

國立臺灣博物館98年度自行研究計畫報告

出土閃玉之白化現象研究
Study of whitened nephrite article



執行人：方建能

典藏管理組

本年度期程：98年01月01日至98年12月31日止

總計劃期程：97年01月01日至98年12月31日止

目錄

一、 中文摘要.....	3
二、 前言.....	4
三、 古玉器物的白化現象.....	6
四、 玉器的人工白化方法.....	9
五、 判斷古玉器真偽的方法.....	10
六、 參考文獻.....	16

出土閃玉之白化現象研究

摘要

古玉器的白化現象是一般所講的“沁色”的一種，玉器歷經次生變化後顏色的改變，常被用來鑑定器物的新舊，但玉器不同顏色的改變是多種原因造成的需要注意。

古玉器的“沁色”對中華獨特的玉文化是明顯的而重要的，紅山文化、凌家灘遺址、良渚文化、龍山文化、齊家文化、齊家文化、卑南文化出土的玉器多多少少都有白化的現象，在電子顯微鏡下觀察古玉器物，可發現白化部份的礦物結晶組織會變得疏鬆，造成晶體之間的微空隙的大量出現，光線在微空隙中的繞射即是白化現象的成因。本文除實際觀察與說明古玉器物的自然白化現象的成因，也介紹人工仿製古玉白化的方法-加熱法及酸溶法。

以礦物學的觀念鑑定古玉的方法有（視）比重法和次生礦物法等多種，本計畫嘗試使用比重法與次生之赤鐵礦及針鐵礦法配合拉曼光譜來判斷真正的古玉。

關鍵詞：白化、閃玉、比重法、赤鐵礦、針鐵礦、拉曼光譜

前言

古玉器的“沁色”是愛好及鑑賞古玉器物者經常關心的問題。一般所講的“受沁”主要是講玉器的次生變化中的顏色的改變。原來玉材的玉質、器物的埋葬環境、時間的長短，都是影響玉器玉質產生次生變化的因素。所以玉器表面顏色的改變也是一種次生變化可用來鑑定器物的新舊，但玉器不同顏色的改變是多種原因造成的需要注意。

古玉器的“沁色”對中國獨特的玉文化是明顯的而重要的（楊伯達，1992），在此歸納前人研究的結論如下：

1. 紅山古玉

紅山文化玉器的玉質一般組織都較細密均勻，顏色多為青黃色、土黃色、青色、碧綠、墨綠、灰青或黃綠色（王時麒，2001）。受沁後的變化常會因埋藏環境之影響而各有不同。紅山文化玉器的玉質一般較細緻，且組織均勻，所以風化現象也比較單純。紅山文化玉質表面看來雖緻密，但組織與新疆玉不同，較新疆玉粗，因而紅山古玉可有白化現象，有些玉器經風化後即可看出有不均勻的內部組織，同時也能因風化而表現出不同的沉積構造，而這些都是新疆玉所沒有的（安志敏，2001）。

1. 凌家灘遺址古玉

凌家灘遺址出土之玉器幾乎都有白化現象（林泗濱與陳正宏，2001），玉質可分均勻與不均勻的兩類，均勻的玉質表現出均勻的白化，不均勻的玉質表現出會因而產生不均勻的差異白化而使沉積紋層明顯化，有的產生斑晶（方建能等，2001）。

3.良渚古玉

良渚文化古玉玉材的玉質比較複雜，有好有壞，有粗有細，一般來講組織較粗，且常其有較粗之沉積構造(俗稱“石性的“)為其特點，良渚玉器物的玉質經常不均勻，組成礦物晶體較粗大，再加上良渚地區多水、潮濕，器物易於風化，所以常會因玉質的不同、風化程度的不同而引起不同之次生變化及差異風化(錢憲和，1998)。因潮溼、白化現象更是在浙江反山、瑤山一帶常見的現象(浙江省文物局，1996)，有的因而會造成器面滿佈不均勻之斑飾，也會因玉質不同、及原有的沉積現象及受風化沁色的不同而造成多種條帶狀的層理構造。

