

· 宝石矿物学 ·

古玉器的化学风化机理初探之二

——块状模拟实验

王 荣¹, 冯 敏¹, 金普军¹, 毛振伟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 在前文粉末态模拟实验基础上, 初步模拟古玉埋藏的酸性以及碱性环境, 通过对不同材质玉料的块状形态在酸、碱缓冲溶液中的浸泡实验, 并与粉末态玉料的浸泡结果进行对比分析, 以深化对古玉器风化机理的认识。

关键词 风化机理 块状模拟实验 缓冲溶液 相界面

中图分类号: K876.8 P57 P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)03-0275-05

Chemical weathering mechanism of ancient jade: massive simulation experiments

WANG Rong¹, FENG Min¹, JIN Pu-jun¹, MAO Zhen-wei¹ 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: Based on powder simulation experiments, the authors preliminarily simulated the acid and alkaline environments in which the ancient jades are buried. In the soaking experiment, the different massive shapes of jade materials were dipped in acid and alkaline buffer solutions, and the contrast analysis with the result of the powder simulation experiment was carried out, with the purpose of deepening the understanding of the weathering mechanism of the ancient jade.

Key words: weathering mechanism; massive simulation experiment; buffer solution; interface

地下埋藏环境中, 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。笔者前文(王荣等, 2007)已经对透闪石玉料、蛇纹石玉料以及大理石料的粉末形态在酸、碱性缓冲溶液中的浸泡过程及结果进行了初步探讨, 得出了一些有益的启示。考虑到出土古玉的真实形态多为方圆形的块状固体, 因此有必要对不同矿物组成的块状玉料进行浸泡实验, 以便与粉末态玉料的浸泡结果进行对比分析, 深化对古玉器风化机理的认识。

本次工作中, 酸性浸泡溶液仍然选择 $\text{pH} = 5.4$ 的强酸性缓冲溶液, 碱性浸泡溶液同样选择 $\text{pH} = 8.6$ 的强碱性缓冲溶液, 考虑到块状样品和溶液反应的速度较慢, 因此静置时间设定为 10 个月, 以便观察到较为明显的变化情况。

1 实验方法与测试结果

选取产自新疆于田的透闪石、辽宁的透闪石和

蛇纹石、安徽巢湖含部分方解石的透闪石以及安徽肥东含部分透闪石的方解石等5种玉料,均各自加工成2块 $1\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}\times 0.3\text{ cm}$ 的块状固体,一块置于 $\text{pH}=5.4$ 的20 mL酸性缓冲溶液中,另一块置于 $\text{pH}=8.6$ 的20 mL碱性缓冲溶液中,密封静置10个月后测试溶液中的元素含量。测试工作同样在湖北省地质实验研究所进行,测试仪器仍为ICP-AES。所测溶液中的元素含量列于表1。

表1 浸泡块状样品的溶液中元素浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$
Table 1 Element density of massive sample solutions

样品名	酸性环境			碱性环境		
	Ca	Mg	Si	Ca	Mg	Si
透闪石(新疆)	3.06	0.70	4.05	1.02	0.46	8.21
透闪石(辽宁)	2.98	0.75	2.17	1.36	0.49	7.75
蛇纹石(辽宁)		63.27	97.75		2.00	12.40
含透闪石的方解石(肥东)	1388	14.00	1.33	11.10	0.96	1.87
含方解石的透闪石(巢湖)	747.8	73.13	106.42	12.60	4.07	12.60

2 分析

2.1 形貌观察

使用肉眼及体视显微镜对酸、碱性缓冲溶液浸

泡前后的块状玉料做了初步观察,结果显示:碱性环境下,不同材质的块状玉料均不见明显的变化;酸性环境下,除新疆、辽宁的透闪石玉料外,其他3种块状玉料均发生了明显的变化。巢湖玉料浸泡之后,原先平整的表面变得坑洼不平,用手轻轻一摸,其表面即有粉状颗粒脱落;肥东玉料浸泡之后,其表面仍较为平整,但出现了明显裂纹,用手轻轻一摸,其表面也有粉状颗粒脱落;辽宁蛇纹石玉料的浸泡结果与肥东玉料类似,且已经沿着裂纹断裂开来,形成了若干碎块,用手轻摸表面,会有粉末颗粒脱落。

