

· 宝石矿物学 ·

古玉器的化学风化机理初探之一 ——粉末态模拟实验

王 荣¹, 冯 敏¹, 王昌燧²

(1. 中国科学技术大学 科技史与科技考古系, 安徽 合肥 230026; 2. 中国科学院 研究生院 科技史与科技考古系, 北京 100049)

摘 要: 矿物的溶解和分解是矿物风化的重要过程, 因此探明矿物的溶解和分解过程将有助于揭示其风化机理。古玉在长期的埋藏过程中, 处于土壤及土壤水的溶解反应体系中。本文初步模拟古玉埋藏的酸、碱性土壤环境, 通过对不同材质玉料的粉末形态在酸、碱缓冲溶液中的浸泡实验, 初步探讨了不同材质玉料在酸、碱环境下的风化机理。

关键词: 风化机理 模拟实验 土壤 pH 值 缓冲溶液 硅酸盐结构

中图分类号: K876.8, P57, P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)02-0191-06

Chemical weathering mechanism of ancient jades: powder simulation experiments

WANG Rong¹, FENG Min¹ and WANG Chang-sui²

(1. Department of Scientific History and Archaeometry, USTC, Hefei 230026, China; 2. Department of Scientific History and Archaeometry, CAS, Beijing 100049, China)

Abstract: Mineral dissolution is an important process in mineral weathering, and therefore the research on the mineral dissolution process helps to reveal the mineral weathering mechanism. The ancient jade has been in a dissolution reaction system of soil and soil-water in its long burial process. Generally speaking, the soils of southern China are somewhat acid, whereas soils in northern China tend to be alkaline. The authors preliminarily simulated the acid and alkaline environments that buried ancient jades experienced. Based on the soaking experiment in which the powder shapes of different jade materials were dipped in acid and alkaline buffer solutions, this paper preliminarily discusses the weathering mechanism of different jade materials.

Key word: weathering mechanism; simulation experiment; soil pH value; buffer solution; silicate structure

整个古代世界,除南美洲玛雅地区、新西兰毛利人地区曾有过不长时间的玉文化外,唯有中国的玉文化长盛不衰,绵延八千余年,因而玉文化常被视为中西方文明最古老的分水岭(杨伯达,1997)。最近几十年来,我国各地大量玉器文物的陆续出土,使玉器研究长期成为人们关注的焦点。或许与玉器产生和分布的地域性有关,研究中国古玉的学者多集中于东亚地区,多数来自文物考古学界和博物馆学界。不过,自上世纪80年代以来,地质学者的逐渐介入

为古玉研究注入了新生活力。与前者不同,地质学者特别关心两个方面的内容,一是玉质的鉴定(包括物理特性、矿物成分、化学成分、显微结构等)和玉料产地的研究等;二是古玉器的次生变化。后一研究尚处于起步阶段,前人主要对一些透闪石玉器和蛇纹石玉器做了初步分析。例如,郑建(1986)借助显微镜对多件受沁良渚玉器的外观、矿物组成和构造进行了认真的分析;曲石(1987)对玉石的一些性质(如质地、硬度、透明度、比重、颜色等)进行了初步观

收稿日期:2006-07-25;修订日期:2006-11-02

基金项目:中国科学院知识创新工程项目(第三期)(KJXC3.SYW.N12)

作者简介:王 荣(1980-),男,汉族,博士研究生,古玉器科技考古专业,电话:0551-3603914, E-mail: ahwhwr@mail.ustc.edu.cn.

察;闻广(1985,1986,1990,1991a,1991b,1993a,1993b,1994)系统阐述了中国古玉的地质考古学背景,并从宏观和微观角度对受沁玉器的物理性质、矿物组成、化学成分以及显微结构等方面的变化做了较全面研究;万俐(2002)根据模拟实验,指出良渚玉器风化、疏松的主要原因是CaO和MgO的流失;冯敏等(2005)在分析凌家滩鸡骨白蛇纹石玉的基础上,认为古玉在埋葬后曾先后经历风化淋滤和渗透胶结两个阶段;钱宪和(1998)探讨了透闪石古玉器的变色机制,并初步观察分析了次生变化玉器的表面性状;方建能等(2001)、黄怡祯等(2001)、周述蓉等(2001)对凌家滩古玉、良渚古玉以及齐家古玉的次生变化现象进行了观察和分析。

