

五种常见中低档绿色宝石致色机理研究

陈兆慧¹, 张海萍²

¹中国地质大学珠宝学院, 北京

²齐鲁工业大学, 山东 济南

收稿日期: 2022年7月20日; 录用日期: 2022年8月10日; 发布日期: 2022年8月17日

摘要

绿色宝石因其美丽的颜色深受人们喜爱, 但高品质的高档绿色宝石较为稀少, 而品质稍差的中低档绿色宝石产量较高, 种类繁多。近年来, 随着物质生活水平的提高, 人们对中低档宝石的关注逐渐增加, 但许多宝石因颜色不够好而使其价值受到了很大的影响。如果能对中低档宝石适当改色, 改善其品质, 便可以从中获得巨大的经济利益和显著的社会效益。而宝石改色的重要前提是要了解其呈色机理。本文选取蛋白石、葡萄石、萤石、磷灰石、碧玺五种常见中低档宝石的绿色品种作为研究对象, 通过紫外-可见光光谱和X射线荧光光谱, 探究其呈色机理。研究表明绿色宝石的致色离子主要是 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 V^{3+} 、 Ni^{2+} 和一些稀土元素, 本文研究的绿色宝石样品的呈色机理主要有三种, 1) 电子跃迁致色: 蛋白石为 Ni^{2+} 的电子跃迁致色; 碧玺为 Mn^{3+} 和 Fe^{2+} 的电子跃迁致色; 葡萄石为 Fe^{2+} 电子跃迁致色; 萤石为 Cu^{2+} 的电子跃迁致色。2) 电荷转移致色: 碧玺为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的电荷转移致色。3) 色心致色: 磷灰石为 F^- - V_r - F^- 的电子色心致色; 萤石为稀土元素引起的色心致色。此外, 宝石的颜色通常是由多种呈色机理共同决定的混合色。通过研究, 初步探讨了几种绿色宝石的呈色机理, 为绿色宝石的呈色机理提供了理论参考。

关键词

绿色宝石, X射线荧光光谱, 紫外-可见光光谱, 呈色机理

Study on Color Genesis of Five Common Middle and Low Grade Green Gemstones

Zhaohui Chen¹, Haiping Zhang²

¹College of Jewelry, China University of Geosciences, Beijing

²Qilu University of Technology, Jinan Shandong

Received: Jul. 20th, 2022; accepted: Aug. 10th, 2022; published: Aug. 17th, 2022

Abstract

Green gemstones are popular because of their beautiful color, but high-quality high-grade green gemstones are rare, while lower and middle-grade green gemstones of a slightly lower quality are produced in high quantity and are of various kinds. In recent years, with the improvement of the material living standard, people pay more and more attention to the middle and low-grade gems. However, the value of many gems is greatly affected because the color is not good enough. If we can properly change the color of middle and low-grade gems and improve their quality, we can obtain huge economic benefits and significant social benefits. The important premise of gem color change is to understand its color mechanism. In this paper, five green varieties of common middle and low-grade gemstones, opal, grape, fluorite, apatite and tourmaline, were selected as the research objects, and their color mechanism was explored through UV-visible light spectrum and X-ray fluorescence spectrum. Studies have shown that the main chromogenic ions of green gemstones are Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Ni^{2+} and some rare earth elements. There are three main chromogenic mechanisms of green gemstones studied in this paper: 1) Electron transition: Opal is Ni^{2+} electron transition chromophoresis; Tourmaline is the electron transition chromaticity of Mn^{3+} and Fe^{2+} ; The grape stone is colored by Fe^{2+} electron transition. The color formation of fluorite may be caused by Cu^{2+} electron transition. 2) Charge transfer color: Tourmaline is the charge transfer chromaticity of Fe^{2+} and Fe^{3+} . 3) Color-centric color: Apatite is $\text{F}^{-}\text{V}_\text{F}^{-}\text{F}^{-}$ electronic color center; Chromophores are caused by fluorite rare earth elements. In addition, the color of gemstones is usually a mixture of colors determined by a variety of color mechanisms. The color mechanism of several green gemstones is preliminarily discussed, which provides a theoretical reference for the color mechanism of green gemstones.

