

知识介绍

宝玉石的呈色机理

涂华民

(河北师范大学化学学院 石家庄 050091)

摘要 通过对宝玉石化学组成与吸收光谱的分析,阐述了宝玉石的呈色机理。红宝石、蓝宝石、翡翠的呈色是过渡金属离子(如铬、铁、钛等)d d 电子跃迁和电荷转移跃迁等因素共同作用的结果。红宝石和蓝宝石的颜色并不简单取决于铬或/和铁的含量,而更多取决于铁、钛间 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比值。翡翠的呈色是铁、铬、钒等过渡金属离子共同作用的结果。宝玉石的颜色也可能起因于其他过渡金属离子、色心等,从而使其色彩更加美丽。

关键词 呈色机理 宝玉石 吸收光谱

宝玉石常常具有艳丽的色彩,这是其对不同波长可见光选择吸收的结果。颜色是决定宝玉石珍贵价值的重要因素之一。数千年来,华贵珍稀、晶莹艳丽的宝石被视为吉祥的信物,天地间自然精华的浓缩,拥有名贵而稀世的宝石,则被看作是一种权力和财富的象征。中国人自远古以来就对玉石有着一种极为独特的情愫,形成了“玉石文化”,并有“玉、石之美有五德者,润泽以温,仁之方也;理自外可以知中,义之方也;其声舒扬专以远闻,智之方也;不挠不折,勇之方也;锐廉而不技,洁之方也”之说。玉的英文表示是“jade”,含有“腰痛宝石”之意。

真正能够称为宝石的矿物需具备硬度大、透明晶莹、化学性质稳定、颜色鲜艳美丽或具有特殊光学效应。玉石则是指自然界中产出的细腻、坚韧、光泽强、颜色美丽、适于琢磨或雕刻的单矿物或多种矿物组成的岩石。宝玉石之所以呈现颜色是由于宝玉石的组成中含有呈色的过渡金属离子和/或宝玉石晶体中有杂质缺陷或本征缺陷或结构畸变所致。光与宝玉石作用产生的反射、衍射、漫射、干涉等效应亦可造成呈色现象。另外色素离子在晶体内部结构中配位数不同,所呈颜色也可能不同,如 Co^{2+} 在六配位时呈红色,四配位则使矿物呈现特殊的蓝色。当然,宝石的色调是可见光的定反射、吸收、折射、干涉等联合构成的各种现象的总和。不同的地质环境条件下形成的具有不同组成与结构的矿石,由于存在裂隙、包裹体、双晶纹等,因此造成矿物颜色的多样性。本文主要介绍红宝石、蓝宝石、翡翠等的化学组成,吸收光谱,呈色机理等。

1 红宝石^[1-3]

众所周知,纯净的刚玉(Al_2O_3)是无色透明的,当少量的 Cr^{3+} 以类质同象的形式置换刚玉晶格中

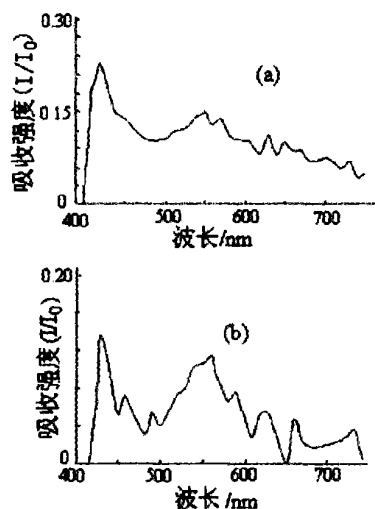
的 Al^{3+} 时,产生鲜艳的红色,称为红宝石。红宝石的主要化学成分为 Al_2O_3 ,一般含量为96%~99%,除含有少量的常量元素Na、Si、K、Ca、P以外,还有微量的杂质过渡元素,它们是造成红宝石颜色的主要致色元素。 Cr 为含量最多的过渡元素,其氧化物含量可达1%以上,在红宝石的边部和核部含量较高;含量较高的过渡元素还有Ti,在红宝石的边部含量偏低,而在核部含量偏高,是造成红宝石蓝紫色调及黑心的主要致色元素。红宝石中还含有Fe、Ni、Mn、Co等元素,但含量极微,它们对红宝石颜色的影响不大^[1]。

