

有別於傳統的“新型”漂白充填及染色處理翡翠的寶石學特徵

Gemmological Characteristics of a “New Style” Bleached, Filled and Dyed Fei Cui that differs from Traditional Simulants

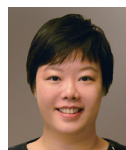
龍楚 Taafee LONG¹ 何立言 Liyan HE¹
陳能香 Nengxiang CHEN¹ 廖冰冰 Bingbing LIAO²
王鐸 Duo WANG¹ 李劉杰 Liujie LI¹
鄧磊 Lei DENG³ 劉杰 Jie LIU¹ 孫猛 Meng SUN⁴

1. 廣東省珠寶玉石及貴金屬檢測中心，廣東，510080
Guangdong Gemstone & Precious Metal Testing Center
2. 廣東省地質實驗測試中心，廣州，510080
Guangdong Geological Experiment and Testing Center
3. 深圳市對莊科技有限公司，深圳，518000
ShenZhen Dui Zhuang Technology Co., Ltd
4. 廣東谷值資產評估有限公司，廣州，511400
Guangdong GuZhi Assets Appraisal Co., Ltd

電郵：13922756527@139.cm

Abstract: In recent years, a new type of treated fei cui that is bleached, filled and dyed has entered the gem market with most showing vivid colours and great transparency. Ultra-high resolution microscopy, polarised light microscopy, Diamond View and FTIR are used to compare traditional treated B+C jadeite jade with this new type of treated B+C jadeite jade with analysis under Raman and UV-VIS. The results show that, due to severe bleaching, more resin in the filling and a different variety of resin, this new B+C jadeite jade has greater transparency than the traditional B+C type. The new B+C Type is dyed with an organic agent. The resulting dyed jadeite jade has the same colour but a different tone, and might show a different UV-VIS spectrum. Most samples of this new B+C Type do not show a 437nm absorption line. FTIR spectra of the resin filling (with curing agent) in the new B+C type shows a broad absorption peak centred at 1594cm⁻¹ and an absorption peak around 4052cm⁻¹. Raman spectra show peaks at 1595cm⁻¹ and 1142cm⁻¹.

Key words: Bleaching, Filling, Dyeing, Jadeite Jade, Fei Cui



龍楚
Taafee LONG



何立言
Liyan HE



陳能香
Nengxiang CHEN



廖冰冰
Bingbing LIAO



王鐸
Duo WANG



李劉杰
Liujie LI



鄧磊
Lei DENG



劉杰
Jie LIU



孫猛
Meng SUN

摘要：“新型”B+C翡翠是近些年出現在市面上的一類經過漂白充填染色處理的翡翠，大多數顏色鮮艷、透明度佳。通過高倍率寶石顯微鏡、偏光顯微鏡、Diamond View熒光觀察儀、紅外光譜儀等分析測試方法，對“新型”B+C和傳統B+C翡翠的特徵進行了對比；通過拉曼光譜儀、紫外可見光譜儀對“新型”B+C翡翠進行了測試分析。結果表明：漂白程度重、填充膠量多，以及採用的樹脂差別，導致新型B+C比傳統B+C的透明度更佳；新型B+C翡翠採用有機染料染色，同一主色不同色調的染色翡翠，對應的紫外可見吸收光譜可能不同；多數新型B+C紫外可見光譜缺失437nm吸收線。“新型”B+C的樹脂（含固化劑），紅外光譜可見1594 cm⁻¹為中心的寬吸收峰、4052 cm⁻¹附近吸收峰，拉曼光譜可見1595 cm⁻¹、1142 cm⁻¹特徵峰。

關鍵詞：漂白；充填；染色；翡翠

1 前言

從上個世紀80年代出現漂白充填染色處理翡翠的工藝，到現在已近40年歷史。漂白是為了去除翡翠礦物顆粒之間的物質（如鐵的氧化物、氫氧化物），以達到去除污漬、黃氣的目的；染色是為了呈現漂亮的顏色效果；充填是為了穩固漂白後的翡翠結構，以及翡翠顆粒縫隙之間的染劑，並增強翡翠的透明度[1]。