碱性环境浸泡后的块状玉料,在肉眼及低倍的体视显微镜下无法观察到明显的变化,需要借助放大倍数更高的仪器进行形貌观察。为此,在中国科学技术大学力学和机械工程系进行了扫描电镜观察。为了便于对比,同时对酸性环境浸泡后的块状玉料也进行了观察,图1即是酸、碱溶液浸泡后的块状玉料在放大500倍下的形貌对比图。

2.2 实验分析

虽然较纯净的新疆和辽宁透闪石玉料在肉眼及低倍显微镜下均不见明显的变化,但从高倍扫描电镜观察照片(图1)可见,两个产地的较纯净透闪石

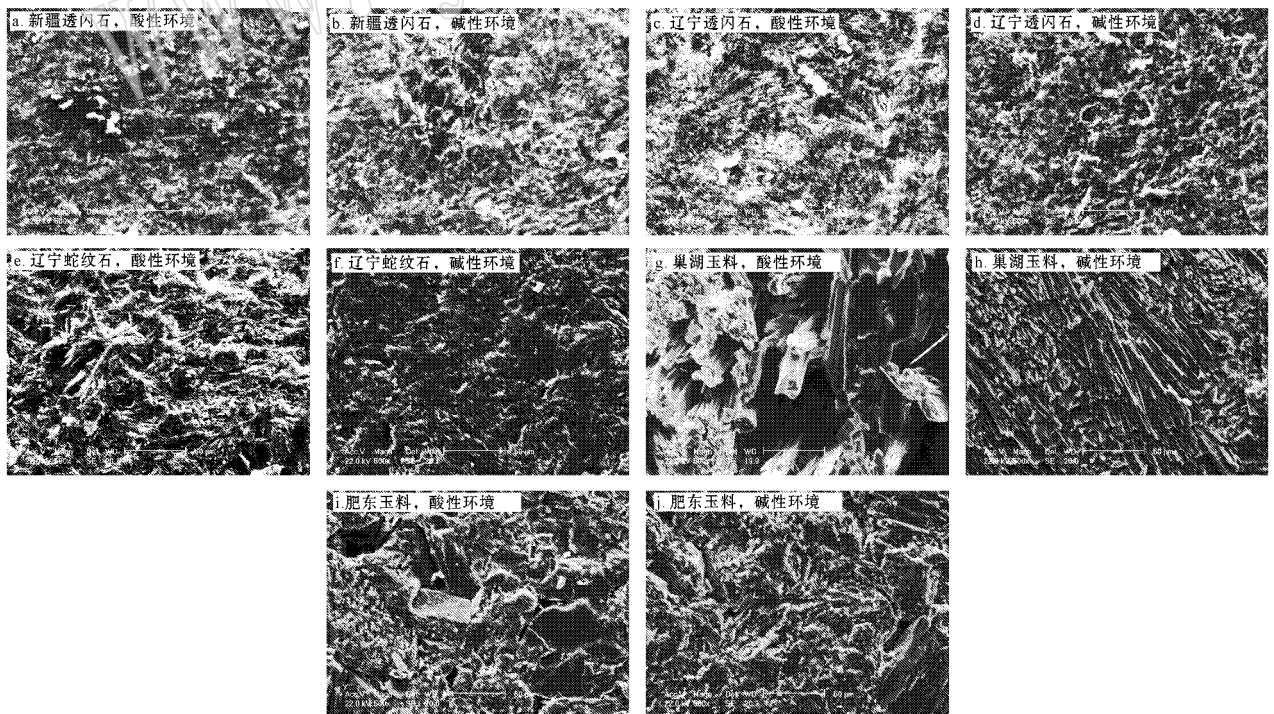


图1 不同玉料的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM observations of different jade materials