1.1 红宝石的吸收光谱

可见光吸收光谱研究是宝石学中的重要手段,吸收光谱的许多特征是由各种过渡金属离子的电子构型和配位体结构中的几何要素所决定的。通常矿物的吸收光谱所反映的信息,可以探索宝玉石的呈色机理,评价宝石的颜色质量。图1为Mong Hsu红宝石可见光吸收谱,从图1(a)可以看出,在红色边部的吸收谱中,最大吸收峰出现在420nm处,此处波长对应的颜色为紫色;强度较大的吸收峰出现在550nm和570nm处,对应的颜色分别为绿色和黄绿色;在420nm~470nm范围内,吸收强度相对最大,此波段对应于蓝色和绿蓝色区域。400nm~420nm、550nm处的吸收峰是由Cr造成,在反射谱中出现了690nm处Cr的反射峰,荧光光谱中仍然出现由Cr造成的荧光峰。综上所述,红宝石呈现的颜色为紫、蓝、绿色的补色的混和色,即主要为红色。

Mong Hsu红宝石紫黑色核心的可见光谱中,最强吸收峰出现在430nm和560nm处,对应的颜色分别为蓝色和绿色。在400nm~420nm范围内几乎没有吸收,全部透过,对应颜色大部分为紫色。在650nm处吸收强度为零,对应颜色为红色部分。

因此,这部分吸收最强的为蓝色和绿色,大部分紫色和部分红色透过,所以实际颜色为略带红色的紫色。由于红宝石中色带发育,各处的吸收谱会有所差异,但核心部分几乎为紫色至蓝紫色,当宝石厚的时候,便显现出不透明的黑紫色。



所测样品厚 0.3mm, 采用 MPV3 显微光度计测量。

(a) 红色边部 (b) 紫黑色核心

图 1 Mong Hsu 红宝石可见光吸收谱

1.2 红宝石的呈色机理

红宝石的红色是由 Cr_2O_3 致色的, 而 Mong Hsu 红宝石的紫色调及蓝紫色核心的生成一般认为是含有 Fe 和 Ti 的杂质引起的。Fe 和 Ti 之间的电荷转移造成蓝色, 与红色相混后, 致使红宝石带有紫色调。 Ti^{3+} 自身的电子跃迁而引起其红色带有紫色调及蓝紫色黑心的形成。

1.2.1 红宝石中 Cr^{3+} 致红色机理^[2]

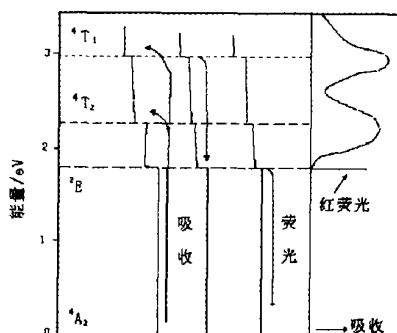


图 2 红宝石中 Cr^{3+} 的能级、电子跃迁和颜色吸收作用

红宝石中, 由于 Cr^{3+} 的半径 (0.120nm) 大于 Al^{3+} 的半径 (0.110nm), Cr^{3+} 以类质同象置换进入刚玉晶格使其周围的对称性降低, Cr^{3+} 所处环境为 O^{2-} 组成的畸变八面体 (D_{3d}) 配位场, 因此 Cr^{3+} 的 d 轨道发生分裂。当可见光照射到红宝石上, 电子吸收光能, 从基态 $^4\text{A}_2$ 跃迁到激发态 $^4\text{T}_2$ 和 $^4\text{T}_1$, 选择定

律不允许电子从基态 $^4\text{A}_2$ 直接跃迁到 ^2E 。从 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$, 吸收 2.2eV 的光能, 相当于光谱上 555nm 处的黄绿色光; 从 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 吸收 3.0eV 光能, 相当于光谱上 400nm 处的紫光的光能; 当激发态的电子从 $^4\text{T}_1$ 或 $^4\text{T}_2$ 回到基态 $^4\text{A}_2$ 的时候, 必须首先通过 ^2E , 并释放能量。从 $^4\text{T}_1 \rightarrow ^2\text{E}$, 释放 1.2eV; 从 $^4\text{T}_2 \rightarrow ^2\text{E}$, 释放 0.4eV, 然后再从 ^2E 回到基态 $^4\text{A}_2$, 并伴随发光现象, 发出红色荧光, 从 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 释放 1.79eV 能量。在这个过程中, 电子吸收的光能相当于 400nm 和 555nm 的可见光的能量, 所以在光谱上形成一个与之相对应的紫色和黄绿色光的吸收带。当白光通过红宝石时, 紫色到黄绿色一段光谱的光子被吸收, 而几乎所有的红光和部分蓝光透过, 使红宝石呈现出深红略带一丝紫色的特征的鸽血红色。保持很短时间的 ^2E 级吸收, 以红色荧光形式表现出来。这种产生红色荧光的 ^2E 级吸收增强了宝石的红色发光性, 使红宝石的颜色更鲜艳。