3.陝西地區龍山文化古玉

陝西地區的古玉包括陝西龍山文化玉器及一些陝西的商周玉器的玉質與齊家文化玉器的玉質有很多相同的地方，特別是具有類似的細膩的沉積構造及岩理。陝西地區古玉的顏色有多種：青玉、黃綠、灰綠、墨綠等。

4.齊家文化古玉

齊家文化古玉器玉材的組成礦物晶體極為細小，常是微晶質，因而非常細緻。玉材多為青玉、青白色、或墨玉很多的墨玉經鑑定是蛇紋石玉，而這種蛇紋石的黑色經徐濟安鑑定是由其中所含之石墨片所造成的。青玉常呈青綠色或青灰色。齊家文化塊狀器物之玉材，多為組織均勻細密之青玉，顏色多暗綠為其特色(楊伯達，1992)。齊家文化片狀器物多為組織極緻密之微晶質玉材，顏色多為乳黃、乳灰綠

及極細膩青白玉及青玉，因玉質極為細膩，受風化作用後常會產生明顯之多種沉積構造：如不規則結核狀岩理內碎屑岩理及狀似藻紋層灰岩結構之玉材。

5.臺灣玉及卑南文化古玉

臺灣玉產於臺灣豐田西林一帶，色綠黃、暗綠、綠，具葉理為特徵(方建能等，2008)。卑南文化古玉由氧同位素化學成份以及用拉曼光譜作其礦物分析，都可以確定其玉材是來自豐田、西林一帶。

臺灣玉中常含有鉻鐵礦、含鉻鈣鋁石榴石、白雲母，偶有貓眼玉，而中國玉材就沒有這些成分。貓眼玉是由組成礦物透閃石沿C軸緊密排列形成的玉石。臺灣玉為我們所知道的玉種中唯一具葉理的玉石，很容易與其他玉石區別。

臺灣玉是區域變質作用生成，因受到區域變質動力的影響，葉理構造非常發達，因此臺灣卑南文化中玉器成品大多為扁平器物（連照美等，1998）。良渚玉是由塊狀白雲岩經接觸變質之換質作用所生成，因此良渚玉器成品多為塊狀。這說明史前中國人早已知道應用石材之特性製成器物。

古玉器物的白化現象

中國古玉器專家們常傳統地喜歡用雞骨白、象牙白、糙米白、豆腐白來描述古玉器物的白化現象。白化現象常是表層的或表面的(錢憲和，1996、1998)，這表示白化的現象是由次生變化的程度而決定的。

用X光繞射分析、EDX元素分析(X光能量分析儀法)，及拉曼光譜對古玉的組成礦物研究分析後知道，古玉器物白化部份及原來的玉料或新

鮮部份的礦物組成成分都是一樣的。同時在電子顯微鏡下觀察古玉器物（圖1-2），發現古玉器物在白化部份的礦物結晶組織會變得疏鬆，造成晶體之間的微空隙的大量出現。這類的微小空隙我們稱之為晶粒間空隙。晶粒間空隙的發生可以造成光線的折射、亂射而形成白化。這種情形正和在作刨冰時的情況是一樣的，冰本來是透明無色的，但經過刨成碎冰時，即產生空隙而變為白色，這又如同冰與雪的關係，冰和雪都是固體水的結晶，冰的結晶在緻密的排列時是無色透明的，但在晶體作不規則的疏鬆排列時即成為白色的雪。古玉器物在白化後顯微結構會變得疏鬆，空隙度會加大，所以玉石的密度就會減小，此時就不能以所謂的比重來鑑定玉石的組成礦物了。

