第三节 宝石颜色的成因

一、传统宝石学颜色成因

传统宝石学主要基于宝石的化学成分和外部构造特点，将宝石颜色划分为自色、他色和 假色。

1.自色

由作为宝石矿物基本化学组分中的元素而引起的颜色，这些致色元素多为过渡金属离 子，如铁铝榴石、绿松石、孔雀石、蓝铜矿等。

2.他色

由宝石矿物中所含杂质元素引起的颜色。他色宝石在十分纯净时呈无色，当其含有微量 致色元素时，可产生颜色，不同的微量元素可以产生不同的颜色。如尖晶石，其化学成分主 要是 MgAl2O4，纯净时无色，含微量的 Co 元素时呈现蓝色，含微量 Fe 元素时呈现褐色，

而含微量 Cr 元素时呈现红色。另外同一种元素的不同价态可产生不同的颜色，如含 Fe2+常 呈棕色，含 Fe3+则呈现浅蓝色。同一元素的同一价态在不同的宝石中也可引起不同的颜色， 如 Cr3+产在刚玉中产生红色，在绿柱石中产生绿色。

3.假色

假色与宝石的化学成分和内部结构没有直接关系，而与光的物理作用相关。宝石内常存 在一些细小的平行排列的包裹体、出溶片晶、平行解理等。它们对光的折射、反射等光学作 用产生的颜色就是假色。假色不是宝石本身所固有的，但假色能为宝石增添许多魅力，这一 方面的具体内容已在宝石的特殊光学效应一节里进行了较详细的叙述。

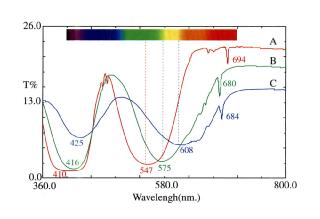
二、近代科学宝石颜色的成因

随着科学的发展，人们发现宝石的颜色不仅仅取决于其化学组成，更重要的是取决于其 内部结构。近代科学颜色成因理论打破了传统颜色成因理论中的白色、他色的界限，从晶体 场理论、分子轨道理论和能带理论等的角度揭示了宝石颜色成因的本质。

(一) 离子内部的电子跃迁呈色(晶体场理论) 晶体场理论研究的对象是处于宝石晶体结构中的过渡金属元素和某些镧系、锕系元素。

它把晶体场看成一种正负离子间的静电作用，将带有正电荷的阳离子称为中心离子，把带有 负电荷的阴离子和络阴离子统称为配位离子，或简称配位体。晶体场理论与其他理论的区别 在于，它把配位体处理为一个点电荷，点电荷作用的实质是产生静电势场力，这种静电势电 场又被称之为晶体场。晶体场跃迁包括 d—d 跃迁和 f-f 跃迁。元素周期表中第四、五周期的 过渡金属元素分别含有 3d 和 4d 轨道，镧系和锕系元素分别含有 4f 和 5f 轨道。在配位体的 存在下，过渡元素五个能量相等的 d 轨道和镧系元素七个能量相等的 f 轨道分别分裂成几组 能量不等的 d 轨道和 f 轨道。当它们的离子吸收光能后，低能态的 d 电子或 f 电子可以分别 跃迁至高能态的 d 或 f 轨道，这两类跃迁分别称为 d—d 跃迁和 f-f 跃迁。由于这两类跃迁必 须在配位体的配位场作用下才可能发生，因此又称为配位场跃迁。

过渡金属元素的 d—d 电子跃迁引起宝石颜色变化的最好例子是红宝石、祖母绿及变石， 图 1-4-11 为三者的紫外可见吸收光谱。



红宝石中致色离子为 Cr3+，从 Cr3+的 3d3 电子组态导出的自由离子谱项为:基谱项为 4F， 激发谱项为 4P、2G、2D 等。八面体场中，由基谱项 4F 分裂为三个能级，即 4A2、4T2、4T1 红宝石的吸收光谱特征表明，在可见光区域内，出现两个强而宽的吸收带，分别由 4A2→4T2、4A2→4T1 能级之间的跃迁所致。d 电子在 4A2→4T2、4A2→4T1 能级间跃迁的过程中，分别吸 收 2.25 和 3.02eV 能量，其余吸收后的残余能量组合成红宝石的颜色(见图 1-4-12)。