Keywords

Green Gems, X-Ray Fluorescence, UV-Vis Spectra, Color Genesis

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

绿色宝石种类繁多, 因其色彩艳丽, 晶莹剔透, 深受人们喜欢。高档绿色宝石因其品质上乘, 历史悠久, 稀少珍贵, 所以其宝石学特征与呈色机理成为国内外学者研究的热点[1]。前人结合矿物的宝石学特征和化学成分、谱学特征等, 利用紫外-可见分光光度计、光致发光光谱仪、激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪和 X 射线荧光光谱仪等大型仪器对于祖母绿和翡翠等绿色宝玉石的呈色机理进行了大量研究。

祖母绿为高档宝石, 其呈色机理前人研究的已经比较透彻, 早在 1999 年成都理工学院的梁婷等人就研究出祖母绿中的致色元素主要有 Cr^{3+} 、 V^{3+} 和 Fe^{3+} , Cr^{3+} 和 V^{3+} 的电子跃迁为绿色祖母绿的颜色成因[2]; 此外, 梁婷研究发现祖母绿颜色的色调和饱和度与元素含量有关, 通过研究云南祖母绿宝石中的 V^{3+} 和 Fe^{3+} 含量比较高所以呈现绿色、黄绿色[3]; 祖母绿因其产地不同, 微量元素(包括致色元素)的含量也会不同, 余晓艳、郑育宇、郭鸿舒应用激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪和 X 荧光光谱仪等仪器对祖母绿进行了测试, 主要对其中的微量元素种类和含量进行了分析, 并且对比分析了多个产地祖母绿的化学成分, 研究表明产地不同的祖母绿致色元素含量和其他微量元素会有差异, 利用这一点还可以用于区分同一产地的不同矿区的祖母绿[4]。

翡翠是玉石中较珍贵的宝石品种之一, 翡翠可出现各种颜色, 而不同颜色的翡翠颜色成因也不一样, 所以有学者研究了不同颜色翡翠的呈色机理。刘宏科等人通过分析紫外-可见分光光谱和 X 射线荧光光谱对绿色翡翠颜色成因进行了研究, 研究表明其呈色机理主要为 Cr^{3+} 电子跃迁, 而且随着翡翠中的 Cr^{3+} 的含量的升高, 翡翠的颜色也会加深[5]; 张焯萱研究发现翡翠中含有 Fe^{2+} 会呈现灰绿色色调, 其他一些金属离子如 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 也会对翡翠的颜色产生影响, 随着这些金属离子含量的增加, 翡翠的颜色会变灰[6]。

综上, 在已有的研究中对于高档绿色宝石的呈色机理研究较为透彻。但名贵宝石历来奇缺, 而品质稍差的中低档宝石产量较大, 品种繁多。近年来, 随着人们对其关注的增加, 有学者对其宝石学特征进行了研究, 但对中低档绿色宝石呈色机理的研究相对较少, 亟需深入剖析。所以本文以市场上常见的中低档宝石的绿色品种为研究对象, 通过紫外-可见光光谱和 X 射线荧光光谱, 初步探讨了几种绿色宝石的颜色成因, 旨在为绿色宝石的呈色机理提供理论参考。

2. 样品测试及实验

2.1. 常规宝石学测试

本文选取了蛋白石、萤石、葡萄石、磷灰石、碧玺五种宝石矿物的绿色样品, 样品的颜色均匀, 编号为(a)~(e) (图 1)。

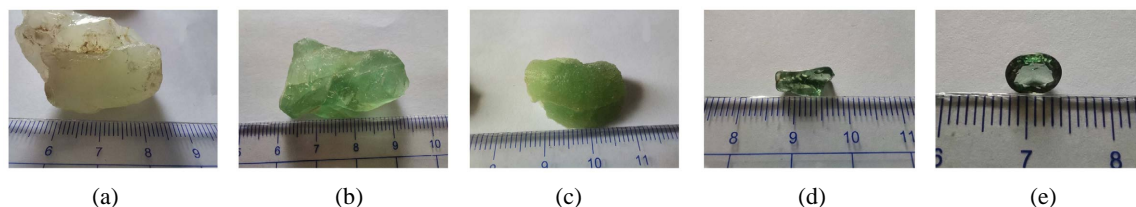


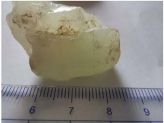

Figure 1. Green gem sample. (a) Opal sample; (b) fluorite sample; (c) grape stone sample; (d) apatite sample; (e) tourmaline sample