過往我們在玉器市場以及鑑定實驗室接觸到的漂白充填及染色處理翡翠（俗稱B+C），通常呈微透明到不透明，顏色相對單一，在本文的研究中，將這類B+C稱為“傳統”漂白充填及染色處理翡翠（圖1）。近些年，市面上出現了另一類漂白充填及染色處理翡翠，這些B+C顏色鮮艷豐富，有的一件樣品中有好幾種顏色，它們大多數呈半透明到亞透明，在本文的研究中，將這類B+C稱為“新型”漂白充填及染色處理翡翠（圖2）。

2 探訪工坊

二十年前，我們在平洲玉器街的店舖門口，隨處可見堆放著的半成品漂白注膠翡翠手鐲，進入店舖，還能見到檔主拿著毛筆蘸著染劑給漂白後的翡翠上色。隨著市場發展、行業協會約束，以及消費者質量意識增強，這些玉器作坊逐漸停止加工銷售B+C。而今，B+C的製作工坊所剩無幾，隱藏在玉器街比較偏僻的地方，重要的工藝環節也保密不予示人。為了調研新型B+C，我們先後多次探訪平洲、四會的B+C工坊，把實地見到的場景串聯起來，還原B+C的製作過程。

B+C的製作工藝，大致包括了樣品的前處理、漂白、染色、灌膠、加工出成等5個環節。

第一步：前處理，把要製作的翡翠飾品的粗坯輪廓切割出來，體積稍大的飾品如手鐲，還會捆上鐵絲（圖3），防止翡翠在後續工藝環節中碎裂。

第二步：漂白，包括了酸浸泡、鹼浸泡和清洗。酸浸泡去除翡翠組成礦物顆粒之間的物質後，通常還會進行鹼浸泡，一則酸鹼中和，二則通過鹼腐蝕將礦物顆粒進行碎渣化處理[2]，利於後續工藝環節填充更多的樹脂，之後用清水漂洗。圖4拍攝於四會的B貨製作工坊，長方體箱體中整齊地盛放著手鐲粗坯，酸浸、鹼蝕、水洗先後都在同一箱體中完成，箱體下方燒蜂窩煤加熱；圖5是經歷了漂白工藝的手鐲粗坯，上面捆綁的鐵絲已經變黑，翡翠整體泛白，結構疏鬆易碎裂。

第三步：染色，染色工藝大致分兩種，一種是用毛筆蘸取染劑在翡翠的局部位置上色，另一種是將翡翠浸泡在染劑裡面整體上色。圖6是在平洲的工坊見到的染劑和使用過的毛筆，以及從現場取回的染劑樣品。

第四步：灌膠（也即充填樹脂），把漂白上色後的翡翠放在一個大容器中，將容器蓋緊後抽真空，然後通過負壓從容器上部灌入加熱的樹脂。樹脂中會調入一定比例的固化劑，以利於樹脂冷卻後凝固。圖7為二十年前參觀平洲B貨工坊灌膠場景的舊照片，與現在的灌膠方式基本相同。



圖1 “傳統”漂白充填及染色處理翡翠硬玉
Traditional bleached, filled and dyed jadeite jade

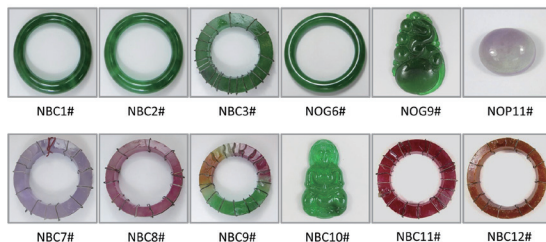


圖2 “新型”漂白充填及染色處理翡翠硬玉
Fig.2 New type bleached, filled and dyed jadeite jade



圖3 綁上鐵絲的手鐲粗坯
Wired Semi-finished bangles



圖4 漂白
Bleaching



圖5 漂白後的手鐲粗坯
Semi-finished bangles after bleaching



圖6 染劑和毛筆
Colouring agent and brushes



圖7 灌膠（拍攝：曹姝旻）
Resin filling
(Photo by Shumin Cao)