祖母绿吸收光谱特征表明(见图 1-4-13)，在可见光区域内，出现两个强而宽的吸收带， 分别由 4A2→4T2、4A2→4T1 能级之间的跃迁所致。d 电子在 4A2→4T2、4A2→4T1 能级间跃迁的 过程中，分别吸收 2.04 和 2.92eV 能量，其余吸收后的残余能量组合成祖母绿的颜色。

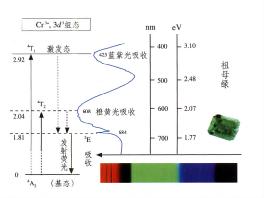
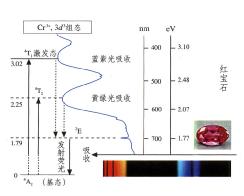
变石的化学式组成(BeAl2O4)介于红宝石 和祖母绿之间，影响铝氧八面体的金属离子只有  
Be 一种，因此 Cr3+离子与周围配位体电场强度 低于红宝石而高于祖母绿，它的金属氧离子之间 化学键的性质也介于红宝石和祖母绿之间。变石  
中 Cr3+离子 4A2→4T2 跃迁吸收的能量为 2.16eV， 介于红宝石(2.25eV)和祖母绿(2.04eV)之间，而  
4A2→4T1 跃迁所吸收的能量(2.98eV)与红宝石和 祖母绿相差不大。在可见光区域内，变石中红光 和蓝绿光透过的几率近于相等，于是外部环境的 光源条件(色温)就决定了变石的颜色。例如，色温较高的日光灯中蓝绿色成分偏多，导 致变石中蓝绿色成分的叠加，而呈现蓝绿色。反之，白炽灯光源中色温偏低，导致变石中 红色成分的叠加，而呈现红色(见图 1-4-14)。

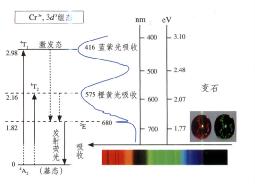
(二) 离子间的电荷迁移呈色(分子轨道理论) 分子中单个电子的状态函数称为分子轨道。根据分子轨道模型，认为一个分子中所有的

轨道都扩展至整个分子上。占据这些轨道的电子不是定域在某个原子上，而是存在于整个分 子之中。根据分子轨道理论，电子可以从这一个原子轨道上跃迁到另一个原子轨道上去，这 种电子跃迁称为电荷迁移。

某些分子既是电子给体，又是电子受体，当电子受辐射能激发从给体外层轨道向受体跃 迁时，就会产生较强的吸收，这种光谱称为电荷迁移光谱。伴随电荷转移，在吸收光谱中产 生强吸收带，如果电荷转移带出现在可见光范围内，则产生相应的颜色。电荷迁移有多种形 式，它可以发生在同核原子价态之间，也发生在异核原子价态之间。

1.金属—金属原子间的电荷迁移 金属—金属原子间的电荷迁移可分为同核原子价态之间的电荷迁移和异核原子价态之





间的电荷迁移。  
(1)同核原子价态之间的电荷迁移 同核原子价态之间的电荷迁移来自不同价态的同一过渡元素的两个原子之间的相互作

用，当两个不同价态的同核原子分布在不同类型的格点中，且两者之间有能量差时，电子可 发生转移，并产生光谱吸收带，从而使宝石呈现颜色。堇青石的蓝紫色的产生是这种情况的 典型实例。在堇青石中，Fe3+和 Fe2+分别处于四面 体和八面体位置中，两个配位体以共棱相