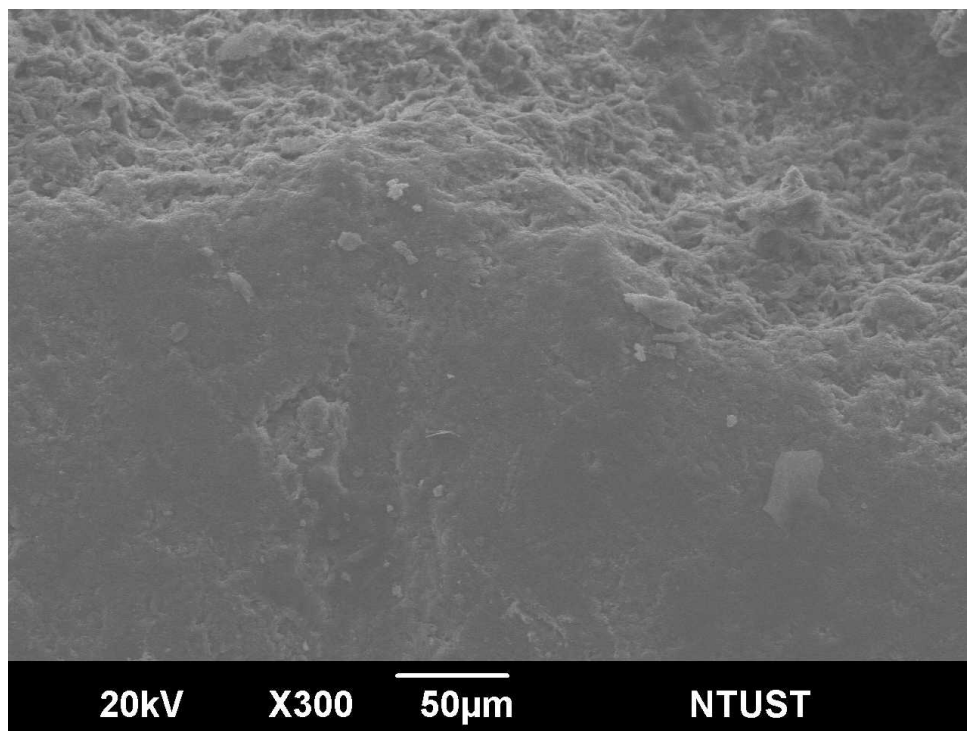


圖 1 在電子顯微鏡下可見新鮮未經風化的閃玉表面

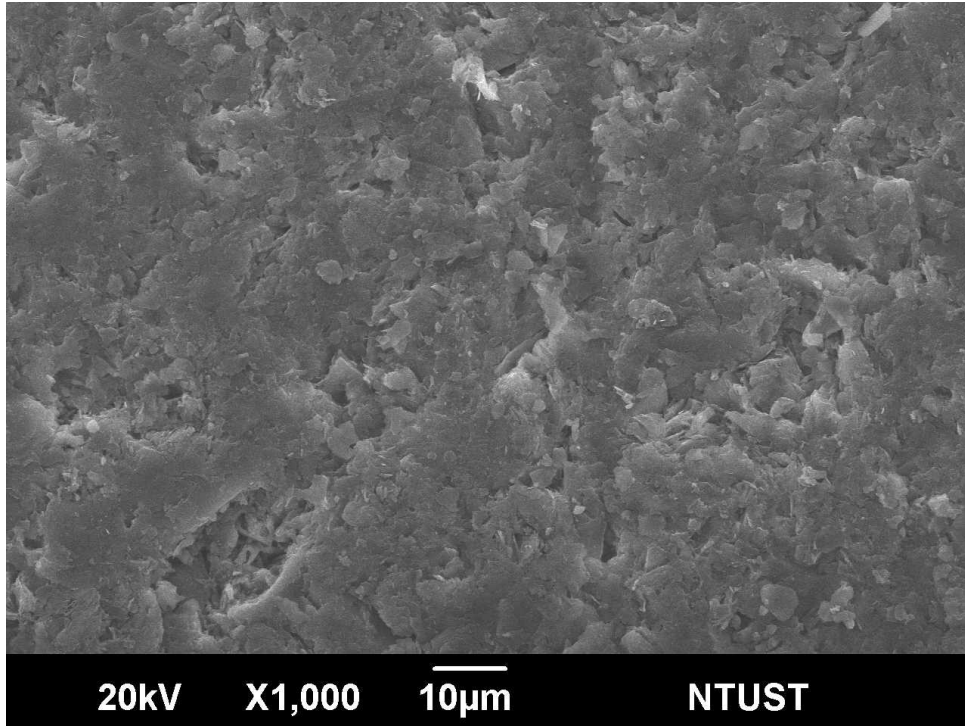


圖 2 在白化閃玉表面的孔隙造

由於白化後的顯微結構變得疏鬆，玉石的表面硬度也會變小。所以這時也不能用玉器物表面的硬度來鑑定其組成之礦物。而天然白化的表面有玻璃光礦物等透閃石，因此極易區別。在我們所觀察到的玉器物中，良渚玉器中的白化最多，是凌家灘玉器，其次是紅山文化，而齊家文化與卑南文化的玉器則少有白化的。良渚文化地區的埋藏環境多為濕泥，而紅山的埋藏環境多為積石冢常乾冷。

由這些不同的埋藏環境與白化現象的觀察看來，白化現象明顯是與埋藏環境有關，在濕的環境中容易白化。在商周的器物中組織細緻的玉器(如和田玉)，白化情形很少，說明細緻的玉質是不易白化的。

玉器的人工白化方法

由於古玉器的稀少性和高價值，使得人工仿古的玉器越來越多，仿古的方法不離加熱及酸溶兩種（余炳盛與譚立平1998）。人工白化的方法主要有兩種情形簡單說明如下：

（1）火燒造成

對玉石的加溫試驗時，發現溫度的昇高的確能改變玉石的顏色。人工加熱玉石所造成的白化現象與天然白化的不同。顏色的改變會因溫度、加熱時間及玉種不同而不同。一般透閃石玉由綠變黑，變褐，再變為白色。在變為白色時，礦物由原來的透閃石因失去結構水而變為透輝石(Diopside)，很容易由拉曼光譜的鑑定作分別。火燒白與風化造成的雞骨白(白化)是不同的。火燒白表面無光，礦物已改變為透輝石，所以與天然白化是不同的。