1.2.2 红宝石中 Ti^{3+} 致蓝紫色机理

红宝石中还含有相对较多的以类质同象置换 Al^{3+} 进入刚玉晶格的 Ti^{3+} , 当光照射到红宝石时, Ti^{3+} 的 d 电子吸收光能产生 $^2\text{T}_{2g} \rightarrow ^2\text{E}_g$ 跃迁。由于自旋轨道分裂和 Jahn Teller 分裂, 电子跃迁需要的能量与 O_h 中从 $^2\text{T}_{2g} \rightarrow ^2\text{E}_g$ 所需的能量有所差异, 在光吸收谱中就表现为吸收带的位移。 Ti^{3+} 代替 Al^{3+} 越多, d 电子产生 $^2\text{T}_{2g} \rightarrow ^2\text{E}_g$ 跃迁的机会就越多, 产生的蓝紫色就越浓。

在 Mong Hsu 红宝石的吸收谱中, 500nm ~ 600nm 之间都有很强的吸收, 并且出现吸收峰, 这个吸收带便是由 Ti^{3+} 造成的。加上 Cr^{3+} 在 555nm 附近对光的吸收, 使 Mong Hsu 红宝石对黄绿色光的吸收增强, 蓝色调增加。Mong Hsu 红宝石同时含有较高含量的 Cr^{3+} 和 Ti^{3+} , 它们同时作用于红宝石, 使红宝石的颜色成为由 Cr^{3+} 产生的红色与由 Ti^{3+} 产生的蓝紫色混合而成的紫红色。由于核心部分 Ti 含量较高, 所以 Ti^{3+} 产生的蓝色调也深, 便造成了 Mong Hsu 红宝石的蓝紫色核心。

1.2.3 红宝石中 Fe 的影响

Mong Hsu 红宝石中含有极微量的 Fe, 它对宝石颜色也有些影响。Fe 以极少量代替 Al^{3+} 进入晶格, 与 Ti^{3+} 相连, 这时 Fe、Ti 均存在 2 种价态, 即 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ 两种结合方式。在光照的情况下, Fe 和 Ti 之间会产生电荷转移, 即 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$, 产生了从黄色到红色宽阔的吸收带, 从而引起蓝色色彩。这种 Fe、Ti 之间的电荷

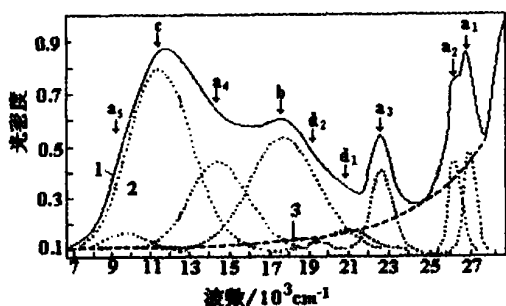
转移是蓝色蓝宝石的最普遍的呈色机理。在 Mong Hsu 红宝石中虽然存在这种机理,但它并不是产生 Mong Hsu 红宝石蓝紫色核心和紫色调的主要原因。因为在 Mong Hsu 红宝石的核部和边部 Fe 的含量都极少,几乎无差别。如果产生蓝紫色核心的主要原因是 Fe、Ti 之间的电荷转移,那么边部和核部应机会相同,不会有颜色的差异,而且在吸收谱中从黄色至红色的吸收比其他波段强度要小,说明 Fe、Ti 之间电荷转移产生的吸收并不占优势。因此 Fe、Ti 之间因电荷转移而产生的蓝色不是主要的致色原因。

Mong Hsu 红宝石的呈色机理是多种过渡离子的共同作用。红色致色离子为 Cr^{3+} ; 蓝紫色调主要由 Ti^{3+} 自身的 d 电子跃迁产生,同时伴有少量的 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ 产生的蓝紫色调。Mong Hsu 红宝石的颜色由这三种形式的呈色机理共同作用而成,紫红色边部以 Cr^{3+} 产生的红色占绝对优势,而蓝紫色核心以 Ti^{3+} 产生的蓝紫色占绝对优势。

2 蓝宝石^[4-9]