接，当可见光照射到堇青石时，其 Fe2+的一个 d 电子吸收一定能量的光跃迁到 Fe3+上，此过程 的吸收带位于 17000cm-~(相当于黄光)，使堇青 石呈现蓝色。蓝色、绿色电气石和海蓝宝石也 是由于 Fe2+—Fe3+间的电荷迁移而呈的色。

(2)异核原子价态之间的电荷迁移

异核原子价态之间的电荷迁移的典型实例  
是蓝宝石(见图 1-4-15)，在蓝宝石中 Fe2+与 Ti4+ 分别位于相邻的以面相连接的八面体中，Fe、Ti  
离子的距离为 0.265nm，二者的 d 轨道沿结晶轴  
重叠，当电子从 Fe2+中跑到 Ti4+中时，Fe2+转变为 Fe3+，而 Ti4+转变为 Ti3+，即 Fe2++Ti4+→ Fe3++Ti3+。电荷迁移的这一过程，伴随着的光谱吸收能为 2.1leV，吸收带的中心位于 588nm， 其结果是在蓝宝石的 c 轴方向只透过蓝色，呈现蓝色。当两个八面体在垂直 c 轴方向上以棱 相连接时，这时电荷转移吸收带略向长波方向位移，使蓝宝石在非常光方向上呈现蓝绿色。 异核原子价态之间的电荷迁移，也是蓝色黝帘石、褐色红柱石呈色的原因。

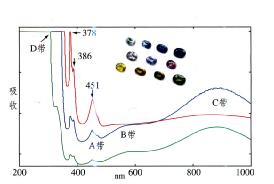
2.其他类型的电荷迁移

除了上述两种类型的电荷迁移外，还有非金属与金属原子之间的电荷迁移和非金属与非 金属原子之间的电荷迁移。

宝石中常见的非金属与金属原子之间的电荷迁移为 O2-→Fe3+。O2-→Fe3+之间的电荷迁移 对可见光光谱中紫色、蓝色光强烈吸收，导致宝石呈金黄色。金黄色绿柱石、金黄色蓝宝石 的颜色均由 O2-→Fe3+之间的电荷迁移引起。

(三) 能带间的电子跃迁呈色(能带理论) 能带理论是研究宝石材料的一种量子力学模式，是分子轨道理论的进一步发展。它较好

地解释了天然彩色钻石的呈色机理及其金刚光泽的产生原因。能带理论认为:固体中电子并 非束缚于某个原子上，而为整个晶体所共有，并在晶体内部三维空间的周期性势场中运动。 电子运动时的能量具一定的上下限值，这些电子运动所允许的能量区域就称之为能带。它与 晶体场理论和分子轨道理论的区别是:晶体场理论和分子轨道理论主要适用于局部离子和原 子团上的电子，电子是定域的，是局部态之间的跃迁;能带理论则与之相反，它认为电子是 不定域的，是非局部态之间的电子跃迁。能带又可分为:1导带(又称空带)，由未填充电子 的能级所形成的一种高能量带。2带隙(又称禁带)，价带最上部的面(又称为费米面)与导带 最下部面之间的距离，禁带的宽度随矿物键性的不同而不同;3价带(又称满带)，由已充满 电子的原子轨道能级所构成的低能量带，当自然光通过宝石时，宝石将吸收能量使电子从价 带跃迁至导带，所需的能量取决于带隙的宽度，即价带顶部与导带底部间的能量差，又称能