中国古代玉器不仅博大精深、源远流长,而且分布地域广阔,埋藏条件各异,由此导致其次生变化的复杂性。土壤学研究指出,我国南北方成土母质、气候、地形等(熊顺贵,2001)自然条件的显著不同,致使形成的土壤具有明显差异。总体来说,北方土壤偏碱性,其pH=7~8,南方土壤偏酸性,其pH=5~6,大致以北纬33°为界,长江以南的土壤多为酸性和强酸性土壤,长江以北的土壤多为中性或碱性土壤(熊贵顺,2001)。这样,长期埋藏于我国南北方的古玉器,因环境的酸碱度不同,致使它们的物理性质、化学成分、显微结构等方面的变化皆不相同。这方面的研究,上述学者已有所涉及。然而,除埋藏环境外,古玉器次生变化的复杂性还与其材质相关。一般说来,中国古玉器的材质主要有透闪石、蛇纹石和大理石类,其中,数量最多的是透闪石。由于古玉器的珍贵性和不可还原性,因此如何有效地保护这些珍贵的文化遗产成为文物考古界的重要研究课题。迄今为止,尚未见到全面、系统地研究不同材质玉器在酸、碱环境下的风化机理。本文拟对这一基础性问题做初步探讨,希望有助于为古玉器的保护提供理论依据。

1 实验思路与设计

若将土壤视为一种含固、液、汽三相的多孔系统,那么根据土壤孔隙内的含水量,即可将土壤水分为饱和土壤水(简称地下水)和非饱和土壤水(简称土壤水)。土壤pH值和土壤水的pH值有关,是反映土壤化学性质的重要指标之一,土壤pH值<4.5、4.5~5.5、5.5~6.5、7.5~8.5、8.5~9.5及>9.5

时对应的土壤酸碱反应分级分别为极强酸性、强酸性、酸性、碱性、强碱性和极强碱性(李天杰,1996)。缓冲性能是土壤的又一重要性质。所谓缓冲性能,即向土壤中增加酸性或碱性成分时,土壤具有阻止其酸度或碱度变化的性能。土壤中矿物的溶解和分解是矿物风化中的重要过程,因此,探明矿物的溶解和分解过程将有助于揭示其风化机理。

本次工作拟初步模拟古玉埋藏的酸性以及碱性环境,将不同材质的玉料分别浸泡在酸性和碱性溶液中。为提高样品与浸泡溶液的反应速率,使之尽可能地接近古玉数千年的埋藏效果,不仅将不同材质的玉料加工成粉末态,而且适当增加了浸泡溶液的酸碱度。浸泡过程中,酸、碱溶液的pH值将随着时间推移而发生变化。因此,酸性浸泡溶液选择pH=5.4的强酸性缓冲溶液,而碱性浸泡溶液选择pH=8.6的强碱性缓冲溶液。浸泡时间设定为5个月。

2 实验方法与测试结果

透闪石和蛇纹石矿物均系含Si热液交代白云质大理岩而成(闻广,1998;汪涛,2001),反应式如下:

$$6\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{白云石}) + 4\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2](\text{蛇纹石}) + 6\text{CaCO}_3(\text{方解石}) + 6\text{CO}_2$$

$$5\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{白云石}) + 8\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mg}_3[\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2](\text{透闪石}) + 3\text{CaCO}_3(\text{方解石}) + 7\text{CO}_2$$
 由上述反应式可见,蚀变产物除透闪石和蛇纹石外,还含有方解石。此外大理石类玉在某些遗址出土玉器中占有较大的比例,如中原龙山文化陶寺类型(高炜,1998),因此有必要对比分析方解石在酸、碱环境下的风化过程。为此,除了从新疆和辽宁两地分别选取纯净的透闪石和蛇纹石玉料外,还从安徽选取了纯净的大理石料。先用蒸馏水将样品表面洗刷干净晾干后,用洁净的白纸将样品包好,用小锤轻砸成碎末状,然后将碎末状样品置于Nikon SMZ1500体视显微镜下观察,用细针剔除纸屑等外来杂质,再将经除净处理后的样品,分别用玛瑙研钵碾磨至100、200和300目,由此制得不同目数、不同材质的粉末样品各若干份。需要注意的是,每研磨完一种玉料,必须将玛瑙研钵清洗干净,并用吹风机吹干,以避免样品间的交叉污染。