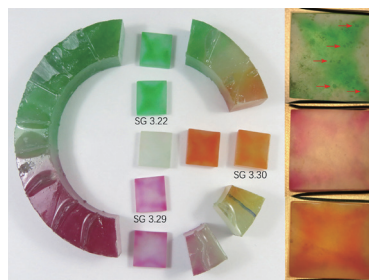


圖8 NBC9#樣品
Sample NBC9#

第五步：加工出成，拆卸掉手鐲粗坯上捆綁的鐵絲，將漂白染色充填後的翡翠打磨成形、拋光、過蠟，完成B+C的製作。

3 樣品分析

通過走訪工坊和調研廣東四大玉器街市場，搜集到傳統和新型兩類B+C樣品各12件（圖1、圖2）。從兩類B+C樣品中各選取兩件，每件樣品分別加工出1個岩石薄片、2~7個約5mm厚的光片（經粗磨、細磨、拋光，沒有過蠟）；其餘樣品保持原樣進行無損測試分析。

選取用於二次製樣的4件樣品主要情況為：NBC1#新型B+C，成品手鐲，綠色，半透明；NBC9#新型B+C，半成品手鐲，表面殘留有膠，半透明，顏色豐富，綠色、黃色、紫色、白色呈現於手鐲的不同部位（圖8）；TBC4#傳統B+C，成品手鐲，主體白色，局部綠色，不透明；TBC6#傳統B+C，半成品手鐲，已粗磨成型，僅差拋光過蠟工序沒有完成，紫色，微透明。

為了解析新型B+C的寶石學特徵，我們分別從相對密度、顯微鏡下特徵、發光圖像、岩石薄片、紅外光譜等特徵對兩類B+C樣品進行了對比；對新型B+C樣品進行了拉曼光譜和紫外可見光譜分析。

3.1 相對密度

採用靜水稱重法測試4件樣品光片的密度，新型B+C樣品的相對密度分別為3.33、3.22~3.30；傳統B+C樣品的相對密度分別為3.29、3.32。NBC9#樣品不同部位的光片密度有差別，其餘樣品密度均勻。

在透射光條件下肉眼觀察NBC9#光片，綠色部位光片中多處可見白渣（圖8右上紅色箭頭部位），採用顯微紅外光譜儀測試白渣部位，紅外光譜顯示白渣主要為環氧樹脂。推測白渣的產生，是由於翡翠在漂白過程中，組成礦物中一些易溶蝕的礦物經酸漂鹼蝕被清除，然後通過灌膠工藝在礦物溶蝕的部位回填了膠，也因此造成白渣富集的光片密度偏低。

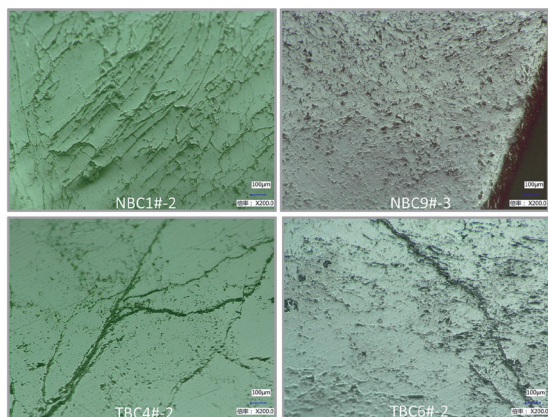


圖9 光片表面特徵（放大200×）
Surface characteristics of the polished slices
(Magnify 200×)

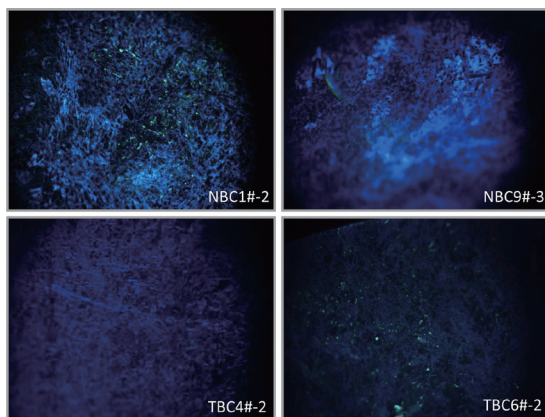


圖10 光片的熒光特徵
Fluorescence characteristics of the polished slices

3.2 顯微鏡下特徵

採用寶石顯微鏡觀察兩類樣品光片，表面均可見典型的B貨龜裂紋，內部可見顏色呈網狀分佈或沿裂隙分佈。

採用超景深顯微鏡放大至200倍觀察樣品表面，新型B+C中翡翠組成礦物顆粒之間的縫隙清晰，縫隙交錯連成網狀，縫隙交匯處可見溶蝕的點坑（圖9上）；傳統B+C中翡翠內部的裂紋清晰，裂紋附近可見溶蝕的點坑，翡翠組成礦物顆粒之間的縫隙不清晰，局部可見麻點呈斷續狀分佈但未連成線狀（圖9下）。