构成蓝宝石的主要成分是 Al_2O_3 , 一般占 97% ~ 99%, 次要成分为 $\text{SiO}_2 + \text{FeO}_T + \text{TiO}_2$ (FeO_T 表示全铁氧化物), 含量 < 2%, 其中 FeO_T 的变化范围为 0.67% ~ 1.98%, TiO_2 的含量在 0.03% ~ 0.10% 之间, MnO 、 Cr_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 及 Na_2O 的量非常低。在蓝宝石的晶体中,可能存在的顺磁离子有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 。世界上蓝宝石的成因主要有 2 种,一种为变质所致,其铁含量较低,如克什米尔、缅甸的蓝宝石;另一种为碱性玄武岩成因的蓝宝石,含铁量较高,如澳大利亚、东南亚及中国的蓝宝石。

2.1 吸收光谱



1—实测光谱, 2—分解的吸收带, 3—吸收基线

图3 蓝宝石的光吸收谱

图3为蓝宝石的光吸收谱示意图, 吸收带出现

在 377nm、388nm、451 (461、471) nm、510nm 和 810nm 附近(图3中分别用 a_1 、 a_2 、 a_3 、 d_1 、 d_2 和 c 表示), a_1 、 a_2 和 a_3 吸收带存在于各色的蓝宝石中, 形成原因为 Fe^{3+} 或 $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, 特点是吸收带较窄, 强度较大, 且 $a_1 > a_2 > a_3$ 。 a_1 具有弱的偏振性, 吸收强度 $E_c < E_{//c}$ (E_c 和 $E_{//c}$ 分别表示垂直和平行 C 轴的吸收光谱), a_2 和 a_3 吸收带基本无偏振性。570nm 附近的 b 吸收带归因于 $\text{Fe}^{2+} / \text{Ti}^{4+}$, 880nm 附近的 c 带为 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, 490nm、530nm 附近的 d_1 、 d_2 吸收为 Ti^{3+} 所致, 但 d_1 、 d_2 带强度太弱, 常常被掩盖。低铁蓝宝石的 b 带较强, 无 c 带, $a_1 \sim a_3$ 吸收带较弱, 甚至缺失, 且 a_1 的强度一般小于 a_2 ; 高铁蓝宝石 $a_1 \sim a_3$ 带较强, 且 $a_1 < a_2$ 。蓝色者具有较强的 b 和 c 吸收带。

2.2 蓝宝石呈色机理

Fe、Ti 等元素是蓝宝石的主要致色元素^[4], 铁离子进入 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格时, 一般以类质同象替代 Al^{3+} 的位置, 并以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 形式存在。由于 Fe^{2+} 类质同象替代 Al^{3+} 需产生晶格缺陷等来平衡电价, 如形成氧空位或形成阳离子心、 H^+ 进入位于相邻的 O^{2-} 之间的晶格间隙、捕获一定数量的 Ti^{4+} 离子以满足电价补偿要求, 故一般 Fe^{3+} 的浓度远远大于 Fe^{2+} 的浓度。钛单独进入 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格时以 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 存在, Ti^{4+} 类质同象替代 Al^{3+} 需形成铝空位、氧离子心、同时形成氧和铝空位、捕获一定数量的 Fe^{2+} 离子形成电价补偿。蓝宝石的呈色机理为铁和钛间的电荷转移跃迁, 所涉及反应为: (1) $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, (2) $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ 。随着 Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \alpha\text{Fe}$) 和 Ti 含量的增高, 蓝宝石颜色加深; 而 Cr、Ni、Mn 杂质含量相对增加, 可使蓝宝石透明度变差, 灰色调加深。

对图3进行分析, Lehmann 等提出 a_1 、 a_2 和 a_3 带均为蓝宝石晶格中 Fe^{3+} 的 d d 电子跃迁引起的, Krebs 等认为 $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ 交换耦合离子对 (exchange coupled ion pair) 对 a_1 和 a_3 带的产生有重要的影响。源于 Ti^{3+} 的 d d 跃迁引起的 d_1 、 d_2 带的强度非常弱, 对颜色的贡献可以忽略不计; 吸收基线 (包括蓝宝石的本征吸收、散射、内反射及 $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 荷移引起的紫外吸收边等) 可吸收少部分紫光, 透过部分黄光, 其不同颜色样品中的吸收基本恒定且很弱, 对颜色的影响可视为常数。 a_3 带是由 Fe^{3+} 的自旋禁戒晶体场引起的, a_3 带较强时, 引起黄偏绿颜色, 较弱时, 由于吸收基线的影响, 引起黄色。由 Fe^{2+} 引起的 a_1 带最大吸收波长位于 695nm 左

