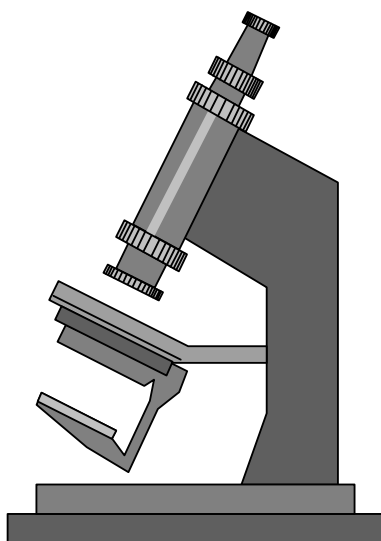


國立臺灣博物館93年度自行研究計畫報告

閃玉與蛇紋石白化之化學成份變化



地學組助理研究員 方建能

中華民國 93 年 12 月

目錄

1. 中文摘要
2. 英文摘要
3. 前言
4. 研究材料與方法
5. 研究儀器
6. 結果與討論
7. 誌謝
8. 引用文獻

閃玉與蛇紋石白化之化學成份變化

方建能

摘要

本研究以台灣花蓮豐田地區的閃玉與萬榮地區的蛇紋石等為固體材料，硫酸溶液為液體材料，進行仿古的白化玉石的熱液實驗，探討閃玉與蛇紋石經硫酸溶液白化後的化學成分變化的影響。研究結果顯示溫度越高，閃玉和蛇紋石之重量損失及主要成分溶蝕越多。

關鍵字：閃玉、蛇紋石、硫酸、熱液實驗、白化

Chemical compositions of whitened serpentine and tremolite

Jiann-Neng Fang

Abstract

The research uses nephrite in Fengtien and serpentine in Wanrong of Hualien county as solid materials, and sulfuric acid as fluid material to take on hydrothermal experiment to simulate the process of chemical action in whitened serpentine and tremolite. The purpose is to examine the chemical reaction of these materials after being exposed in sulfuric acid fluid. The result shows that the higher the temperature, the more nephrite and serpentine loss their main substances through hydrothermal alteration.

Key words: nephrite 、 serpentine 、 sulfuric acid 、 hydrothermal
experiment 、 whitening

前言

從地質的觀念而言，玉石因暴露、埋藏而受到的改變稱風化，而玉器的次生變化是指它們成器之後受風化改變的一切變化。中國的玉器專家或喜好者常用『受沁』，來說明玉器的變質與顏色改變。國外的學者常用較為描述性的詞彙來說明玉器的質地與顏色的改變。近年古玉大量出土，然而仿古的玉器更多，市場上真假古玉摻雜，令人難以辨識。要辨認古玉，雖然許多一看便知道是假的；但也部份由肉眼並不易判斷，需在實驗室內輔以顯微鏡或其他儀器方能鑑別，仿古玉技術之精，令人讚嘆。

玉石的次生變化研究仍在起步階段，前人的工作不多，Tan *et al.* (1978)、譚立平等 (1998) 曾作過台灣玉及玉的顏色與次生變化研究。鄭建 (1986) 曾作過多件良渚玉器物成份的顯微鏡研究。曲石 (1987) 曾作過一些玉石性質，如質地、硬度、透明度、比重、顏色等的初步觀察。聞廣 (1993) 曾作過包括顏色等物理性質變化的部份研究。錢憲和 (1994)、錢憲和等 (1996)、錢憲和和林泗濱 (1997) 都曾專文探討過白化的玉石器物理性質改變的原因之研究。余炳盛和譚立平 (1998) 也以閃玉與蛇紋石進行仿古的白化的初步研究，該文中顯示閃玉與蛇紋石經加熱鍛燒處理及與酸性溶液的反應後出現白化現象。前述的眾多文章對於玉石的白化現象之物理變化經由肉眼及儀器的觀察已有相當的描述，惟對白化的玉石的化學變化則仍有待加以探討。

本研究即是以閃玉與蛇紋石為材料進行實驗，探討閃玉與蛇紋石經硫酸溶液白化後的化學成分變化，及溫度對其化學成分變化的影響。

研究材料與方法

本研究分成兩組，分別使用台灣花蓮豐田地區的閃玉（Nephrite）與萬榮地區的蛇紋石（Serpentine）等為固體材料。蛇紋石化學組成為 $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$ ，塊狀呈至蠟狀光澤，色綠至暗綠，條痕白色，斷口貝殼狀，硬度 4，比重 2.60。閃玉化學組成為 $Ca_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$ ，硬度 6~6.5，比重 3.10，墨綠色之塊狀具玻璃光澤。受限於閃玉硬度高切割难度大與取得不易，故本實驗閃玉與蛇紋石材料切割形狀不同，閃玉為直徑 0.6 公分、高 0.5 公分的圓柱體；蛇紋石為長 1.0 公分、寬 0.5 公分、高 0.2 公分的長方體。本研究使用 0.5M 的硫酸溶液為液體材料。