火燒的結果可以造成礦物的改變，使透閃石脫水形成透輝石，在礦物改變的過程可生成微孔隙及眾多的微細裂痕，因而造成孔隙度的增加，這些孔隙也能造成光線的全反射而白化。火燒成的白化，在岩石薄片下，可以明顯地看到微細裂痕，但不透光的現象為裡外一致的白化現象，而且在器物表面沒有光澤，這與由次生變化所造成的白化是很不相同的。

（2）酸的腐蝕造成

玉石與酸性溶液接觸後，由於酸的腐蝕可造成針狀及粉末狀的次生礦物，因而產生晶間空隙而白化。由於酸性溶液造成之白化，可發現器物表面組織由緊密變疏鬆，也失去光澤。筆者（方建能，1996）

曾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。研究結果發現閃玉與蛇紋石受硫酸溶液溶蝕，導致重量減少，其被溶蝕部份溶於溶液中，導致閃玉的主要成分（鈣、鎂、矽）與蛇紋石的主要成分（鎂、矽）當然也隨之而增加。酸溶反應的時間越久，白化現象也明顯。

判斷古玉器真偽的方法

古玉器物的次生變化是指古玉器物在成器之後因風化、老化而造成改變的一切作用及過程。一般我們所稱的“沁”、“腐蝕斑”、“侵蝕凹槽”、“晶體長大”、及“變形”、“擴散暈”、“糖皮”等都是古玉器物的次生變化。古玉器物的次生變化研究在十多年前即已提出(錢憲和，2001；Tsien, et al., 1996)但至今仍受質疑，但本文再次討論透閃石玉器與蛇紋石玉器的一些次生變化。如：1.器物表面的"沁色"，2.器物表面礦物結晶的長大，3.透閃石玉器表面陽起石的生長，4.器物表面因長期差異風化所形成之凹凸不平，5.腐蝕溶洞中晶形的出現，6.器物表面有皮殼狀剝落等的次生變化，因為這些都可用來作為鑑別新器物與老器物之證據。

