壶洞 (HYH) 及 1020 十八线 (1020SBX) 等矿点,也为相关类型研究提供参考。

3) 务川汉墓所用朱砂具有显著的本地化特征,务川朱砂开采史至迟可追溯至两汉时期,与当地濮人-僚人-仡佬族的延续性矿业活动密切相关。历经千年的开采,直至现代务川仍是中国重要的朱砂产地。务川与其他地区在政治、经济、文化等多方面因素的相互影响,在本地形成了独具特色的“丹砂文化”。

4) 沿务川县境内的洪渡河向西行进,能够进入乌江水道并抵达巴郡;或者从陆路向东,经由沅水可抵达武陵郡。汉代朱砂资源与礼仪、医药、艺术等密切相关,汉朝中央及各地区对朱砂的需求量不断增加。务川作为重要的朱砂产地,其资源向外运输需求促进了黔东北地区与其他地区之间的交流互动。本研究可为黔东北区域在汉代资源流通体系、及早期矿业发展史等相关研究提供科学依据。

由于目前研究仅对务川汉墓出土朱砂进行了溯源分析,关于汉代朱砂的开采地点、资源流通过程等问题的研究尚显片面且缺乏系统性,未来研究亟需拓展研究范围,对同一时期不同地域或同一地域不同时期的遗址进行系统的朱砂产地溯源研究,以期获得更为全面和多维度的理解。通过系统的溯源研究揭示汉代朱砂资源开发的核心产区分布,并借助这一特殊物质载体的空间传播特征,可揭示跨区域贸易网络构建路径及区域经济互动的动态机制。

参考文献

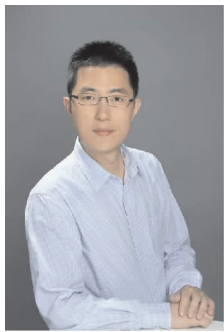
- [1] 王进玉,王进聪. 中国古代朱砂的应用之调查[J]. 文物保护与考古科学,1999, 11(1): 40-45.
WANG J Y, WANG J C. Application of vermilion pigments in ancient China[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 1999, 11(1): 40-45.
- [2] 高伟,高天麟,张岱海. 关于陶寺墓地的几个问题[J]. 考古,1983(6): 531-536.
- [3] 高天麟,张岱海,高伟. 龙山文化陶寺类型的年代与分期[J]. 史前研究,1984(3): 22-31, 110.
GAO T L, ZHANG D H, GAO W. The age and stages of Longshan culture Taosi type[J]. Prehistory, 1984(3): 22-31, 110.
- [4] 徐正英,常佩雨译注. 周礼[M]. 北京: 中华书局, 2014: 40-42, 360.
- [5] 李仲均. 中国古代文献中记载的汞矿产地[J]. 有色金属, 1981, 33(4): 68-70.
LI Z J. Mercury ore producing areas recorded in ancient literature of China[J]. Nonferrous Metals Engineering, 1981, 33(4): 68-70.
- [6] 刘芃,吴家荣. 朱砂现今主要产地的本草考证[J]. 中国中药杂志, 2000, 25(4): 50-51.
- [7] COLIN A C, HOLGER H, JAY J A, et al. Use and legacy of mercury in the Andes[J]. Environmental science & technology, 2013, 47(9): 4181-4188.
- [8] MINAMI T, HATANAKA K, MOTIZUKI Y, et al. A method of collecting trace amounts of vermilion from artifacts for source estimation by sulfur isotope ($\delta^{34}\text{S}$) analysis: Use of sulfur-free adhesive tape to minimize damage to the artifact body during sampling[J]. Journal of Archaeological Science: Reports, 2019, 28: 102027.
- [9] 董豫,方辉. 先秦遗址出土朱砂的化学鉴定和产地判断方法评述[J]. 东南文化,2017(5): 89-95.
DONG Y, FANG H. The chemical identification and provenance study of cinnabar remains from Pre-Qin