配制pH=5.4和pH=8.6的缓冲浸泡溶液,用塑料瓶分别装入15、30和50mL溶液若干份。用电子天平称取不同目数、不同材质玉料的粉末样品各

2.5g,依次倒入上述溶液之中,密封静置5个月之后,测试所有瓶装溶液的元素含量。测试工作在湖北省地质实验研究所进行,仪器为ICP-AES。表1所列的是所有样品元素含量的测试结果。

表1 粉末样品溶液的元素浓度 $\mu\text{g/mL}$

Table 1 Element density of the powdered sample solutions		$\mu\text{g/mL}$		
玉料	简单介绍	Ca	Mg	Si
透闪石	200目 pH=5.4 15mL	884	613	50.1
透闪石	200目 pH=5.4 30mL	770	388	48.8
透闪石	200目 pH=5.4 50mL	371	246	38.1
透闪石	100目 pH=5.4 30mL	536	341	44.5
透闪石	300目 pH=5.4 30mL	755	487	50.1
蛇纹石	200目 pH=5.4 15mL	—	699	48.5
蛇纹石	200目 pH=5.4 30mL	—	473	49.9
蛇纹石	200目 pH=5.4 50mL	—	305	24.7
蛇纹石	100目 pH=5.4 30mL	—	225	20.6
蛇纹石	300目 pH=5.4 30mL	—	640	55.3
方解石	200目 pH=5.4 15mL	2 853	—	—
方解石	200目 pH=5.4 30mL	2 443	—	—
方解石	200目 pH=5.4 50mL	1 977	—	—
方解石	100目 pH=5.4 30mL	2 287	—	—
方解石	300目 pH=5.4 30mL	2 930	—	—
透闪石	200目 pH=8.6 15mL	361	116	15.2
透闪石	200目 pH=8.6 30mL	276	69.1	21.7
透闪石	200目 pH=8.6 50mL	214	45.5	28.7
透闪石	100目 pH=8.6 30mL	229	53.0	27.2
透闪石	300目 pH=8.6 30mL	251	79.3	24.1
蛇纹石	200目 pH=8.6 15mL	—	167	0.75
蛇纹石	200目 pH=8.6 30mL	—	103	1.26
蛇纹石	200目 pH=8.6 50mL	—	31.2	24.4
蛇纹石	100目 pH=8.6 30mL	—	60.9	0.5
蛇纹石	300目 pH=8.6 30mL	—	131	1.54
方解石	200目 pH=8.6 15mL	210	—	—
方解石	200目 pH=8.6 30mL	169	—	—
方解石	200目 pH=8.6 50mL	160	—	—
方解石	100目 pH=8.6 30mL	151	—	—
方解石	300目 pH=8.6 30mL	111	—	—

3 分析与讨论

3.1 实验分析

(1) 单位体积溶液中样品加入量的影响

表2显示,对于粒度为200目的样品,无论酸、碱性环境,当单位体积溶液中样品加入量减少时,玉料流失于溶液中的阳离子浓度与玉料材质和阳离子种类有关。具体说来,酸性环境下,随着单位体积溶液中样品加入量的减少,透闪石玉料中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 和蛇纹石玉料中的 Mg^{2+} 以及方解石玉料中的 Ca^{2+} 流失于溶液中的浓度皆逐步降低,而蛇纹石玉料中的 Si^{4+} 流失于溶液中的浓度变化为先微增而后剧减,即单位体积溶液中样品加入量减少到

一定程度时, Si^{4+} 的浓度将迅速降低。碱性环境下,当单位体积溶液中样品加入量减少时,透闪石和蛇纹石玉料以及方解石玉料流失于溶液中的金属阳离子浓度均随之降低,而透闪石和蛇纹石玉料流失于溶液中的 Si^{4+} 浓度却明显增大。

表2 不同体积溶液中流失阳离子的浓度 $\mu\text{g/mL}$

Table 2 Drained cation density in different volume solutions		$\mu\text{g/mL}$					
200目 玉料		酸性环境			碱性环境		
		15mL	30mL	50mL	15mL	30mL	50mL
透闪石	Ca	884	770	371	361	276	214
	Mg	613	388	246	116	69.1	45.5
	Si	50.1	48.8	38.1	15.2	21.7	28.7
蛇纹石	Mg	699	473	305	167	103	31.2
	Si	48.5	49.9	24.7	0.75	1.26	24.4
方解石	Ca	2 853	2 443	1 977	210	169	160