比較已確定的礦物學的古玉鑑定法有（視）比重法和次生礦物法等多種。本計畫嘗試使用比重法與次生之赤鐵礦及針鐵礦法來判斷真正的古玉。

（1）比重法

中國古代的玉是指閃玉（nephrite），理論上可以包括三個礦物種：透閃石（Tremolite）、陽起石（Actinolite）與鐵陽起石

(Ferroactinolite) 的混合體，分別是鐵分子 0-11，11-50 及 50-100%，但鐵陽起石玉從未被報導。閃玉的比重通常約自 2.95 的純透閃石，至 3.48 的純鐵陽起石，當閃玉的比重低於 2.85 的時候，應該就指示古玉。不過，古代「玉」器低於 2.85 的，也可能是蛇紋石、石英或其他礦物，或者是夾雜其他礦物，如蛇紋石和綠泥石。還有，古玉的比重也可以高於 2.85，所以古玉的鑑定第一步是測比重，第二步還要以拉曼光譜與其他方法協助鑑定。

筆者發現比重最低的古玉，是一件距今約 5000 年前的安徽凌家灘閃玉，比重僅 1.953（方建能等，2001）。其他低比重的古玉主要是紅山和良渚玉器。低比重的玉常伴以白化作用，但白化的古玉則不一定會有低比重。

古玉的比重低的原因是因為古玉充滿空隙，上述比重 1.953 的凌家灘閃玉，它的空隙率測定是 30.6%。筆者曾切開一個嚴重白化的良渚文化的蛇紋石琮，在電子顯微鏡下充滿 1-10 微米(μm)的微細孔隙，當孔隙小至 0.04mm ($40\ \mu\text{m}$) 時，每秒流速僅 10^{-9}mm 。測比重通常是在水中測定，以物重除以物體排去的水重以求得比重。古玉中的微小孔隙使水份可能要數年或更長時間才能進入古玉之內，以排除所有的空氣。因此，短時間內測得的古玉比重，不是玉的真正比重，而是玉加空氣的比重，應該稱為「視比重」(apparent specific gravity)。

這種因為有很多細微空隙的低視比重的古玉，最年輕的，目前只發現是漢代（譚立平等，1996）。但發現的低視比重古玉，仍以紅山文化及良渚文化等時期為多。筆者以酸浸造成的侵蝕，也可以造成空隙；不過是很大的空隙，水很容易進入這種仿古的玉器，所以視比重不會降低。低視比重常隨伴的白化作用，不能由短時間的酸或鹼浸泡而成。台

灣大學人類學系宋文薰教授和有些古董業者都觀察到在古墓穴中，白化的古玉露出積水的土壤，而埋在這種積水的土壤中的古玉則沒有白化。顯然的，白化和可能隨伴的微小孔隙的發生，是由於沿古玉表面的毛細管水，在時而乾燥時而潮濕的環境所造成；這是一種進行非常緩慢而反覆的和間斷的侵蝕作用。因此，古玉的低視比重，是被認為是地質/礦物學鑑定古玉的重要方法之一。有些這種低視比重的古代閃玉的年代至少是公元二世紀以前的漢代。

(2) 次生礦物/殘留礦物法

次生礦物已確定能用作古玉鑑定的有赤鐵礦、針鐵礦和蛋白石。殘留的礦物能指示古玉的，有白雲石及其他碳酸鹽（譚立平等，1996）。筆者於紅山古玉（圖 3）上觀察到的赤鐵礦（Hematite）和針鐵礦（Goethite）（圖 4）。表面黑色（室內光及肉眼觀察）或黑紅色（日光直照，放大鏡觀察）的赤鐵礦，及表面褐黑或褐黃色的針鐵礦，是古玉表面或古玉紋溝表面常見的次生礦物，也是古玉證據之一，常見於紅山古玉，但在漢玉佩上亦有發現。

紅山痕之上有赤鐵礦，這種赤鐵礦，有如其他古物上的次生礦物（方建能等，2001），有特殊的結構（texture），不是仿古可以仿出來的。Tan et al.（1996）已有說明。