右, 由于有较大的吸收宽度, 该吸收可覆盖 600nm ~ 750nm 范围, 较强的 a_4 带引起绿色, 强度减小时引起绿偏黄的颜色。 Fe^{2+}/Fe^{3+} 离子对引起的 c 带的最大吸收波长位于 880nm 附近(近红外区域), 也有人将 c 带的产生归属于 Fe^{2+} 的 ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ 能级之间的 d 电子跃迁, 但 Ferguson 等将它归属于 $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ 之间的电荷转移。大部分样品中均可见到 c 带, 但强度变化较大, 该带的半高宽比较宽, 偏振性明显, $E_c \gg E_{1/c}$ 。 c 带虽然位于近红外区, 在可见光区有少部分吸收, 但很强的 c 带引进黄绿、黄偏绿颜色, 它向可见光区的延伸部分也会使宝石产生蓝色; 较弱时对蓝宝石的颜色无影响, 从而表现出吸收基线引进的黄色。

$Fe^{2+} - Ti^{4+}$ 之间电荷转移引起的 b 带, 最大吸收波长位于 569nm 左右, 该吸收带很宽, 峰型呈舒缓状, 偏振性强, $E_c \gg E_{1/c}$, 这一吸收带仅见于蓝色和蓝绿色的蓝宝石中, 单独存在时引起紫色、紫偏蓝色。 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 分别取代 Al^{3+} 而处于相邻畸变氧八面体中, 这两种相邻杂质离子相距 0.265nm, Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 间的电荷转移吸收 2.11eV 能量, 所形成的宽吸收带中心位于 588nm 左右, 为黄色光, 而由激发态返回基态的过程是快速的, 且产生一些热。 Moon 等提出在含 H、Fe、Ti 的蓝宝石中, b 吸收带是由缺陷团(defect cluster)产生的, b 带的强度较大时, a_4 带和 c 带即使与 b 带同时存在, 也只能表现出由 b 带引起的颜色; 不太强的 b 带和 a_4 带同时存在时, 显示蓝色; 不太强的 b 带和 c 带同时存在时, 基本上仍表现为 b 带所引起的颜色。当 b 带和 a_3 带同时存在时, 随着它们之间相对强度的不同, 可引起除红色以外的各种颜色。当 b 带较强时引起紫蓝色, 随着 b 带相对强度的减小, 可引起蓝、蓝绿、绿、绿偏黄等颜色。

如果 c 带和 a_3 带同时存在, 基本上仍表现为 a_3 带引起的颜色, 只是使颜色的主波长有稍微减小的趋势。 c 带和 a_4 带同时存在可引起较纯的绿色, 但基本上有表现为 a_4 带所引起的颜色。

蓝宝石可见光吸收谱中, 普遍是 a_3 、 b 、 a_4 和 c 几条吸收带同时存在, 通过分析可知, b 带是控制蓝宝石颜色的主要因素, 而 c 带颜色的贡献较小。

3 翡翠^[7-9]

翡翠是以硬玉矿物为主的单矿物或多矿物集合体, 常以硬玉或绿辉石为主要成分。传说翡为赤鸟, 翠为绿鸟。由于硬玉矿物含铁多时为红色, 故称为

“翡”; 含 Cr、Ni 多时为翠绿色, 称为“翠”。翡翠质地坚韧细腻, 矿物中存在类质同象结构, 因此呈现出千变万化的颜色, 主要有绿色、翠绿色、黄绿色、紫色、紫红色、红色、淡褐色、粉色、白色、黄色及灰色、黑色等。其中多以绿色为主, 也以绿色最为珍贵, 绿色的变化也最多样。

硬玉矿物的化学组成式为 $NaAl(Si_2O_6)$, 理论值为 SiO_2 占 59.45%, Al_2O_3 占 25.21%, Na_2O 占 15.34%。除了主要组成成分外, 可能含有的微量或痕量成分有 Fe、Mg、Ca、K、Mn、Ni、Cr、Ti、Cu、Co、Be、Li、V 等的氧化物。红色、黄色硬玉矿物的 $SiO_2 + Na_2O + Al_2O_3$ 含量较高, 大多为 98% ~ 99%, FeO 含量为 0.5% ~ 1.5%, 不含或含有微量 Cr_2O_3 (一般为 0.01% ~ 0.05%, 祖母绿中的 Cr_2O_3 含量一般为 0.15% ~ 0.20%, 深绿色可达 0.5% ~ 0.6%)。