量间隔，一般用△Eg 表示。不同的宝石由于能量间隔不同而呈现不同的颜色。与晶体场理 论一样，电子从导带返回至价带的过程中，其吸收的能量仍以光的形式发射出来。例如，IIa 型钻石带隙的能量间隔(△Eg =5.4eV)大于可见光的能量，即电子从价带跃迁至导带时吸收 的能量为 5.4eV，故吸收主要发生在紫外光区，对可见光能量无任何吸收，故理论上，IIa 钻石为无色(见图1-4-16);由于Ib型钻石中含有微量的孤氮原子，氮原子外层电子(1s22s22p3) 比碳原子(1s22s22p2)多一个，额外的电子则在禁带中生成一个杂质能级(氮施主能级)，由此 缩小了带隙的能量间隔，电子从杂质能级跃迁至导带所吸收的能量为 2.2eV(564nm)，故该 类钻石显橙黄色(见图 1-4-17)。

(四) 晶格缺陷呈色 宝石晶体结构中的局部范围内，质点的排列偏离其格子状构造规律(质点在三维空间作

周期性的平移重复)的现象，称为晶格缺陷。其产生原因与宝石晶体内部质点的热振动、外 界的应力作用、高温高压、辐照、扩散、离子注入等有关。

例如，在上地幔的高温高压环境中结晶出的金刚石晶体，被寄主岩浆(金伯利岩岩浆或 钾镁煌斑岩岩浆)快速携带到近地表时，温压条件的迅速改变和晶体与围岩物质的相互碰撞， 则易导致侵位金刚石晶体的结构局部发生改变，并诱发晶格缺陷，使一部分原本无色的金刚 石的颜色发生改变，从而形成褐黄、棕黄色及粉红色金刚石。

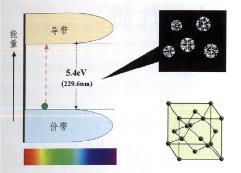
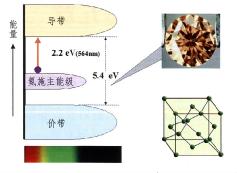
色心作为晶格缺陷的一种特例，泛指宝石中能选择性吸收可见光能量并产生颜色的晶格 缺陷。属典型的结构呈色类型。色心的种类十分复杂，但最常见的为电子心(F 心)、空穴心 (V 心)及杂质离子心。

1.电子心(F 心)

电子心(F 心)是由宝石晶体结构中阴离子空位引起的。就整个宝石晶体而言，当阴离 子缺位时，空位就成为一个带正电的电子陷阱，它能捕获电子。如果一个空位捕获一个电子， 并将其束缚于该空位，这种电子呈激发态，并选择性吸收了某种波长的能量而呈色。因此， 电子心是由一个阴离子空位和一个受此空位电场束缚的电子所组成的。例如，紫色萤石晶体 中的氟离子离开正常格位，而形成一个阴离子空位(缺少负电荷)，该结构位显示正电性，形 成一个带正电的电子陷阱。为了维持晶体的电中性，阴离子空位必须捕获一个负电子，由此 产生了颜色。

2.空穴心(V 心)

空穴心(V 心)是由晶体结构中阳离子缺位引起的。从静电作用考虑，缺少一个阳离子， 等于附近增加了一个负电荷，则附近一个阴离子必须成为“空穴”才能保持静电平衡。因此， 空穴心是由一个阳离子空位捕获一个“空穴”所组成的。例如，烟晶中以类质同象形式替代 Si4+的 A13+杂质，在晶格位中形成正电荷不足的位置(正电荷陷阱)，为了维持暂时的电中性，



Al3+离子周围必须有相应的正一价阳离子存在。当水晶受到辐照后，与最近邻的 O2-将失去 一个多余的电子，而残留下一个空穴，形成空穴心(V 心)。利用辐照源的带电粒子(加速电子、 质子)、中子或射线辐照宝石，通过带电粒子、中子或 Y 射线与宝石中离子、原子或电子的 相互作用，最终在宝石中形成电子—空穴心或离子缺陷心。如辐照处理钻石、蓝黄玉等，辐 照的本质是提供激活电子、格位离子或原子发生位移的能量，从而形成辐照损伤心。