Garrels and Christ（1965）指出，赤鐵礦與針鐵礦可以人工合成，原書第 182 頁說明：「如有足夠時間，新鮮合成的氫氧化鐵（ferric oxide）可以變為更穩定的赤鐵礦或針鐵礦」。不過 Garrels 等並沒有提出所謂「足夠時間 sufficient time」是少年？筆者在金瓜石金銅礦床近 80 年的坑道內採到鐵質鐘乳石，以 X 光繞射測不出赤鐵礦及針鐵礦。

在台北陽明山北方的七股，於黃鐵礦床下的溪中也有厚層的褐鐵礦，含鐵約 30%，以前曾一度當做鐵礦石，被北部小型煉鐵廠收購以煉鐵，也沒有上述的鐵礦物。筆者又研究古物上的鐵鏽，漢及宋代的鐵錢之上，也沒有找到上述的鐵礦物。目前僅在紅山及漢代的古玉及商代的蛇紋石上找到赤鐵礦，而針鐵礦則僅在一件進行研究時，不慎裂為兩半的古玉的破裂面上所發現。因此，玉器之上如有這兩種鐵礦物，筆者認為至少是約在兩千年前的古玉。氫氧化鐵最早生成，針鐵礦略後，而赤鐵礦最晚；這種現象在礦床及土壤學中討論甚多。