3.1 吸收光谱

图 4 是云南祖母绿样品的吸收光谱, 在 420nm ~ 430nm 的紫区和 600nm ~ 700nm 的橙红区均有两个强而宽的吸收。据 Wood 和 Nassau 对含 Cr^{3+} 祖母绿和无 Cr^{3+} 、由 V^{3+} 致色的祖母绿的吸收光谱的测定(图 5)说明, 仅由 Cr^{3+} 或 V^{3+} 外层 d 电子跃迁的吸收带的位置接近, 都有橙红区和紫区的 2 个吸收带, 但各自在 2 个吸收带吸收的强度和位置有差异: Cr^{3+} 引起的吸收, 在垂直于光学轴向的偏振光 o 光照射下位于 430nm 和 593nm, 在平行轴向的 e 光照射下位于 416nm、628nm 和 644nm; V^{3+} 引起的吸收, o 光下位于 434nm 和 618nm, e 光下位于 426nm 和 630nm。相比而言, Cr^{3+} 引起的吸收比 V^{3+} 引起的吸收在位置上向短波方向偏移了 10nm ~ 15nm。同时, Cr^{3+} 引起的吸收在橙红区略强, V^{3+} 在紫区的吸收较强, 因此, 单由 V^{3+} 致色的祖母绿的绿色与单由 Cr^{3+} 致色的祖母绿的绿色相比偏向黄色调。

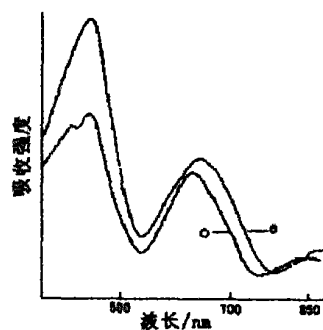


图 4 云南祖母绿的吸收光谱

绿色翡翠一般都具有典型的 630nm、660nm、690nm 铬吸收线, 且在 440nm 以下全吸收。随着翡

翠中 Cr^{3+} 离子含量升高, 绿色加深, 它的 3 条铬吸收线变宽, 且更加清晰。随着 Cr^{3+} 含量的减少, 翡翠颜色变浅, 其铬吸收线变窄, 变得模糊了, 直至豆绿色翡翠的吸收光谱中缺失了 630nm 铬吸收线, 并且它的 690nm、660nm 铬吸收线很细, 很模糊。翡翠中铁吸收线很难观察得到, 在个别含铁量较高的翡翠中, 可见 437nm 处模糊的铁吸收线。

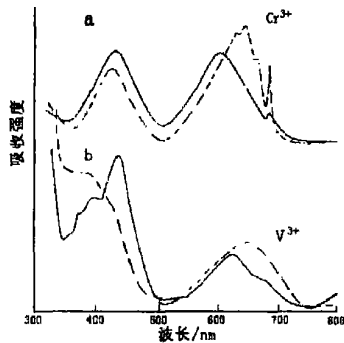


图 5 Cr^{3+} 或 V^{3+} 致色的祖母绿的吸收光谱

3.2 翡翠的呈色机理

翡翠中均含有一定量的 Cr^{3+} , Cr^{3+} 的存在才使得翡翠显示出纯正的绿色, 也可以说 Cr^{3+} 含量的高低决定了翡翠绿色的深浅。在祖母绿中, 杂质离子 Cr^{3+} 取代 Al^{3+} 后所处环境与红宝石中的情况极为相似, 但显色差异很大。原因是由于在祖母绿中配位场较弱, Cr^{3+} 的 ${}^4\text{T}_2$ 能级位于 2.05eV, ${}^4\text{T}_1$ 能级位于 2.8eV (红宝石中分别对应于 2.2eV 和 3.0eV),

表 1 绿柱石各亚种的颜色及呈色元素或离子

宝石名称	祖母绿	钒绿	海蓝	铌绿	金色绿	纯绿	普通绿	红绿	玫瑰绿	锂铯绿
颜色	绿	绿	浅蓝	蓝	黄	无色	绿	红	玫瑰色	蓝
呈色元素或离子	Cr、V	V	Fe^{2+}	Sc	Fe^{3+}		Fe^{2+} 及 Fe^{3+}	Mn	Mn	Cs