(2) 样品粒度的影响

表3表明,在30mL的酸性和碱性溶液中,随着样品粒度的减小,不同材质玉料流失的阳离子浓度将不断增大。具体说来,酸性环境下,所有玉料流失的各种阳离子浓度几乎皆与目数大小成正比,即与其粒度大小成反比。唯300目透闪石玉料的 Ca^{2+} 有所不同,其浓度明显大于100目而略小于200目的浓度。碱性环境下,不同材质玉料流失于溶液中的阳离子浓度与其粒度的关系,大体类似于酸性环境,不过透闪石玉料的 Si^{4+} 和方解石玉料的 Ca^{2+} 的浓度变化较为复杂,规律性不清晰,有待今后进一步探讨。

表3 不同粒度玉料流失于溶液中的阳离子浓度 $\mu\text{g/mL}$

Table 3 Drained cation density of different granularities of jade materials		$\mu\text{g/mL}$					
玉料		酸性环境			碱性环境		
		100目	200目	300目	100目	200目	300目
透闪石	Ca	536	770	755	229	276	251
	Mg	341	388	487	53.0	69.1	79.3
	Si	44.5	48.8	50.1	27.2	21.7	24.1
蛇纹石	Mg	225	473	640	60.9	103	131
	Si	20.6	49.9	55.3	0.5	1.26	1.54
方解石	Ca	2 287	2 443	2 930	151	169	111

(3) pH值的影响

将表3所列的酸性和碱性溶液中相同粒度、同种材质玉料流失的阳离子浓度数据相比可知,酸性溶液中,3种材质玉料流失的阳离子浓度均大于碱性溶液中的相应离子浓度,其中透闪石玉料的 Ca^{2+} 在酸、碱性溶液中的浓度比为2.34~3.01倍, Mg^{2+} 浓度比5.62~6.43倍, Si^{4+} 浓度比为1.64~2.25倍;

而蛇纹石玉料的 Mg^{2+} 浓度比为 3.69~4.89 倍, Si^{4+} 浓度比为 35.91~41.20 倍;方解石玉料的 Ca^{2+} 浓度比为 14.46~26.40 倍。这里不难发现,蛇纹石玉料的 Si^{4+} 和方解石玉料的 Ca^{2+} 在酸、碱性溶液中的浓度差异最大,已超出 1 个数量级。

3.2 结果与讨论

(1) 酸、碱性环境下的反应机制

化学风化中,水的作用十分重要。人们知道,不少矿物都能溶于水,其溶解度不仅决定于矿物自身的性质,还与水中的 CO_2 含量相关。一般说来,非硅酸盐矿物(如岩盐、石膏和方解石等)较易溶解,而硅酸盐矿物较难溶解(成都地质学院普通地质教研室,1978)。方解石的溶解反应式为: $CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$,透闪石的溶解反应式为: $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2 + 8H_2O + 14H^+ = 2Ca^{2+} + 5Mg^{2+} + 8H_4SiO_4$,蛇纹石的溶解反应式为: $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8 + 12H^+ = 6Mg^{2+} + 4H_4SiO_4 + 2H_2O$ (陈静生,1987)。酸性环境下,由于 H^+ 的含量高,促使上述反应向右进行,从而使溶液中阳离子的浓度增加;碱性环境下,由于 OH^- 的含量高,消耗溶液中部分 H^+ ,使矿物的溶解量减少,从而使溶液中阳离子的浓度降低。因此在酸性环境下,阳离子的浓度大于碱性环境下的相应浓度。 $CaCO_3$ 的溶解度会随着 pH 值的增加而急剧减小,当 pH 值达到 8.6 左右,溶解度趋于零(陈静生,1987),这就是方解石玉料 Ca^{2+} 在酸性和碱性溶液中的浓度差异达到 1 个数量级的原因。蛇纹石玉料 Si^{4+} 也类似方解石玉料 Ca^{2+} 的情况,原因值得进一步探讨。

(2) 不同玉料阳离子流失的机理

将表 3 数据换算成阳离子摩尔浓度,如表 4 所示。根据透闪石理论分子式 $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$ 以及蛇纹石理论分子式 $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$,可知透闪石中 $Ca^{2+}:Mg^{2+}:Si^{4+} = 2:5:8$,蛇纹石中 $Mg^{2+}:Si^{4+} = 3:2$ 。以 Si^{4+} 为基准,换算出透闪石玉料中过流失的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 摩尔浓度以及蛇纹石中过流失的 Mg^{2+} 摩尔浓度,如表 5 所示。从上面两表的平均值来看,过流失的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 摩尔浓度与流失的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 摩尔浓度之比均高于 80%,有些甚至高于 95%,表明透闪石和蛇纹石玉料的阳离子并非按照分子式中各阳离子的摩尔比流失的,即并非按照化学计算量等成分流失的,而是按照化学键被破坏的难易程度流失的。由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的半径比 Si^{4+}