本研究使用自行設計的飽和蒸氣壓反應器進行與反應實驗（方等，1998），分析反應後硫酸溶液的化學成分。



圖一. 自行設計的飽和蒸氣壓反應器

實驗詳細步驟與條件如下所述：

1. 取 150 毫升 0.5M 硫酸溶液與 3.0 公克的固體材料，置入飽和蒸氣壓反應器中，分別放入已設定溫度為 70、110 及 150°C 的烘箱中。

2. 置放至預定時間（3天、10天、20天、30天）時取出反應器，置於冷水中急速冷卻至室溫。
3. 以濾紙濾去硫酸溶液，再用去離子水清洗固體樣品，以去除殘留的硫酸。
4. 將固體樣品放入加有去離子水的燒杯中，在超音波振盪器中振盪60分鐘，以去除附著於殘留固體的細粒物質。
5. 以100篩目之濾網分離殘留固體與細粒物質。
6. 殘留固體與細粒物質烘乾後秤重，並儲存以便做相關的分析。

研究儀器

本研究使用的實驗儀器主要包括烘箱、X光粉末繞射儀 (XRD)、感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-AES)。

烘箱為西德 Memmert 公司生產，最高溫可達 300°C 的烘箱。本實驗設定溫度分別為 70、110 及 150°C。

X光粉末繞射儀使用日本MAC公司製造的Science Mxp 3 X光繞射儀。使用Cu_{Kα}特性線，操作電壓為 35kV，電流 15mA，2θ 範圍從 5°~65°，速度為 1°/min及 10°/min，用於鑑定合成礦物種類。所得繞射經由SUN工作站依JCPDS (1980)出版之礦物粉末繞射資料來鑑定礦物種類。X光繞射儀主要用來分析熱液實驗殘留細粒物質。

感應耦合電漿原子發射光譜儀 (Inductively coupled plasma – atomic emission spectrometer，簡稱 ICP-AES) 使用法國 ISA (Division d'Instruments S.A.) 公司Jobin-Yvon廠出品的JY38Plus Sequential ICP，主要用來分析硫酸溶液中的陽離子，閃玉組分析Mg⁺²、Ca⁺²、Si⁺⁴，蛇紋石組分析Mg⁺²、Si⁺⁴。