玉料在酸、碱性环境下均遭受了一定程度的侵蚀,玉料表面均呈坑洼状。

结合表 1 可知,透闪石玉料的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 元素均有流失,造成了透闪石玉料表面凹凸不平的微观形貌特征。同理,辽宁蛇纹石玉料、巢湖玉料及肥东玉料浸泡后表面的微观形貌皆由于离子的流失造成,只是酸性环境下阳离子大量流失,而碱性环境下,由于阳离子的流失量较小,它们也均有一定程度的侵蚀,和较纯净的新疆和辽宁透闪石玉料相似,肉眼及低倍显微镜无法分辨浸泡前后的变化。酸性溶液浸泡后的巢湖玉料,柱状的透闪石晶体之间存在着因离子流失而形成的较大空隙,当空隙较多并连接到一起时,玉料易沿空隙处断裂开来。同时,空隙的存在使得透闪石晶体之间的结合力减小,导致玉料结构疏松,这是用手轻摸玉料表面即有粉状颗粒脱落的内在原因。酸性溶液浸泡后的肥东玉料,粒状方解石晶体之间也有较大空隙,因此用手轻摸,表面也有粉状颗粒脱落。

将酸、碱环境下块状玉料 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 的流失量数值做一比较,发现较纯净的新疆和辽宁透闪石玉料以及肥东玉料酸性环境下 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的流失量均大于碱性环境下相应元素的流失量,但 Si^{4+} 的流失量均小于碱性环境下的流失量,这与粉末玉料实验结果是相反的,表 1 中后 3 种玉料,酸性环境对它们的破坏明显大于碱性环境,从而造成了酸性环境下肉眼可见的变化。除了肥东玉料的 Si^{4+} ,肥东玉料、巢湖玉料、辽宁蛇纹石玉料酸性环境下阳离子的流失量是碱性环境下相应离子流失量的几十倍,这是造成同一种玉料在酸、碱环境下发生不同变化的根本原因,表明微观层次的溶解行为导致了宏观的差异。

酸、碱性环境下,巢湖玉料 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 以及肥东玉料 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的流失量均大于较纯净的新疆和辽宁透闪石玉料相应离子的流失量。这其中固然有巢湖和肥东玉料结构相对较松的原因,另外酸性环境下碳酸盐比硅酸盐更易于溶解也是原因之一。由表 1 可见方解石矿物 Ca^{2+} 大量溶解了,导致直接与酸性溶液接触的透闪石矿物数量及区域增大,从而促进了透闪石矿物 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 的溶解。同样,透闪石矿物的溶解反过来又会导致更多的方解石矿物与酸性溶液接触溶解,如此反复,结果促进了两种矿物溶解,使得阳离子的流失量增加,碱性环境下,由粉末玉料实验结果可知,透闪石矿物的

Ca^{2+} 比方解石矿物的 Ca^{2+} 更易于溶解,同样也导致更多的方解石矿物与碱性溶液接触溶解,如此反复,使得两种矿物阳离子的流失量增加。值得注意的是,巢湖玉料 Si^{4+} 在酸性环境下的流失量约为碱性环境的 9 倍,与新疆、辽宁透闪石玉料以及肥东玉料是不同的,原因值得探讨。