的半径大,且化合价比 Si^{4+} 小,因此 $Si-O$ 键比 $Ca-O$ 、 $Mg-O$ 键都强,键能依次为 10 312~13 146、3 510 和 3 816($10^3 J/mol$),即破坏 $Ca-O$ 和 $Mg-O$ 键比破坏 $Si-O$ 键容易,从而使透闪石和蛇纹石玉料金属阳离子在酸、碱环境下的流失量均高于 Si^{4+} 。酸性环境下,两种玉料金属阳离子的流失量均为 Si^{4+} 流失量的 10 倍多;碱性环境下,蛇纹石玉料 Mg^{2+} 流失量是 Si^{4+} 流失量的 10 倍多,而透闪石玉料 Ca^{2+} 流失量为 Si^{4+} 的 7 倍多, Mg^{2+} 流失量是 Si^{4+} 的 3 倍多。

表 4 30 mL 溶液中不同阳离子的摩尔浓度 mol/m^3

玉料	酸性环境				碱性环境				
	100目	200目	300目	平均值	100目	200目	300目	平均值	
透闪石	Ca	13.40	19.25	18.88	17.18	5.73	6.90	6.28	6.30
	Mg	14.21	16.17	20.29	16.89	2.21	2.88	3.30	2.28
	Si	1.59	1.74	1.79	1.71	0.97	0.78	0.86	0.87
蛇纹石	Mg	9.38	19.71	26.67	18.58	2.54	4.29	5.46	4.10
	Si	0.74	1.78	1.98	1.50	0.02	0.05	0.06	0.04
方解石	Ca	57.17	61.07	73.27	63.83	3.78	4.23	2.78	3.59

表 5 不同玉料过流失阳离子的摩尔浓度 mol/m^3
Table 5 Excessive drained cation molar density of different jade materials

玉料	酸性环境				碱性环境				
	100目	200目	300目	平均值	100目	200目	300目	平均值	
透闪石	Ca	13.00	18.81	18.43	16.75	5.48	6.71	6.06	6.08
	Mg	13.22	15.08	19.17	15.82	1.60	2.39	2.77	2.25
蛇纹石	Mg	8.27	17.04	23.70	16.34	2.51	4.22	5.38	4.04

透闪石晶体结构示意图(徐拔和,1986)显示, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 为填隙离子,即其填充于链与链之间的空隙。每 1 个 Mg^{2+} 连接着 6 个氧离子,其中 1 个是位于硅氧四面体组成的六面环中心的 OH^- 。而 Ca^{2+} 半径较大,填充链带两侧较大的空隙,每 1 个 Ca^{2+} 连接着 8 个氧离子,此八次配位的 $Ca-O$ 键能低于六次配位的 $Mg-O$ 键,因此 $Ca-O$ 键比 $Mg-O$ 键容易断裂,故碱性环境下, Ca^{2+} 流失摩尔浓度是 Mg^{2+} 的 2 倍多;酸性环境下,透闪石玉料 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 流失摩尔浓度近似 1/1,由其溶解反应式可知, H^+ 促使反应向右进行, Ca^{2+} 大量溶解的同时, H^+ 破坏 $Mg-OH$ 键使得 Mg^{2+} 也相应大量溶解。蛇纹石晶体结构(李学恒,2001)中, Mg^{2+} 、 O^{2-} 和 OH^- 构成八面体片, Mg^{2+} 连接着 4 个 OH^- 和 2 个 O^{2-} ,呈六次配位,而透闪石的 Mg^{2+} 虽然呈六次配位,但是连接着 5 个 O^{2-} 和 1 个 OH^- 。相比而言,由于 H^+ 对

于氧离子的吸引,拉大了 Mg—O 的键长,使得 Mg—OH 键能小于 Mg—O 键,因此蛇纹石玉料中的镁离子键比透闪石玉料中的镁离子键容易断裂,导致酸性或者碱性环境下蛇纹石玉料的 Mg^{2+} 流失量均高于透闪石玉料的 Mg^{2+} 流失量。