圖 3 裂為兩半的鳥首蛹身珮。裂縫內為褐色（moderate brown）的針鐵礦薄膜（邊長 0.25 公分）。

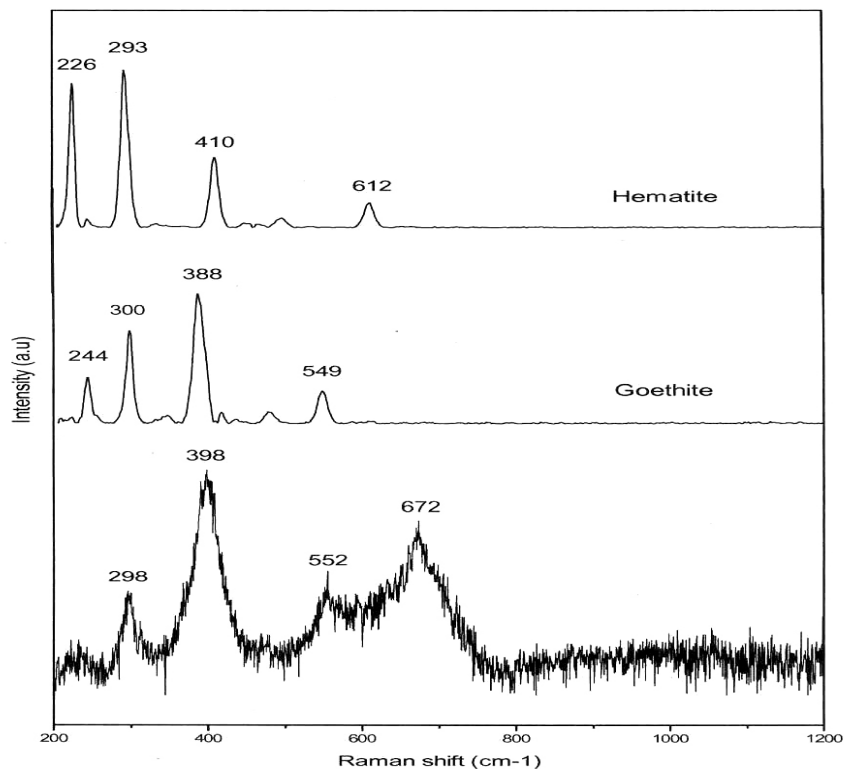


圖 4 鐵礦拉曼光譜：上圖為資料庫的赤鐵礦，中圖為資料庫的針鐵礦，下圖為鳥首蛹身珮的針鐵礦。672cm⁻¹的波峰為閃玉的最強峰。

仿古玉者也觀察到紅山玉器之上有紅銹，有人利用染料以染色，這可以用拉曼光譜檢定（譚立平等，2001）。仿冒者或者可以在看完本文之後，改以赤鐵礦或針鐵礦混以膠水塗在古玉之上以仿古；這也可以分辨：因為拉曼光譜可以測出膠水（Xu *et al.*, 1996）。而且，在未磨之前，赤鐵礦是黑紅色，針鐵礦則為黑褐色；磨成粉之後，赤鐵礦會變磚紅色，針鐵礦則變褐黃色。一點很特別，赤鐵礦和針鐵礦未磨之前，在放大鏡或顯微鏡之下，會顯出一種半透明的金剛光澤，這種光澤在磨成粉之後，就消失了。還有，在表面生長的礦物有一定的晶體排列方向（preferred orientation），而磨成粉後，碎粒則成亂向排列（random）；在拉曼或透射線照射之下，都會顯出不同的波峰的強度。因此，只要發現原地次生生長在古玉之上的赤鐵礦和針鐵礦，就可以確

認是兩千年前的古玉。

圖 5 的勾雲形器(長 14.5 公分)表面約有 0.05 公分的細粒透閃石的石基被侵蝕去，風化而呈黃白至褐黑色(。未被侵蝕而突出的透閃石斑晶則褐黑色，呈針狀，短柱狀，或不規則狀，這些不規則狀的斑晶長約 0.5 至 0.1 厘米 (mm)。

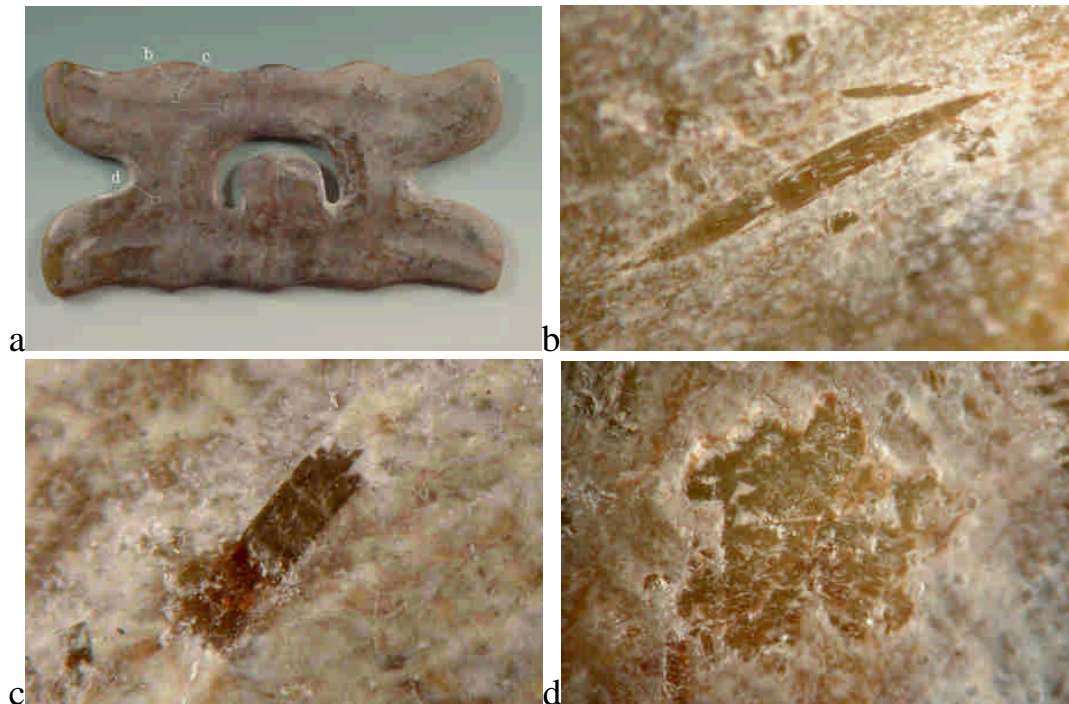


圖 5 玉勾雲形器表面的風化。a. 勾雲形器長 14.5 公分；b. 突起深褐色針狀斑晶和凹陷的淡褐黃色石基（圖邊長 0.21 公分）；c. 突起的短柱狀黑褐色斑晶（圖邊長 0.18 公分）；d. 突起的不規則狀褐色斑晶（圖邊長 0.32 公分）。