将表 1 较纯净的新疆和辽宁透闪石玉料以及辽宁蛇纹石玉料阳离子的流失量换算成摩尔浓度,结果如表 2 所示。由粉末玉料浸泡实验可知,粉末矿物各阳离子是按照化学键被破坏的难易程度进行溶解的。根据表 2,新疆和辽宁透闪石玉料酸、碱环境下 Ca^{2+} 和 Si^{4+} 的摩尔浓度均大于 Mg^{2+} ,并且 Si^{4+} 的摩尔浓度均大于 Ca^{2+} ,辽宁蛇纹石玉料 Si^{4+} 的摩尔浓度也大于 Mg^{2+} 。总的说来,从摩尔浓度比较, $\text{Si}^{4+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$,这与粉末样品溶解过程中 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Si}^{4+}$ 是不同的,辽宁蛇纹石玉料酸、碱环境下 Mg^{2+} 摩尔浓度均高于新疆和辽宁透闪石玉料的 Mg^{2+} ,这与粉末样品结果是一致的,新疆和辽宁透闪石玉料 Si^{4+} 摩尔浓度在酸、碱性环境下,均低于辽宁蛇纹石的 Si^{4+} ,不同的是,碱性环境下,蛇纹石玉料 Si^{4+} 只是略高于透闪石的 Si^{4+} ,而酸性环境下,蛇纹石玉料 Si^{4+} 超过透闪石 Si^{4+} 的 30 倍,这与粉末样品实验结果(王荣等,2007)是完全相反的。

表 2 酸、碱环境下各阳离子的摩尔浓度 mol/m^3

玉料	酸性环境			碱性环境		
	Ca	Mg	Si	Ca	Mg	Si
新疆透闪石	0.077	0.029	0.145	0.026	0.019	0.293
辽宁透闪石	0.075	0.032	0.078	0.034	0.021	0.277
辽宁蛇纹石	-	2.637	3.491	-	0.084	0.443

3 讨论

从表面化学理论可以知道,不同相共存的系统中,相与相之间存在着界面,常见的相界面有液-气界面、固-气界面、液-液界面、固-固界面以及固-液界面。界面具有明显不同于两相本体的化学性质和物理性质,物质在相界面发生的一切物理和化学现象称为界面现象(慕慧,2001)。本次工作中,矿物与酸、碱缓冲溶液之间存在着固-液界面,该界面具有比表面自由能和吸附现象。比表面自由能是产生界面现象的根本原因,一般说来,固体或液体分散得愈细小,比表面积愈大,比表面自由能也愈大,界面现象也就越显著。透闪石和蛇纹石的粉末玉料和块状

玉料相比,其比表面积增大,比表面自由能也相应增大,因而同一种矿物块状形态和粉末形态的溶解过程在某些方面有差异。

当比表面自由能很大时,根据热力学第二定律,表面能会自发地减小,通常靠吸附作用来降低。界面吸附有物理吸附和化学吸附两种,物理吸附是由分子间力(范德华力)引起的,实质是一种物理作用,没有化学键的破坏,几乎不需要活化能;化学吸附实质是一种化学作用,可以看作界面上的化学反应(慕慧,2001),会形成吸附化学键,需要一定的活化能。一般来说,界面吸附特别是化学吸附能显著降低反应的活化能,使反应速率加快。界面化学反应过程主要由表面吸附、表面交换反应以及解吸附3个步骤完成,前两个步骤的速率很快,而解吸附的速率很慢。大多数矿物一般在酸性溶液中受表面吸附和表面交换反应控制,而在碱性溶液中则受解吸附作用控制(谭凯旋,1994),因而大多数矿物酸性环境下阳离子的流失量大于碱性环境下的流失量。本次工作中,粉末样品符合上述认识,块状样品中新疆和辽宁的透闪石以及肥东玉料的 Si^{4+} 溶解量则与上述认识相反,此为粉末玉料和块状玉料溶解过程中的显著差异之一。