(3) 酸、碱环境对不同玉料阳离子流失的影响

无论酸性或碱性环境,透闪石玉料 Si^{4+} 的流失量均高于蛇纹石玉料 Si^{4+} 的流失量。不同的是,酸性环境下,透闪石玉料的 Si^{4+} 只是略高于蛇纹石玉料,而碱性环境下,透闪石玉料 Si^{4+} 的流失量却是蛇纹石玉料 Si^{4+} 的 20 多倍。由表 6 可知,酸、碱性环境下,透闪石玉料的 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 流失比例均大于蛇纹石玉料,特别是碱性环境下,两种玉料的 Si^{4+} 流失比例相差甚大。

表 6 不同玉料阳离子流失量百分比 %

Table 6 Drained cation density percentages of different jade materials

玉料	酸性环境				碱性环境				
	100 目	200 目	300 目	平均值	100 目	200 目	300 目	平均值	
透闪石	Ca	8.76	12.59	12.34	11.23	3.74	4.51	4.10	4.12
	Mg	3.72	4.23	5.31	4.42	0.58	0.75	0.86	0.73
蛇纹石	Si	0.26	0.28	0.29	0.28	0.16	0.13	0.14	0.14
	Mg	0.84	1.77	2.40	1.67	0.23	0.39	0.49	0.37
方解石	Si	0.10	0.24	0.27	0.20	0.002	0.006	0.007	0.005
	Ca	6.86	7.33	8.79	7.66	0.45	0.51	0.33	0.43

方解石属于碳酸盐矿物,由其溶解反应式可知,酸性环境下, Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的流失摩尔量近似 1:1,因此该环境下 CO_3^{2-} 的流失比例和 Ca^{2+} 一样,约为 7.66%。而透闪石和蛇纹石玉料的 $[SiO_4]^{4-}$ 流失比例均小于 0.3%,可见方解石玉料阴阳离子在酸性环境下均大量流失,而作为透闪石和蛇纹石矿物主体的 $[SiO_4]^{4-}$ 流失量很小。由表 4 可知,酸性环境下,方解石玉料 Ca^{2+} 的流失量约为透闪石玉料 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及蛇纹石玉料 Mg^{2+} 的 4 倍,可见透闪石和蛇纹石玉料阳离子的流失量相对较小。史前时期,古人多是“就近取材”,采集的透闪石或者蛇纹石玉料往往不太纯净,里面含有方解石残留体,因此南方地区的玉器经过千年的埋藏过程,易被侵蚀成多孔状,碱性环境下, $CaCO_3$ 的溶解度随 pH 值增加而急剧减小,因此透闪石玉料 Ca^{2+} 、蛇纹石玉料 Mg^{2+} 的流失量均高于方解石玉料 Ca^{2+} 流失量,而透闪石玉料 Ca^{2+} 的流失量则高出近 1 个数量级。

4 结论

通过不同材质玉料的粉末态在酸、碱两种环境下的浸泡实验,可知不同材质玉料均经历了程度不同的溶解过程。具体说来,不同材质玉料的主量元素均有流失,但不是按照化学计算量等成分流失的,而是按照化学键被破坏的难易程度流失的,即流失量 $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Si^{4+}$;不同材质玉料酸性环境下的流失量大于碱性环境,酸、碱性环境下,蛇纹石玉料的 Mg^{2+} 流失量均高于透闪石玉料的 Mg^{2+} 流失量,而 Si^{4+} 的流失量却均低于透闪石玉料的 Si^{4+} 流失量;方解石矿物作为透闪石和蛇纹石矿物形成过程中的残留体,其玉料 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 在酸性环境下大量的流失,从而导致南方地区出土的不纯净透闪石及蛇纹石玉器常呈多孔状。