在 1996 年古玉專輯發表之後，台灣地質礦物界有多次與台灣及大陸的考古界合作研究出土的古玉，已發表報告有連照美等（1996）之卑南古玉，錢憲和（2001），方建能等（2001）與譚立平等（2001）之齊家文化、良渚文化及凌家灘古玉；及方建能等（2008）之屬於卑南文化時期的台灣各地區的古玉。今日全球的大博物館如華府的 **Smithsonian Institution** 及倫敦的大英博物館都添置許多新型的礦物及化學分析儀

器，甚至和各大學及實驗室合作研究古玉，由於近十年各種儀器推陳出新，預料礦物地質學今後將會對古玉鑑定更有貢獻。

參考文獻

方建能、余炳盛、陳有貝、李子寧、譚立平(2008)臺灣花蓮出土卑南文化時代閃玉硬度及拉曼光譜之研究。文化資產保存學刊，5：80-87。

方建能、錢憲和、譚立平、陳正宏、劉聰桂、林泗濱、黃怡禎、鄧茂華、張敬國、李永裕、周述蓉(2001)從凌家灘古玉之玉質、次生變化及工藝技術看凌家灘的玉器文化及科學技術。海峽兩岸古玉學會議論文專輯（I），台大地質科學研究所報告，33：231-244。

方建能、余炳盛、陳有貝、李子寧、譚立平(2008)臺灣花蓮出土卑南文化時代閃玉硬度及拉曼光譜之研究。文化資產保存學刊，5：80-87。

王時麒（2001）岫岩軟玉與紅山文化。錢憲和（主編）海峽兩岸古玉學會議論文集，臺灣大學地質科學系研究報告，33：525-530。

安志敏（2001）紅山玉器的剖析。錢憲和(主編)：海峽兩岸古玉學會議論文集。臺灣大學地質科學系研究報告，33：157-162。

余炳盛、譚立平 (1998) 閃玉與蛇紋石的酸、鹼和熱處理, 台灣博物, 第17卷，第2期，41-47頁。

林泗濱、陳正宏（2001）凌家灘古玉和良渚風格古玉之礦物學研究。錢憲和(主編)海峽兩岸古玉學會議論文集，台大地質科學研究所報告，33：511-524。

- 浙江省文物局（1996）良渚古玉。浙江人民美術出版社，杭州，共143頁。
- 連照美、譚立平、余炳盛（1998）台灣卑南遺址出土玉器材料來源之初步研究，中國古玉鑑--製作方法與礦物鑑定，錢憲和與方建能編輯，初版，地球出版社，台北，41-50。
- 楊伯達，1992，中國古代玉器概述，中國玉器全集，河北美術出版社，2：1-2。
- 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。
- 錢憲和（主編）（1996）古玉之礦物研究專輯，台大地質科學研究所報告，第32期，共199頁。
- 錢憲和（1998）良渚玉器上的紋飾演變及工藝技術。中國古玉鑑。地球出版社，台北，211-236頁。
- 錢憲和（主編）（2001）海峽兩岸古玉學會議論文集，台大地質科學研究所報告，第33期，共967頁。
- 錢憲和（2001）從史前玉石器的旋轉工藝製作技術看玉石分化、玉文化的形成與玉器時代。“海峽兩岸古玉學會議”論文集，錢憲和主編，33：59-76。
- 譚立平、陳肇夏、錢憲和、羅煥記、Robert Frey、余炳盛（1996）鑑定古玉的礦物學證據。台大地質科學研究所報告，33：169-191。
- 譚立平、錢憲和、黃怡禎、方建能（2001）中國新石器時代玉器的某些物理與化學特性初步研究。錢憲和(主編)海峽兩岸古玉學會議論文集，台大地質科學研究所報告，33：501-510。

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.

Garrels, R.M. and Christ, C.L. (1965) Solutions, Minerals, and Equilibria, Harper & Row, 450p.

Xu, J.A., E. Huang, C.H. Chen, L.P. Tan. and B.S. Yu (1996) A Raman Spectroscopic Study of Archaic Jades, Acta Geologica Taiwanica, 32 : 11-42.