3.3 發光圖像

採用Diamond View熒光觀察儀觀察樣品光片，填充的樹脂發出藍色的熒光（圖10），在新型B+C樣品中，藍色熒光呈網狀分佈，網線清晰，局部網線密集成片發出強藍色熒光；傳統B+C中，藍色熒光強度中等-弱，仔細辨識可見呈細弱的絲網狀分佈。

3.4 岩石薄片

在偏光顯微鏡下觀察樣品岩石薄片，NBC1#硬玉晶體顆粒呈半自形柱狀、粒狀變晶結構，粒徑0.05~5.0mm，均勻分佈，部分硬玉顆粒邊緣變薄，顆粒之間可見縫隙；NBC9#硬玉呈纖維狀、半自形柱狀變

晶結構、糜棱化結構，粒徑0.01~3.0mm，在後期動力變質作用下，硬玉晶粒有不同程度剪切糜棱變形，可見碎裂及定向拉長分佈；TBC4#硬玉晶體顆粒呈半自形柱狀、粒狀變晶結構、糜棱化結構，粒徑0.02~2.0mm，在後期動力變質作用下，硬玉有不同程度的剪切糜棱變形，可見碎裂及定向拉長分佈；TBC6#硬玉晶體顆粒呈半自形柱狀、粒狀變晶結構，粒徑0.02~5.0mm，均勻分佈。

對比兩類B+C樣品岩石薄片特徵，新型B+C中礦物顆粒之間的縫隙明顯，呈黑色粗線條浸染狀，礦物顆粒邊緣因經歷了漂白工藝而變薄，呈灰白色干涉色（圖11上），傳統B+C中礦物顆粒之間結合比較嚴密，礦物顆粒邊緣相對完整（圖11下）。

3.5 紅外光譜

採用紅外光譜儀透射分析兩類B+C樣品，分辨率 4 cm^{-1} ，傳統B+C在 2872 cm^{-1} 、 2930 cm^{-1} 、 2965 cm^{-1} 、 3035 cm^{-1} 、 3055 cm^{-1} 、 4062 cm^{-1} 附近顯示一組與環氧樹脂相關的特徵吸收峰，與GB/T 16553-2017《珠寶玉石鑑定》中記載的特徵一致[3]，而新型B+C樣品的紅外光譜，前5個特徵峰與傳統B+C一致，在 4062 cm^{-1} 附近的吸收峰向低波數方向偏移至 4052 cm^{-1} 附近。

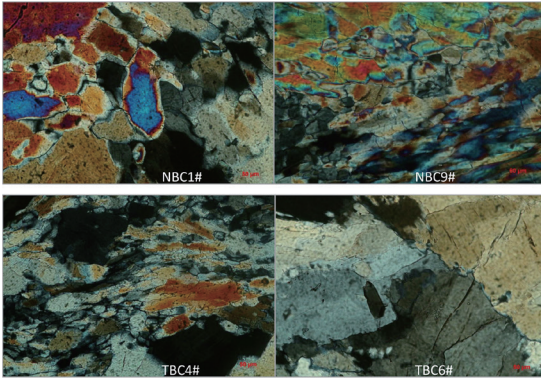


圖11 岩石薄片特徵對比
Feature comparison of thin sections

TBC4#傳統B+C、NOG8#新型B+C由於樣品過厚造成環氧樹脂中-CH₂-、-CH₃-振動吸收飽和，在2872cm⁻¹、2930cm⁻¹、2965cm⁻¹附近呈平台峰，但苯環上C-H振動在3035cm⁻¹、3055cm⁻¹附近的吸收峰依然清晰（圖12）。