References

- Chen Jingsheng. 1987. Water Environmental Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Publishing House, 30~33 (in Chinese).
- Fang Jianneng, Qian Xianhe, Tan Liping, et al. 2001. Studying the jade carving culture and the science and technology From the nature, the secondary change and the craft manufacture technology on ancient jades unearthed from the Ling Jiatan Site [A]. The Ancient Jade's Proceeding of the Two Sides Across the Taiwan Strait [C]. Taipei, 231~244 (in Chinese).
- Feng Min, Zhang Jingguo, Wang Rong, et al. 2005. Alteration process of the ancient jade in Lingjiatan site [J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 17(1) 22~26 (in Chinese with English abstract).
- Gao Wei. 1998. The jade and correlation question of Taosi culture [A]. East Asian Jade: volume one [C]. Hong Kong: Chinese Archeological Art Research Center, 192~200 (in Chinese).
- Huang Yizhen, Qian Xianhe, Tan Liping, et al. 2001. The nature, secondary change and craft manufacture technology on the jades unearthed from Jiangsu prehistoric sites [A]. The Ancient Jade's Proceeding of the Two Sides Across the Taiwan Strait [C]. Taipei, 287~301 (in Chinese).
- Li Tianjie. 1996. Soil Ecology [M]. Beijing: Higher Education Publishing House, 28 (in Chinese).
- Li Xueyuan. 2001. Soil Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Publishing House, 67 (in Chinese).
- Ordinary Geology Staff Room of Chengdu Geology Institute. 1978. Dynamic Geology Principle [M]. Beijing: Geological Publishing House, 145 (in Chinese).
- Qu Shi. 1987. The question about the ancient jade's materials of China [J]. Cultural relics, 4 33~41 (in Chinese).
- Qian Xianhe. 1998. Mineralogical research on the ancient jade [A]. East Asian Jade: volume two [C]. Hong Kong: Chinese Archeological Art Research Center, 222~235 (in Chinese with English abstract).

- Wan Li. 2002. Carving technics and turns whitening phenomenon on Liangzhu culture jad[J]. Southeast Culture 6 : 54~59(in Chinese with English abstract).
- Wang Tao. 2001. Research on the serpentine jade of Xiuyan , Liaoning [D]. Beijing University Master Paper , 29(in Chinese).
- Wen Guang. 1985. A geoarchaeological study of ancient Chinese jade-jade , the sign of ancient Chinese culture[A]. The International Symposium on Geology : volumn six—Composing for 27th International Geological Congresses [C]. Beijing : Geological Publishing House , 265~267(in Chinese with English abstract).
- Wen Guang. 1986. A geoarchaeological study of ancient jade unearthed from the Neolithic time 's sites on Southern Jiangsu [J]. Cultural Relics , 10 : 42~49(in Chinese with English abstract).
- Wen Guang. 1990. A geoarchaeological second study of ancient Chinese jad[A]. The 3th International Symposium on Chinese Scientist History[C]. Beijing : Scientific Publishing House , 97~114(in Chinese with English abstract).
- Wen Guang. 1991a. Chinese ancient jade 's research [A]. The Archaeometry Collection—the 2th Symposium Collection on Archaeometry[C]. Hefei : Publishing House of Science and Technology University of China , 39~44(in Chinese with English abstract).
- Wen Guang. 1991b. A geoarchaeological study of ancient Chinese jade : Western Han Jade from Nanyue King 's Tomb[J]. Archaeology , 11 : 1 032~1 038(in Chinese with English abstract).
- Wen Guang. 1993a. A geoarchaeological study of ancient Chinese jade : II . Neolithic jade from Fu Quanshan and Songzi[J]. Archaeology , 7 : 627~644(in Chinese with English abstract).
- Wen Guang. 1993b. A geoarchaeological study of ancient Chinese jade : III . Western Zhou jade from Fengxi[J]. Archaeology Journal , 2 : 251~280(in Chinese with English abstract).
- Wen Guang. 1994. A geoarchaeological study of ancient Chinese jade : IV . Western Han Jade from Shenju Mountain of Gao You[J]. Cultural relics , 5 : 83~94(in Chinese with English abstract).
- Wen Guang. 1998. Certain characteristics of prehistoric ancient jade in Mainland of China [A]. East Asian Jade : volume one [C]. Hong Kong : Chinese Archeological Art Research Center , 217~221(in Chinese with English abstract).
- Xiong Shungui. 2001. Basic Soil Science [M]. Beijing : Publishing House China Agricultural College , 196 , 243~253(in Chinese).
- Xu Bahe. 1986. The Soil Chemistry Elects to Discuss [M]. Beijing : Scientific Publishing House , 160(in Chinese).
- Yang Boda. 1997. Ancient Chinese jade culture[A]. Discussing on the Ancient Jade 's History[C]. Beijing : Forbidden City Publishing House , 16(in Chinese).
- Zheng Jian. 1986. appraisal report on ancient jade from Dongshan Site of Zhang Lingshan , Wuxiar[J]. Cultural relics , 10 : 39~41(in Chinese with English abstract).
- Zhou Shurong , Qian Xianhe , Tan Liping , et al. 2001. Studying the jade carving culture and the science and technology From the nature , the secondary change and the craft manufacture technology on ancient jades from the Qijia Culture Site[A]. The Ancient Jade 's Proceeding of the Two Sides Across the Taiwan Straif [C]. Taipei , 405~420(in Chinese).