- sites[J]. Southeast Culture, 2017(5): 89-95.
- [10] 周佳依, 马强, 褚黎明, 等. 宁夏姚河塬遗址出土朱砂研究[J]. 文物保护与考古科学, 2025, 37(1): 32-40.
- ZHOU J Y, MA Q, CHU L M, et al. Analysis of cinnabar samples from the Yaoheyuan site, Ningxia[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2025, 37(1): 32-40.
- [11] 卓鱼周, 刘晓琴, 张文会, 等. 基于微量元素-硫同位素示踪技术的朱砂产地差异性分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(23): 182-188.
- ZHUO Y Z, LIU X Q, ZHANG W H, et al. Origin difference analysis of cinnabaris based on trace element-sulfur isotope tracing technique [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2022, 28(23): 182-188.
- [12] 白露, 王天佑, 杨颖东. 成都市青白江区双元村墓地朱砂的汞同位素分析[J]. 文物保护与考古科学, 2022, 34(2): 97-101.
- BAI L, WANG T Y, YANG Y D. Mercury isotopic fractionation of cinnabars found at tombs of Shuangyuan Village, Qingbaijiang District, Chengdu [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2022(2): 97-101.
- [13] JIANG Q X, SUN G Y, RAN H L, et al. Research on the source of cinnabar excavated from Sanxingdui site in China based on sulphur and mercury isotope analyses[J]. Archaeological and Anthropological Science, 2025, 17(2): 41.
- [14] YANG F, LIU Y, HUANG W, et al. The cinnabar network of the nobility: Sulfur-isotope analysis of cinnabar samples from high-level tombs of the Western Han Dynasty[J]. Archaeological and Anthropological Sciences, 2025, 17(9): 190.
- [15] WU X T, ZHANG Y L, TAO L, et al. The origin and circulation of cinnabar in Neolithic Age of China: Evidence from sulfur and mercury isotope analysis [J]. Archaeometry, 2025. [2025-10-01]. <https://doi.org/10.1111/arem.70043>.
- [16] 地质矿产部成都地质矿产研究所. 中国汞矿[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1988: 167-168.
- [17] 贵州省考古研究所. 贵州田野考古四十年[M]. 贵阳: 贵州民族出版社, 1993: 300-305.
- [18] 李飞, 胡昌国, 邹进扬, 等. 贵州务川大坪汉墓群第一期发掘出土大量朱砂[N]. 中国文物报, 2008-05-09(5).
- [19] CHEN L, CHEN K Y, BAO Z A, et al. Preparation of standards for in situ sulfur isotope measurement in sulfides using femtosecond laser ablation MC-ICP-MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(1): 107-116.
- [20] CHEN K Y, BAO Z A, LIANP P, et al. Preparation of sulfur-bearing reference materials for *in situ* sulfur isotope measurements using laser ablation multicollector inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2022, 188: 106344.
- [21] BAO Z A, YUAN H L, ZONG C L, et al. Simultaneous determination of trace elements and lead isotopes in fused silicate rock powders using a boron nitride vessel and fsLA-(MC)-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31(4): 1012-1022.
- [22] YASSINE M E, ANTANAS V, ANDRIUS M, et al. Raman Open Database: First interconnected Raman-X-ray diffraction open-access resource for material identification[J]. Journal of Applied Crystallography, 2019, 52(Pt 3): 618-625.
- [23] GOTOSHIA S V, GOTOSHIA L V. Laser Raman and resonance Raman spectroscopies of natural semiconductor mineral cinnabar, α -HgS, from various mines [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(11): 115406.
- [24] 李延河, 万德芳, 乐国良. 山东新泰太古代层状硫化物中的硫同位素非质量分馏效应[C]//第八届全国同位素地质年代学和同位素地球化学学术讨论会论文集. 南京: 中国地质学会同位素专业委员会, 2005: 3.
- LI Y H, WAN D F, YUE G L. Mass-Independent Sulfur isotope fractionation effect in archean stratiform sulfides from Xintai Area, Shandong Province[C]Proceedings of the 8th National Symposium on Isotope Geochronology and Isotope Geochemistry. Nanjing: Isotope Geology Professional Comittee of the Geological Society of China, 2005: 3.
- [25] HULSTON J R, THODE H G. Variations in the ^{33}S , ^{34}S and ^{36}S contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects[J]. Journal of Geophysical Research, 1965, 70(14): 3475-3484.
- [26] 李昱龙. 中国古代朱砂产地溯源方法研究[D]. 西安: 西北大学, 2025: 327-329.
- [27] 李昱龙, 温睿. 先秦至唐宋时期中国朱砂产地考[J]. 西北大学学报(哲学社会科学版), 2025, 55(3): 59-70.
- LI Y L, WEN R. A study on the cinnabar production areas in China from the Pre-Qin Period to the Tang and