硅酸盐矿物与酸、碱反应的问题,可以归结为硅酸盐阳离子化学键的结合强度问题,其中硅酸盐的结构影响是极为重要的。透闪石的链状结构、蛇纹石的层状结构都属于高度聚合的硅酸盐,因此要从它们中溶解出多一点的阳离子就要求酸或碱进入硅酸盐骨架内部,并使阳离子从中逸出。透闪石的分子式中 $n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) : m \text{Si}^{4+} = 7 : 8$,蛇纹石的分子式中 $n\text{Mg}^{2+} : m \text{Si}^{4+} = 3 : 2$,相对来说,蛇纹石有更多的金属阳离子没有受到硅氧四面体的很好掩护(Terry,1985),因此蛇纹石比透闪石易于溶解。本次工作中,蛇纹石粉末和块状样品酸、碱性环境下 Mg^{2+} 的流失量均大于透闪石 Mg^{2+} 的流失量,这与上述认识是一致的。蛇纹石粉末玉料酸、碱性环境下 Si^{4+} 的溶解量均小于透闪石 Si^{4+} 的溶解量,且粉末玉料摩尔浓度的大小比较为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Si}^{4+}$,蛇纹石块状玉料酸、碱性环境下 Si^{4+} 的流失量均大于透闪石玉料 Si^{4+} 的流失量,且块状玉料摩尔浓度的大小比较为: $\text{Si}^{4+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$,此为粉末

玉料和块状玉料溶解过程中的显著差异之二。

上述两点差异是模拟实验得出的客观结果,目前作者对该项工作仅仅进行了初步研究,还无法对此给予全面的解释,希望得到专家学者的指正指导。

4 实例应用

目前关于古玉器化学风化机理的探讨尚处于起步阶段,若使该项研究能够更好地用于古玉研究,尚需进一步做大量工作。本文仅做了一些初步探讨,用来解释一些出土古玉呈现的现象,希望能抛砖引玉。

(1)根据目前的研究资料,史前时期,相对于北方辽河流域的红山古玉,南方长江中下游流域的凌家滩古玉、薛家岗古玉以及太湖流域良渚古玉的风化现象显得较为严重;历史时期,相对于中原玉器而言,滇国玉器(赵美等,2003)的风化也显得较为严重。造成这种差异的原因不仅与古玉器材质结构的致密程度有关,还与南北方土壤的酸碱度有关。模拟实验结果揭示,玉石在酸性环境下的流失量明显大于碱性环境下的流失量,而我国南方多为酸性土,北方多为碱性土,因此我国南方出土古玉的风化现象比北方出土古玉严重和普遍。

(2)同一遗址或墓葬中,埋藏环境相似,但不同材质玉器受到的风化程度会有差异,如河南平顶山周代应国墓葬出土的某些玉器残片(图2所示)。图2中,两件玉残片的材质因风化而无法通过肉眼确定,搜集脱落的粉末加以研磨,然后进行红外光谱分析。实验在中国科学技术大学理化科学实验中心进行,实验仪器为美国尼高力仪器公司生产的型号为MAGNA-IR 750的傅利叶变换红外光谱仪,其光谱范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,最高分辨率为 0.1 cm^{-1} ,波数精度为 0.01 cm^{-1} ,扫描速度为 $0.1581 \sim 3.1647 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$ 。由图2可知,M7:71是由蛇纹石矿物组成的,M71201是由透闪石矿物组成的。图2清晰可见,蛇纹石玉残片已经被侵蚀得整体疏松,用手轻轻一摸,即有粉状物脱落,比透闪石玉残片的风化状况严重得多。模拟实验结果表明,同种环境下,蛇纹石比透闪石易于溶解,从而导致同一遗址或墓葬中蛇纹石玉一般较透闪石玉受沁为深。这种现象也存在于良渚遗址出土的透闪石玉和蛇纹石玉中(闻广,1993)。