附中文参考文献

- 成都地质学院普通地质教研室. 1978. 动力地质学原理 [M]. 北京 : 地质出版社 , 145.
- 陈静生. 1987. 水环境化学 [M]. 北京 : 高等教育出版社 , 30, 33.
- 冯 敏, 张敬国, 王 荣, 等. 2005. 凌家滩古玉受沁过程分析 [J]. 文物保护与考古科学 , 17(1) : 22~26.
- 方建能 钱宪和 谭立平, 等. 2001. 从凌家滩古玉之玉质、次生变化及工艺制作技术看凌家滩的玉器文化与科学技术 [A]. 海峡两岸古玉学会议论文集 [C]. 台北 : 231~244.
- 高 炜. 1998. 陶寺文化玉器及相关问题 [A]. 东亚玉器上册 [C]. 香港 : 中国考古艺术研究中心 , 192~200.
- 黄怡祯 钱宪和 谭立平, 等. 2001. 江苏史前出土玉器的玉质、次生变化与工艺制作技术 [A]. 海峡两岸古玉学会议论文集 [C]. 台北 : 287~301.
- 李天杰. 1996. 土壤环境学 [M]. 北京 : 高等教育出版社 , 28.
- 李学垣. 2001. 土壤化学 [M]. 北京 : 高等教育出版社 , 67.
- 曲 石. 1987. 关于我国古代玉器材料问题 [J]. 文物 , 4 : 33~41.
- 钱宪和. 1998. 古玉之矿物学研究 [A]. 东亚玉器第二册 [C]. 香港 : 中国考古艺术研究中心 , 222~235.
- 万 俐. 2002. 也谈良渚文化玉器的雕琢工艺及发白现象 [J]. 东南文化 , 6 : 54~59.
- 汪 涛. 2001. 辽宁岫岩蛇纹石玉研究 [D]. 北京大学硕士论文 , 29.
- 闻 广. 1985. 中国古玉的考古地质学研究——玉 , 中国古代文化的标志 [A]. 国际交流地质学术论文第 6 辑——为二十七届国际地质大会撰写 [C]. 北京 : 地质出版社 , 265~267.
- 闻 广. 1986. 苏南新石器时代的考古地质学研究 [J]. 文物 , 10 : 42~49.
- 闻 广. 1990. 中国古玉的考古地质学再研究 [A]. 第三届国际中国科学史讨论会论文集 [C]. 北京 : 科学出版社 , 97~114.
- 闻 广. 1991a. 中国古玉的研究 [A]. 科技考古论丛——全国第二届科技考古学术讨论会论文集 [C]. 合肥 : 中国科学技术大学出版社 , 39~44.
- 闻 广. 1991b. 中国古玉地质考古学研究——西汉南越王墓玉器 [J]. 考古 , 11 , 1 032~1 038.
- 闻 广. 1993a. 福泉山与崧泽玉器地质考古学研究——中国古玉地质考古学研究之二 [J]. 考 7 : 627~644.
- 闻 广. 1993b. 沔西西周玉器地质考古学研究——中国古玉地质考古学研究之三 [J]. 考古学报 , 2 : 251~280.
- 闻 广. 1994. 高邮神居山二号汉墓玉器地质考古学研究——中国古玉地质考古学研究之四 [J]. 文物 , 5 : 83~94.
- 闻 广. 1998. 中国大陆史前古玉若干特征 [A]. 东亚玉器第二册 [C]. 香港 : 中国考古艺术研究中心 , 217~221.
- 熊顺贵. 2001. 基础土壤学 [M]. 北京 : 中国农业大学出版社 , 196, 243~253.
- 徐拔和. 1986. 土壤化学选论 [M]. 北京 : 科学出版社 , 160.
- 杨伯达. 1997. 古老的中国玉文化 [A]. 古玉史论 [C]. 北京 : 紫禁城出版社 , 16.
- 郑 建. 1986. 吴县张陵山东山遗址出土玉器鉴定报告 [J]. 文物 , 10 : 39~41.
- 周述蓉 钱宪和 谭立平, 等. 2001. 从齐家文化玉器的玉质、次生变化及工艺制作技术看凌家滩的玉文化与科学技术 [A]. 海峡两岸古玉学会议论文集 [C]. 台北 : 405~420.