图 1. 绿色宝石样品。(a) 蛋白石样品; (b) 萤石样品; (c) 葡萄石样品; (d) 磷灰石样品; (e) 碧玺样品



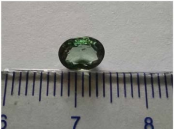
在齐鲁工业大学(山东省科学院)实验室对五块样品进行了常规宝石学测试: 使用型号为 M24933 的宝石显微镜观察其表面和内部特征; 使用型号为 FGR-003 的折射仪测量其折射率, 蛋白石、萤石、葡萄石、磷灰石样品都为宝石原石, 未经切割, 所以使用远视法测量其折射率, 测量结果精确到小数点后两位。碧玺样品为刻面型宝石, 使用远视法测量其折射率, 测量结果精确到小数点后三位; 使用紫外荧光灯测试宝石样品的荧光性。将所得宝石样品的基本宝石学特征列于表 1。

Table 1. Basic characteristics of five middle and low-grade green gem samples

表 1. 五种中低档绿色宝石样品的基本特征

| 名称 | 样品图片 | 尺寸/cm | 光泽 | 透明度 | 折射率 | 解理 | 荧光 | 其他特征 |
|-----|---|--------------------------------|------|-----|------|------|---------------------|--------|
| 蛋白石 |  | $4.01 \times 2.72 \times 3.50$ | 玻璃光泽 | 半透明 | 1.45 | 无解理 | 长波下发弱蓝白色荧光, 短波下无荧光。 | 呈不规则块状 |
| 萤石 |  | $3.31 \times 1.60 \times 1.42$ | 玻璃光泽 | 透明 | 1.43 | 解理中等 | 长波下发强蓝紫色荧光, 短波下无荧光。 | 呈块状 |

Continued

| | | | | | | | | |
|-----|---|--------------------------------|----------|-----|-----------------|------------|-----|---------------------|
| 葡萄石 |  | $2.01 \times 1.62 \times 0.82$ | 玻璃 光泽 | 半透明 | 1.63 | 解理 中等 | 无荧光 | 呈葡萄状 集合体 |
| 磷灰石 |  | $1.03 \times 0.44 \times 0.35$ | 玻璃 光泽 | 透明 | 1.63 | 未观察 到解理 | 无荧光 | 呈块状 |
| 碧玺 |  | $0.65 \times 0.48 \times 0.35$ | 玻璃 光泽 | 透明 | 1.622~1. 644 | 无解理 | 无荧光 | 刻面型, 可见刻面 棱重影 |

2.2. 紫外 - 可见光光谱测试

2.2.1. 紫外 - 可见光光谱基本原理

紫外 - 可见吸收光谱是在电磁辐射作用下, 由宝石中原子、离子、分子的价电子和分子轨道上的电子在电子能级间的跃迁而产生的一种分子吸收光谱。宝石晶体中致色离子的基态能级与激发态能级之间的能量差, 恰好等于穿过晶体的单色光能量时, 晶体便吸收该波长的单色光, 使位于基态的一个电子跃迁到激发态能级上, 结果在晶体的吸收光谱中产生一个吸收带, 便形成紫外 - 可见吸收光谱[7]。

用于宝石的测试方法可分为两类, 即直接透射法和反射法。直接透射法: 将宝石样品的光面直接置于样品台上, 获取天然宝石或某些人工处理宝石的紫外 - 可见吸收光谱。虽然此法属无损测试, 但从中获得有关宝石的相关信息十分有限。反射法: 利用紫外 - 可见分光光度计的反射附件(如镜反射和积分球装置), 进行测试[7]。