結果與討論

白化現象

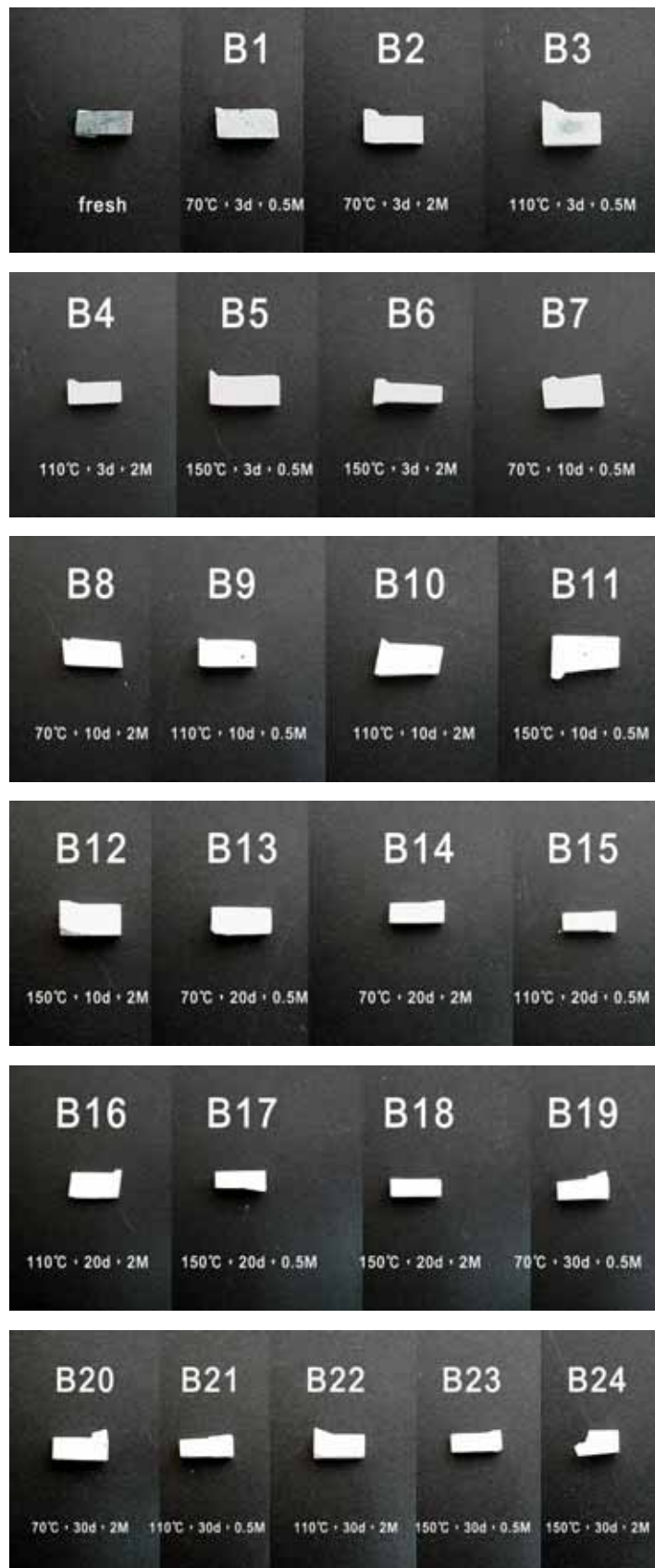
在本實驗設定之條件下，閃玉與蛇紋石與硫酸溶液反應後皆出現不同程度之白化現象（圖二及三）。以肉眼觀察，在本實驗設定之條件下，硫酸溶液濃度對閃玉與蛇紋石之白化程度影響較明顯，而溫度則不明顯。

次生礦物

在本實驗設定之條件下，固體材料與硫酸溶液反應後殘留的固體和細粒物質皆經XRD鑑定分析。閃玉與蛇紋石的殘留固體及細粒物質皆無次生礦物的XRD的波峰出現。



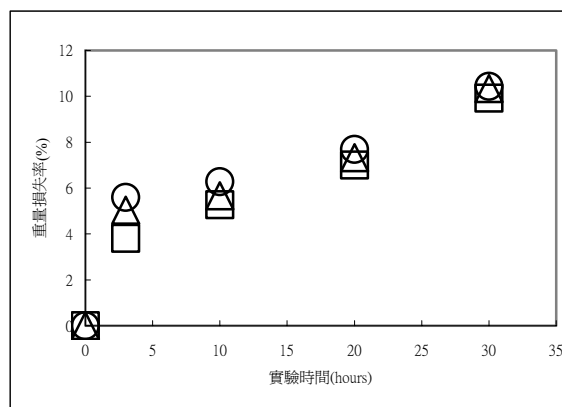
圖二. 本實驗之閃玉白化現象



圖三. 本實驗之蛇紋石白化現象

重量損失率變化

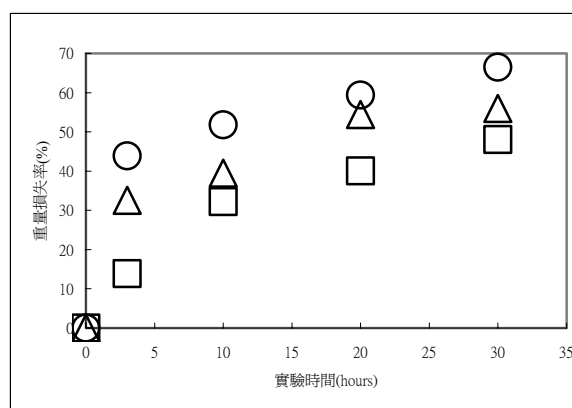
閃玉在0.5M硫酸濃度下，不同溫度（70、110°C、150°C）條件下，其重量損失率如圖四所示。由圖四顯示在不同溫度條件下，閃玉重量損失率差異不大。