- Song Dynasties [J]. Journal of Northwest University (Philosophy and Social Sciences Edition), 2025, 55 (3): 59-70.
- [28] 方国瑜. 汉牂牁郡地理考释[J]. 贵州社会科学, 1980(2): 39-52.
- [29] 章鸿钊. 古矿录[M]. 北京: 地质出版社, 1954: 132-183.
- [30] 韦丽华. 中国古代抽砂炼汞技术文献与田野调查研究: 以广西南丹、贵州务川为例[D]. 南宁: 广西民族大学, 2019: 45.
- [31] 叶仕安, 杜芳娟, 陈晓亮. 地方理论视角下矿业遗产的保护与旅游发展战略: 以贵州务川汞矿为例[J]. 矿业研究与开发, 2019, 39(8): 141-145.
- YE S A, DU F J, CHEN X L. Tourism development strategy of mining heritage based on place theory: The case of Wuchuan mercury mine [J]. Mining Research and Development, 2019, 39(8): 141-145.
- [32] 马锟. 务川汞矿开采及其文化遗产研究[D]. 贵阳: 贵州民族大学, 2022: 58-63.
- [33] 王小梅. 仡佬族古先民“丹砂文化”线路[N]. 贵州日报, 2010-10-27(10).
- [34] 杨金东. 峡江地区汉墓的考古学研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2008: 110-114.
- [35] 张勋燎. 古代巴人的起源及其与蜀人、僚人的关系[J]. 南方民族考古, 1987, 1: 45-71.
- ZHANG X L. The origin of the Ba people and their relationships with the Shu and Liao people [J]. Southern Ethnology and Archaeology, 1987, 1: 45-71.
- [36] 申雄宇. 务川仡佬族历史文化资源保护与产业化研究[D]. 济南: 山东大学, 2019: 17-18.
- [37] 黄梅, 吴晓桐, 陶莉, 等. 贵州务川出土东汉时期青铜器的矿料来源研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(4): 114-120.
- HUANG M, WU X T, TAO L, et al. Study on mineral sources of Eastern Han Period bronzes in Wuchuan, Guizhou [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(4): 114-120.
- [38] 赵尔巽, 柯劭忞, 缪荃孙. 清史稿·卷273[M]. 北京: 中华书局, 1977: 900.
- [39] 党会先. 元明清时期土司贡赋制度异同探疑[J]. 黔南民族师范学院学报, 2022, 42(5): 103-108.
- DANG H X. A probe into the similarities and differences of chieftain tribute system in the Yuan, Ming and Qing Dynasties [J]. Journal of Qiannan Normal University for Nationalities, 2022, 42(5): 103-108.

(编辑 邵煜)

作者简介



温睿, 西北大学文化遗产学院教授, 博士生导师, 英国牛津大学博士, 《西北大学学报(自然科版)》青年编委。现任西北大学研究生院院长, 全国文物、博物馆专业学位研究生教育指导委员会副主任委员。国家重点研发计划首席科学家, 入选国家哲学社会科学领军人才。主要从事丝绸之路古代陶瓷器、玻璃器产品、技术、审美的传播与交流研究以及古代有机残留物研究。主持国家级和省部级科研项目 10 余项, 发表学术论文 80 余篇, 获省部级人文社科优秀成果奖 5 项。教育部首批国家级课程思政示范课程、教学团队负责人, 荣获全国第三届高校教师教学创新大赛一等奖、国家级教学成果一等奖。担任国际科技考古权威期刊 *Archaeometry* 编委、中国文物保护领域核心期刊《文物保护与考古科学》编委。