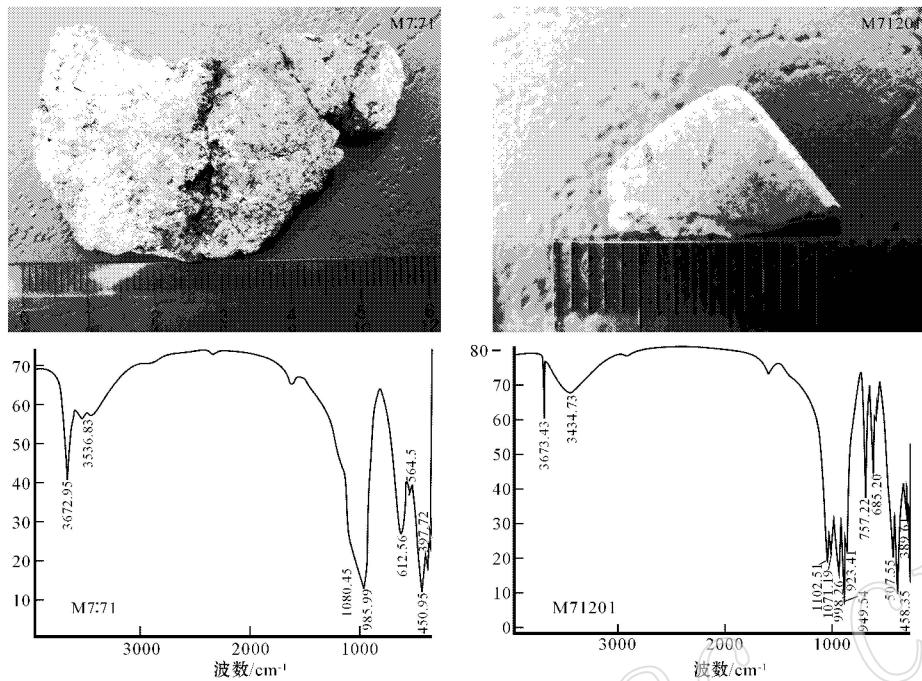


图2 应国墓葬受沁玉器玉残片红外光谱图

Fig. 2 IR spectrogram of relic weathered jades unearthed from Ying State Tomb

References

- Mu Hui. 2001. Basic Chemistry [M]. Beijing: Scientific Publishing House, 54, 57 (in Chinese).
- Tan Kaixuan, Zhang Zheru and Wang Zhonggang. 1994. The mechanism of surface chemical kinetics of dissolution of minerals[J]. Acta Mineralogical Sinica, 14(3): 212(in Chinese with English abstract).
- Terry B. 1985. The silicate mineral's decomposition by acid(One) — The silicate dissolved reactivity and mode[J]. Hydrometallurgy, 1:44(in Chinese with English abstract).
- Wang Rong, Feng Min and Wang Changsui. 2007. Chemical weathering mechanism of ancient jades: powder simulation experiments[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 26(2): 191~196(in Chinese with English abstract).
- Wen Guang. 1993. A geoarchaeological study of ancient Chinese jade: II. Neolithic Jade from Fuquanshan and Songze[J]. Archaeology, 7: 627~644(in Chinese with English abstract).
- Zhao Mei, Zhang Yang and Wang Liming. 2003. Dianguo Jade[M]. Beijing: Scientific Publishing House(in Chinese).

附中文参考文献

- 慕 慧. 2001. 基础化学[M]. 北京: 科学出版社, 54, 57.
- 谭凯旋, 张哲儒, 王中刚. 1994. 矿物溶解的表面化学动力学机理[J]. 矿物学报, 14(3): 212.
- Terry B. 1985. 硅酸盐矿物的酸分解(一)——硅酸盐溶解的反应性和模式[J]. 湿法冶金, 1: 44.
- 王 荣, 冯 敏, 王昌燧. 2007. 古玉器的化学风化机理初探之一——粉末态模拟实验[J]. 岩石矿物学杂志, 26(2): 191~196.
- 闻 广. 1993. 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]. 考古, 7: 627~644.
- 赵 美, 张 扬, 王丽明. 2003. 滇国玉器[M]. 北京: 科学出版社.