3.6 拉曼光譜

採用顯微拉曼光譜儀分析新型B+C樣品，不同測試部位的拉曼光譜有差異，圖13顯示了三個測試點位的拉曼光譜，硬玉的拉曼峰主要位於375cm⁻¹、699cm⁻¹、1039cm⁻¹ [4]；樹脂的拉曼峰主要位於1142cm⁻¹、1595cm⁻¹；染劑的拉曼峰位於1313cm⁻¹和1342cm⁻¹，這兩個峰與平洲工坊的紫色、綠色染劑的拉曼峰分別對應，推測是因為NBC9#樣品歷經多次染色或染劑混合所致。選取60x60um²面積，採用0.8um步長，100x物鏡，對NBC9#樣品進行拉曼成像分析，圖14顯示成像區域內膠、染劑浸入翡翠的情況：膠主要分佈於礦物顆粒之間的縫隙中，染劑主要分佈於礦物顆粒的邊沿，並在礦物顆粒邊沿與膠融合。

通過上述拉曼光譜分析，揭示：

- 1 採用顯微拉曼光譜儀分析新型B+C翡翠，若測試點只打在硬玉顆粒上，可能會錯失充填膠以及染劑的拉曼光譜訊息；
- 2 新型B+C的製作工藝流程：先染色再灌膠。

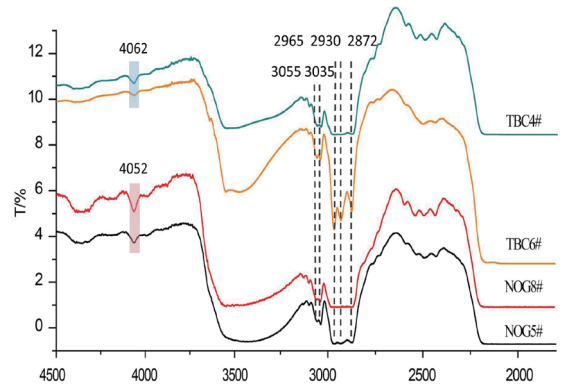


圖12 傳統B+C與新型B+C的紅外光譜
FTIR spectra of traditional B+C and new type B+C

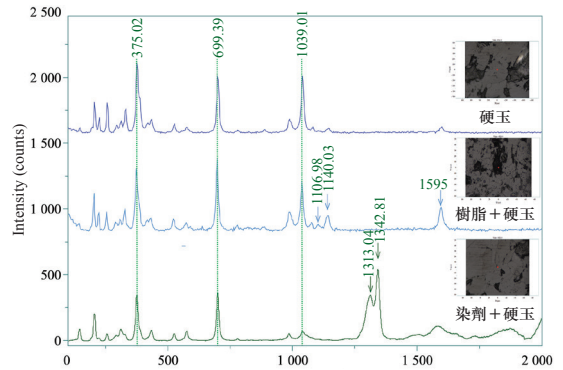
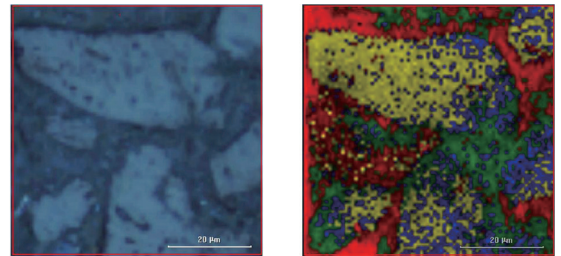


圖13 NBC9#不同測試部位的拉曼光譜
Raman spectra of different points in NBC9#



■ 膠 ■ 硬玉 ■ 硬玉+染劑 ■ 膠+染劑

圖14 NBC9#拉曼光譜成像分析
(分析測試：賽默飛世爾科技公司王冬梅)
Raman spectroscopy imaging
(Tested by Dongmei Wang, Thermo Fisher)

3.7 紫外可見光譜

採用紫外可見光譜儀分析新型B+C樣品，不同來源的12件樣品包括了綠色、紫色兩個顏色系列。

綠色系列樣品：吸收光譜比較一致，可見光紅區可見以670nm~685nm為中心的強吸收帶，以610nm~620nm為中心的弱吸

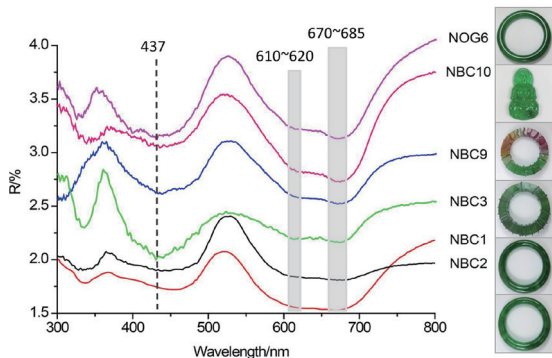


圖15 綠色系列新型B+C樣品的紫外可見光譜
The UV-Vis spectra of the green series of new type B+C samples