2.2.2. 样品准备及测试条件

本文的紫外 - 可见光光谱实验分两次进行, 分别在齐鲁工业大学(山东省科学院)实验室和山东大学晶体材料国家重点实验室完成。齐鲁工业大学(山东省科学院)实验室: 将蛋白石、葡萄石、萤石样品磨成粉末并压片, 然后采用仪器型号为 UV3600 的紫外 - 可见分光光度计对样品进行测试。仪器测试范围为 200~800 nm, 采样间隔 0.5 s; 山东大学晶体材料国家重点实验室: 采用仪器型号为 UV-2600 的紫外 - 可见分光光度计配合 2600 plus 积分球对刻面型碧玺样品和体积较小的磷灰石样品进行测试, 实验中铝膜离轴抛物面反射镜为标准反射镜, 检测模式选择反射法。

2.3. X 射线荧光光谱测试

2.3.1. X 射线荧光光谱基本原理

自然界中产出的宝石通常由一种元素或多种元素组成, 用 X 射线照射宝石时, 可激发出各种波长的荧光 X 射线。不同元素有不同波长的特征 X 射线, 而且各元素发出的特征 X 射线的强度与待测样品中元素含量有关, 所以可对样品中的化学成分定性和定量测试[7]。

2.3.2. 样品准备及测试条件

本文的 X 射线荧光光谱实验分两次进行, 分别在齐鲁工业大学(山东省科学院)实验室和山东大学晶体材料国家重点实验室完成。齐鲁工业大学(山东省科学院)实验室: 采用仪器型号为日本理学 ZSX Primus

II 的光谱仪对蛋白石、葡萄石、萤石样品进行测试。首先使用宝石切割机将样品切成块状, 在宝石刻磨机上将切割好的样品抛光, 平面大小为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 。仪器测试元素从 Be 到 U, 元素检测最少为 0.0001%。测试条件为: 电压 50 kV, 管电流 60 mA, 温度 36.5°C ; 山东大学晶体材料国家重点实验室: 采用仪器型号为江苏天瑞 EDX3000PLUS 的光谱仪对刻面型碧玺宝石样品和体积较小的磷灰石宝石样品进行测试。仪器测试元素从 16S 到 92U。测试条件为: 电压 40 KV, 管电流 353 mA。

2.4. 热处理实验

热处理实验在齐鲁工业大学(山东省科学院)实验室进行, 实验使用的仪器为上海实验电炉厂的 SK2-1-10H 型迴转式电阻炉。对磷灰石进行热处理: 加热到 650°C , 恒温一小时。

3. 实验结果

本文主要通过紫外 - 可见光光谱, 分析宝石的颜色成因, 通过 X 射线荧光光谱测试样品中可能致色的离子含量, 探究样品中致色元素与颜色的相关规律, 进一步讨论五种常见绿色宝石的呈色机理。

3.1. 紫外 - 可见光吸收光谱特征

实验所得的各个样品在 300~800 nm 内的紫外 - 可见光吸收光谱的峰位见图 2 和图 3。

根据测试结果(图 2 中 1(a)), 蛋白石主要在 600 nm~780 nm 有一吸收带, 主要吸收红色光和部分橙色光, 在绿色区基本无吸收。

由图 2 中 1(b)可知, 该萤石样品存在以 265 nm、422 nm、586 nm 为中心的吸收带, 即样品除了绿光区吸收较少, 其他区都有吸收。

由图 2 中 1(c)可知, 葡萄石在可见光区的吸收是以 428.5 nm 左右为中心的吸收带以及 544 nm~705 nm 的吸收带, 即样品在蓝紫色区和红橙色区有吸收, 而绿色和黄绿色区基本无吸收。