圖四. 閃玉在 0.5M 硫酸濃度，不同溫度條件下，重量損失率的變化

(□ : 70°C , Δ : 110°C , ○ : 150°C) 。

蛇紋石在0.5M硫酸濃度，不同溫度（70、110°C、150°C）條件下，其重量損失率如圖五所示。由圖五顯示在不同溫度條件下，溫度越高者，其重量損失率越大。

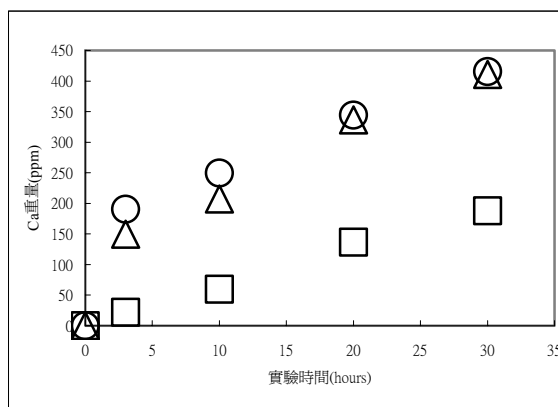


圖五. 蛇紋石在 0.5M 硫酸濃度，不同溫度條件下，重量損失率的變化

(□ : 70°C , Δ : 110°C , ○ : 150°C) 。

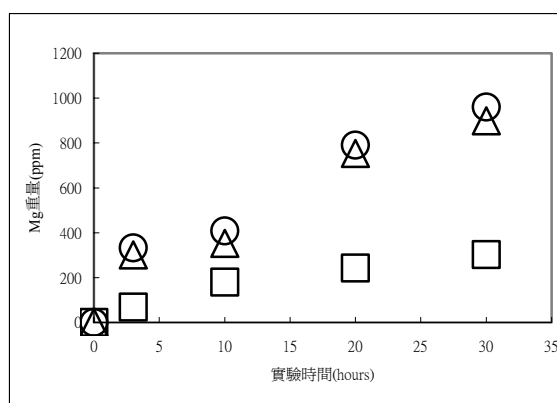
閃玉白化之化學成分變化

閃玉在0.5M硫酸濃度下，不同溫度（70、110°C、150°C）條件下，硫酸溶液中鈣離子的濃度變化如圖六所示。由圖六顯示，溫度越高，硫酸溶液中鈣離子的濃度越高，也就是說閃玉中的鈣離子減少越多。



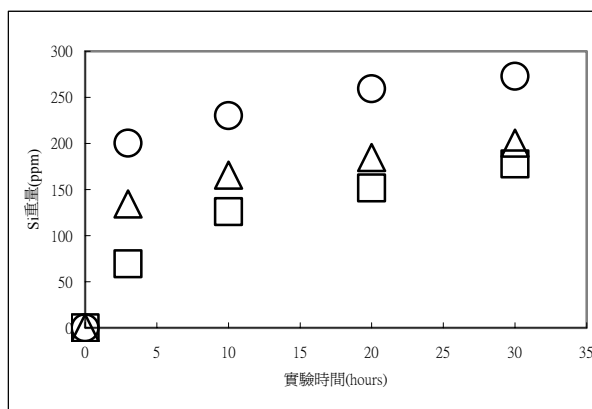
圖六. 閃玉在 0.5M 硫酸濃度，不同溫度條件下，硫酸溶液中鈣離子的濃度變化（□：70°C，△：110°C，○：150°C）。

閃玉在0.5M硫酸濃度下，不同溫度（70、110°C、150°C）條件下，硫酸溶液中鎂離子的濃度變化如圖七所示。由圖七顯示，溫度越高，硫酸溶液中鎂離子的濃度越高，也就是說閃玉中的鎂離子減少越多。



圖七. 閃玉在 0.5M 硫酸濃度，不同溫度條件下，硫酸溶液中鎂離子的濃度變化（□：70°C，△：110°C，○：150°C）。

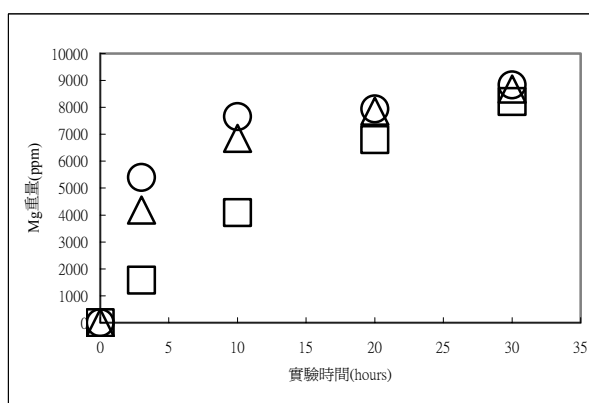
閃玉在0.5M硫酸濃度，不同溫度（70、110°C、150°C）條件下，硫酸溶液中矽離子的濃度變化如圖八所示。由圖八顯示，溫度越高者，硫酸溶液中矽離子的濃度越高，也就是說閃玉中的矽離子減少越多。