收帶，不同樣品的吸收中心略有偏移，但都在前述波長範圍內移動（圖15）。通過對採集的綠色染劑進行分析，X射線熒光分析顯示染劑中不含鉻，含鈉、硫等元素；紅外光譜分析可見磺酸基團和苯環的吸收峰；pH值顯示為弱酸性，推測為有機染劑中的酸性染料。GB/T 16553-2017《珠寶玉石鑑定》中記錄鉻鹽染綠者，紫外可見光譜可見650nm吸收帶[3]。新型B+C採用有機染劑染色，與鉻鹽染色的紫外可見光譜存在差別。

紫色系列樣品：由於色調和飽和度不同，隨著樣品顏色從淺紫—深紫—紫紅的變化，紫外可見光譜也隨之變化，從以580nm為中心的吸收帶，吸收中心逐漸向低波長方向偏移，最後變為從480nm到580nm區域的寬吸收帶（圖16）。當紫色B+C樣品出現以580nm為中心的吸收帶時，與部分天然紫色翡翠的紫外可見吸收光譜相同，具有一定的迷惑性。

兩個顏色系列的新型B+C樣品，少數紫外可見光譜在437nm有弱吸收峰，多數缺失437nm吸收峰（圖15、圖16）。437nm對應 Fe^{3+} 的吸收，說明在漂白的過程中，翡翠組成礦物顆粒之間的鐵氧化物、氫氧化物，去除得比較乾淨徹底。

4 樹脂分析

為了進一步解析樹脂的特徵，我們對新型B+C、傳統B+C、珠串類寶石通常填充的樹脂，進行了拉曼光譜和紅外光譜對

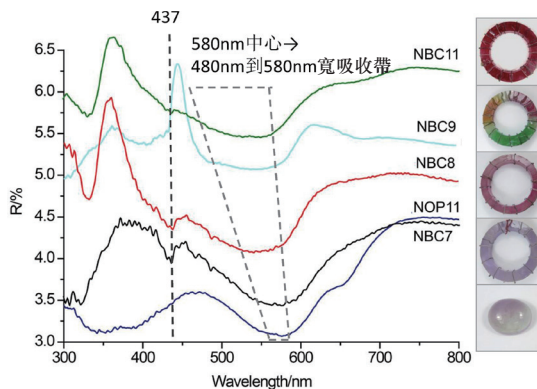


圖16 紫色系列新型B+C樣品的紫外可見光譜
The UV-Vis spectra of the purple series of new type B+C samples

比。兩類B+C樣品填充的樹脂來源於半成品樣品表面殘留的膠；珠串類寶石填充的樹脂來源於廣東汕尾可塘寶石加工基地的工廠，筆者從生產線上採樣，為雙酚A型環氧樹脂中加入三乙醇胺固化劑後的乾涸膠。

4.1 拉曼光譜

對比三類樹脂的拉曼光譜（圖17），珠串類寶石填充膠與傳統B+C填充膠的特徵峰一致，新型B+C的填充膠與前二者的差別主要表現為：前二者主峰位於 1609cm^{-1} 、 1112cm^{-1} ，新型B+C填充膠主峰位於 1595cm^{-1} 、 1142cm^{-1} 。

4.2 紅外光譜

對比三類樹脂的紅外光譜（圖18），珠串類寶石填充膠與傳統B+C填充膠的特徵峰基本一致，在 1035cm^{-1} 、 914cm^{-1} 附近珠串類寶石填充膠的吸收峰更強，提示此類樹脂中的環氧基含量更高；新型B+C的填充膠與前二者略有差別，除了 4062cm^{-1} 的吸收峰偏移至 4052cm^{-1} 之外，在 1600cm^{-1} 附近，前二者出現 1608cm^{-1} 、 1581cm^{-1} 雙峰，新型B+C的填充膠只出現 1594cm^{-1} 單峰，而且這個峰特別寬，推測除了苯環上 $-\text{C}=\text{C}-$ 鍵的振動吸收之外，還包括了胺類固化劑中胺基的振動吸收。