海蓝宝石的颜色多以碧蓝、蔚蓝、深蓝、浅蓝、浅天蓝的绿色和浅绿色(非淡色祖母绿)存在, 也有太浅的淡蓝色, 称湖水蓝。海蓝宝石因含 Fe^{2+} 而呈现蓝色, 这与 620nm 附近 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 间的电荷转移有关; 也可能是 Fe^{2+} 在晶体的六方环孔道中与水形成水合离子或取代了某些位置的 Al^{3+} 而导致颜色的产生。

总之, 翡翠的绿色从根本上来讲是由 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等过渡型离子引起的, 并且 Cr^{3+} 含量越高, 翡翠的颜色越绿, Fe^{3+} 含量越高, 翡翠的颜色越暗, Fe^{2+} 的存在, 则会使翡翠带灰色调。CaO、MgO 等对硬玉的颜色也有一定影响。

4 和田玉^[10]

和田玉主要组成矿物为透闪石, 其化学成分通

因此电子跃迁吸收黄红波长的光, 产生了强的蓝绿投射, 导致祖母绿显示其特有的绿色。由于 Fe 自身也可产生绿色, 而在各种绿色翡翠中又都含有一定量的 FeO_T , 因此 Fe 对翡翠的色调有影响。如富含 Fe^{2+} 使祖母绿偏蓝, 可使其色泽更加艳丽漂亮; 而含 Fe^{3+} 导致的偏黄或深暗蓝色的出现, 则将大大降低其品位及价格。

红色翡翠中 FeO_T 的含量一般在 0.13% 左右, Cr_2O_3 含量 0.03% 左右, 不含其他致色离子, 说明红色翡翠不是矿物呈色, 而是矿物颗粒间外来物质呈色。紫色翡翠中 K_2O 含量高达 3.3%, 呈色原因有可能是其含有 1%~3% 的铬离子所致, 也可能是 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 电子跃迁致色, 亦可能是含锰离子所致。淡紫色硬玉应该是由 Fe 或 Fe、Cr 共同致色的。云南祖母绿的颜色多为绿色偏黄或黄绿色, 是 Cr^{3+} 、 V^{3+} 、 Fe^{3+} 共同作用的结果, 这三种离子都可以以类质同象替代 Al^{3+} 的形式进入到祖母绿晶体结构中。Ni、Ti 等微量元素在绿色翡翠中的含量相对偏高。

对于绿柱石这个大家族中的多个亚种而言, 不同的产地、不同种类的呈色元素或离子, 使得其呈现出不同的颜色。表 1 是对部分情况的总结, 可以看出, 祖母绿只是绿柱石的一个绿色变种而已, 其绿色是由 Cr^{3+} , 有时是 V^{3+} , 或 Cr^{3+} 与 V^{3+} 共同作用的结果。

式为 $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$, 其中镁铁间可呈完全类质同象代替, 置换程度不同, 矿物也不同。和田玉的颜色就起因于 Fe^{2+} 取代 Mg^{2+} 而占据畸变八面体位置, 因此和田玉的颜色主要是由和田玉结构中全铁含量决定的。和田玉按其颜色不同可分为白玉、青白玉、青玉、墨玉、黄玉等 5 类。对和田玉可见光吸收谱进行的研究表明, 在 500nm、600nm 附近有一较强的吸收峰, 在 450nm、550nm、630nm、680nm 附近有一吸收肩峰。450nm~500nm 的吸收表现为一峰两肩, 可将其归属为 Fe^{3+} 的 ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S}) \rightarrow {}^2\text{T}_{1g} + {}^2\text{A}_{2g}$ 跃迁, 也可能有 Fe^{2+} 的 ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ 吸收的影响。640nm 附近宽而弱的吸收带归属为透闪石 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 价态间的荷移跃迁谱, 一般是 $\text{M}_1(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \text{M}_2(\text{Fe}^{3+})$ 和 $\text{M}_1(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \text{M}_2(\text{Fe}^{2+})$ 或/和 $\text{M}_3(\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \text{M}_1(\text{Fe}^{3+})$ 几个荷移跃迁的复

合,这种荷移谱强度取决于透闪石中全铁含量, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 值以及铁在各结构位置间的分配情况。对于可见区其余几个尖而弱的峰则难以作出具体的归属。除了 430nm 峰可能是 Fe^{3+} 的场无关跃迁 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}({}^4\text{G})$ 或 Mn^{2+} 的自旋禁戒跃迁 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ 外,可能都是 Fe^{2+} 的自旋禁戒跃迁峰。