圖八. 閃玉在 0.5M 硫酸濃度，不同溫度條件下，硫酸溶液中矽離子的濃度變化（□：70°C，△：110°C，○：150°C）。

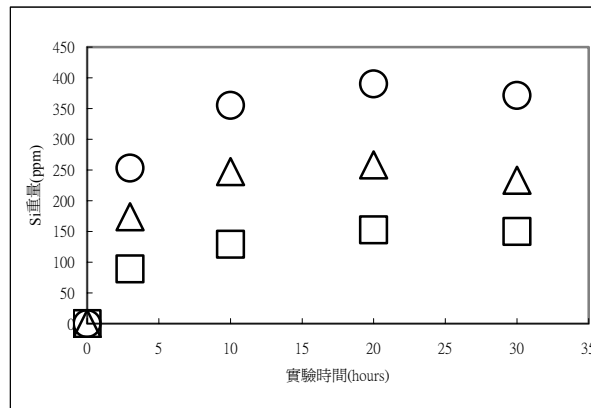
蛇紋石白化之化學成分

蛇紋石在0.5M硫酸濃度，不同溫度（70、110°C、150°C）條件下，硫酸溶液中鎂離子的濃度變化如圖九所示。由圖九顯示在不同溫度條件下，溫度越高者，硫酸溶液中鎂離子的濃度越高，也就是說閃玉中的鎂離子減少越多。



圖九. 蛇紋石在 0.5M 硫酸濃度，不同溫度條件下，硫酸溶液中鎂離子的濃度變化（□：70°C，△：110°C，○：150°C）。

蛇紋石在0.5M硫酸濃度，不同溫度（70、110°C、150°C）條件下，硫酸溶液中矽離子的濃度變化如圖十所示。由圖十顯示在不同溫度條件下，溫度越高者，硫酸溶液中矽離子的濃度越高，也就是說閃玉中的矽離子減少越多。



圖十. 蛇紋石在 0.5M 硫酸濃度，不同溫度條件下，硫酸溶液中矽離子的濃度變化（□：70°C，△：110°C，○：150°C）。

誌謝

本文為國立臺灣博物館自行研究計畫「閃玉與蛇紋石白化之化學成份變化」之成果。感謝國立臺灣博物館的長官及同仁們，對於本人於館務繁忙之際，仍抽空進行研究的容忍與體諒。

引用文獻

- 方建能、羅煥記、宋聖榮、陳耀麟、陳惠芬。1998。安山岩在酸性環境下的熱液蝕變研究。臺灣省立博物館年刊，41：21-40 頁。
- 曲石。1987。關於我國古代玉器材料問題。文物，4：53-41 頁。
- 余炳盛、譚立平。1998。閃玉與蛇紋石的仿古實驗。中國古玉鑑，173-182 頁。
- 聞廣。1993。玉與民。故宮文物月刊，第 124 期，126-137 頁。
- 鄭建。1986。吳縣張陵山東山遺址出土玉器鑑定報告。文物，10：39-41 頁。
- 錢憲和。1994。古玉的玉質與製玉工藝技術-兼談古玉的鑑賞。吳照明珠寶學刊，18：46-58 頁。
- 錢憲和、林泗濱。1997。透閃石玉器的次生變化初探。台灣博物，16（2）：42-49 頁。
- 譚立平、錢憲和、余樹楨、余炳盛、方建能。1998。古玉表面的次生閃玉。中國古玉鑑，105-112 頁。
- Tan, L. P., C. Wang-Lee, and P. L. Tien. 1978. Mineralogy of Nephrite in the Fengtien Area Hualien, Taiwan. NSC sp. pub., A Minerological Study the Fengtien Nephrite Deposits of Hualien, Taiwan. no. 1, 1-28.
- Tsien, H. H. 1996. Mineralogical Studies of Chinese Archaic Jade. In Tsien(ed.) Mineralogical Studies of Archaic Jades. Acta Geol. Taiwanica, 32：5-8.
- Tsien, H. H., L. P. Tan, and J. G. Douglas. 1996. Geology of Tremolite Rock and Petrofabrics of Archaic Jades. in Tsien(ed.), Mineralogical Studies of Archaic Jades. Acta Geol. Taiwanica, 32：85-101.