從三類樹脂的拉曼光譜、紅外光譜對比可見，傳統B+C的填充膠與珠串類寶石常用的填充膠基本一致，與新型B+C的填充膠存在差別。

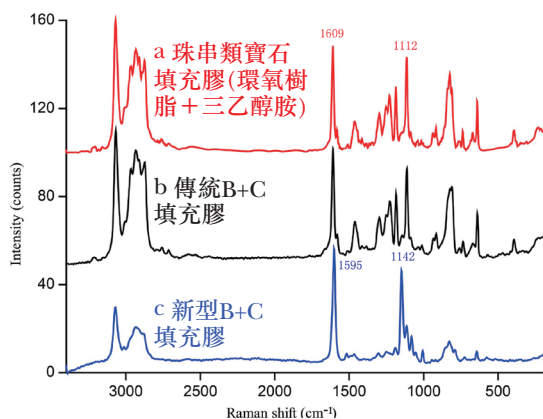


圖17 樹脂的拉曼光譜
Raman spectra of resin

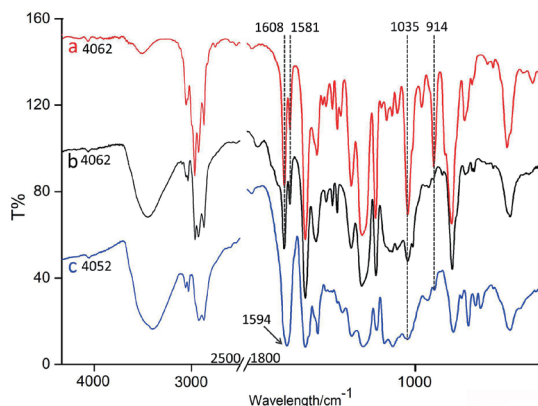


圖18 樹脂的紅外光譜
FTIR spectra of resin

5 結論

① 新型B+C透明度普遍好於傳統B+C。根據顯微鏡下特徵、發光圖像特徵、岩石薄片特徵對比，發現新型B+C漂白程度比傳統B+C嚴重，漂白後的結構更疏鬆、填充的膠更多；NBC1#與TBC6#、NBC9#與TBC4#，兩組新型B+C與傳統B+C樣品，結構相似、組成礦物顆粒大小相當，但透明度差異顯著，與新型B+C漂白的程度，填充膠的量，以及採用的環氧樹脂和固化劑有關。

② 新型B+C採用有機染劑染色，同一主色不同色調的染色翡翠，對應的紫外可見吸收光譜可能不同。部分紫色B+C可出現與天然紫色翡翠相同的580nm吸收帶；綠色B+C主要表現為以670nm~685nm為中心的強吸收帶，以610nm~620nm為中心的弱吸收帶，與傳統鉻鹽染綠色的吸收特徵不一樣。

③ 新型B+C因漂白去除了翡翠組成礦物顆粒之間的鐵氧化物、氫氧化物，因而多數紫外可見光譜缺失437nm吸收線。

④ 新型B+C中充填的環氧樹脂（含固化劑）與傳統B+C有差別。新型B+C採用的填充膠紅外光譜顯示1594cm⁻¹為中心的寬吸收峰、4052cm⁻¹附近吸收峰，拉曼光譜顯示1595cm⁻¹、1142cm⁻¹特徵峰。

參考文獻

- [1] 歐陽秋眉，嚴軍. 秋眉翡翠——實用翡翠學[M]. 上海：學林出版社，2005
- [2] 元利劍，袁心強，彭國禎等. 翡翠中蠟質物和高分子聚合物充填處理尺度的判別[J]. 寶石和寶石學雜誌，2005,7(3):1-6
- [3] GB/T 16553-2017，珠寶玉石鑑定[S]，國家質檢總局，2017
- [4] T/CAQI 133-2020，珠寶玉石鑑定 顯微激光拉曼光譜法[S]，中國質量檢驗協會，2020



港九金飾珠寶業職工會
**Hong Kong & Kowloon Gold Ornaments &
Jewellery Trade Workers' Union**
理事會全席致意

電話：2781 0983 傳真：2771 8390 電郵：gj_twu@yahoo.com.hk

九龍 旺角 上海街446-448號 富達商業大廈1字樓

1/F., Capital Commercial Building, 446-448 Shanghai Street, Mongkok, Kowloon, H.K.