南阳独山玉质地细腻,色泽艳丽,透明度及光泽好,硬度高,是一种珍贵的玉石。独山玉属于钙铝硅酸盐类岩石,以斜长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_7] - \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) 和黝帘石($\text{Ca}_2\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$) 为主,其中 SiO_2 占 43% 左右, Al_2O_3 占 32% 左右, CaO 占 18% 左右。次要矿物有绿帘石、绿云母、钠长石、透辉石、黑云母、阳起石、电气石等;副矿物有方解石、绢云母、榍石、金红石、褐铁矿等。独山玉中的黝帘石主要为无铁或贫铁的,但在个别种类中也有较高的铁含量。独山玉的颜色与晶体场中过渡金属离子杂质有关,如含 Cr^{3+} 时呈绿色,含 V^{2+} 呈黄色,同时含 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 时呈淡红色;若同时含有 Ti^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} , 则多数呈紫色。

综上所述,宝玉石的颜色问题是一个很复杂的问题,影响因素很多,一些宝玉石的呈色常常有多种起因,况且玉石颜色与各种蚀变矿物也有关,如白色与斜长石有关,红色与黝帘石有关,绿色同绿云母、绿帘石、绿蒙脱石、铬铁矿有关。因此要想准确地预测某种玉石呈现的颜色,必需对呈色机理及相关影响因素进行深入、透彻的研究。

参 考 文 献

- [1] 吴瑞华,白峰.现代地质,1998,12(1):143-148
- [2] Nassau K. The Physics and Chemistry of Color—The fifteen causes of color. New York: Wiley, 1983: 77-105
- [3] Adolf P. Gems Gemology, 1995, 31(1): 2-26
- [4] Schmetzer K. Madagascar Journal of Geology, 1996, 125(3): 185-211
- [5] Emmett J, Douthit T R. Gems Gemology, 1993, 29(4): 250-272
- [6] Moon A R, Phillips M R. J. Am. Ceram. Soc., 1994, 77(2): 356-367
- [7] 曹建劲.中国宝玉石,1995,18(4):3-4
- [8] 梁婷.宝石和宝石学杂志,2001,3(4):21-24
- [9] 汤德平,江爱耕,段建平等.矿物学报,1998,12(4):533-540
- [10] 李雯雯,吴瑞华.矿物岩石地球化学通报,1999,18(4):418-422

The Coloration Mechanisms of Gemstones

TU Huamin

(College of Chemistry of Hebei Normal University, Shijiazhuang Hebei Province 050091)

Abstract The coloration mechanism of gemstones is discussed by chemical composition and absorption spectrum. The colorations of ruby, sapphire, and emerald result from the d-d electron transition and charge transfer transition of transition metal ions such as chromium, iron, titanium etc. The colorations of ruby and sapphire are not simply dependent on the content of chromium or/and iron, but more dependent on the ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. The coloration of emerald results from the effect of transition metal ions such as iron, chromium and vanadium etc. The coloration of gemstones may also relates to other transition metal ions and color centers, which may contribute more beautiful color.

Keywords coloration mechanism, gemstones, chemical composition, absorption spectrum

(上接第 3 页)

减排承诺。采煤产生的甲烷在世界温室气体排放物中占据首位,甲烷的温室气体效应是二氧化碳的温室气体效应的 24.5 倍。如果不有效利用,中国政府承担的压力将很大。

参 考 文 献

- [1] 刘占文.东北煤炭技术,1994,(4):34

- [2] 张菊英.煤矿安全 1995,(3):2-3
- [3] 海彦合,王聚仓,李全.西安科技学院学报,2002,22(4):482-483
- [4] 陆守香,何杰,于昌红等.煤炭学报,1998,23(4):417-418
- [5] <http://www.china5e.com/news/meitan/200504/200504280208.html>.以市场逻辑驱赶煤矿瓦斯死神.2005-05-18

The Mechanism of Coal Gas Explosion and Preventive Measures

ZHANG Li¹ ZHOU Lingling²

(1. College of Chemistry and Biological Technology of Yunnan Nationalities University, Kunming Yunnan Province, 650031)

(2. College of Chemistry and Chemical Engineering of Yunnan Normal University, 650092)

Abstract The conditions, main reactions and reaction mechanism of coal gas explosion are analyzed. Moreover, some preventive and emergency measures for coal gas explosion are given, and approaches for making rational use of coal gas are introduced.

Keywords coal gas explosion, conditions, mechanism, preventive measures