碧玺(1(e))和磷灰石(1(d))样品的紫外 - 可见光光谱实验结果如图 3 所示。

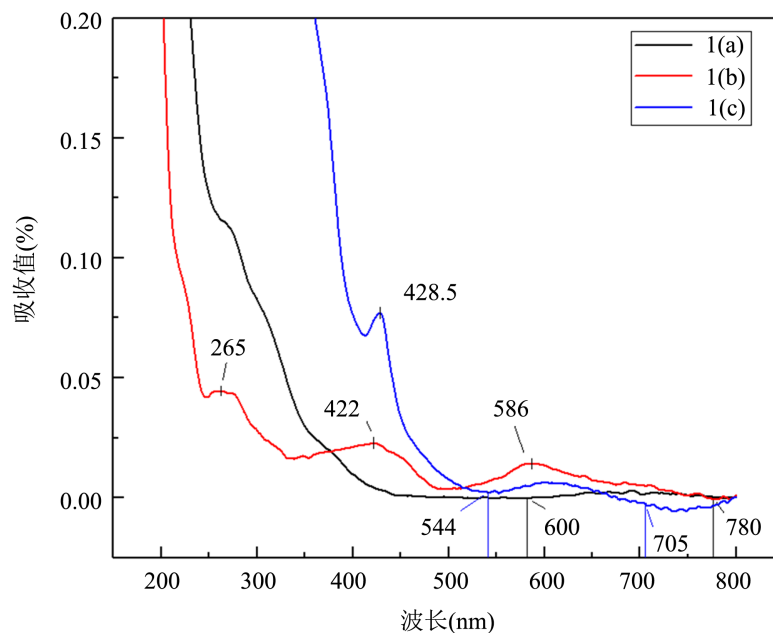


Figure 2. UV-vis absorption spectra of opal stone, grape stone and fluorite stone
图 2. 蛋白石、萤石和葡萄石紫外 - 可见光吸收光谱

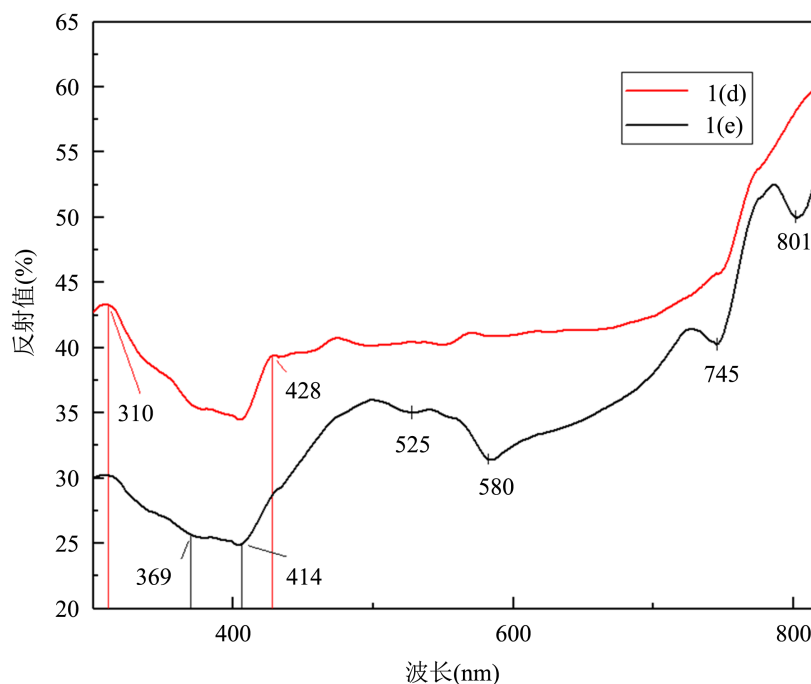


Figure 3. UV-vis absorption spectra of apatite and tourmaline
图 3. 磷灰石和碧玺的紫外 - 可见光吸收光谱

由图 3 中 1(d)可知, 该磷灰石样品主要在紫外区的 310 nm~428 nm 有一宽吸收带, 即主要在紫外区和紫光区有吸收, 在其他可见光区域吸收较少。

由图 3 中 1(e)可知, 该碧玺样品的吸收带主要在 369 nm~414 nm、以 580 nm 为中心的吸收带和以 745 nm 为中心的吸收带; 吸收峰为 525 nm、801 nm。

3.2. X 射线荧光光谱特征

通过 X 射线荧光光谱仪(XRF)对蛋白石、萤石、葡萄石样品进行了定性定量分析, 分析结果列于表 2, 由于仪器不能区分铁元素价态, 故以 Fe 表示样品全铁含量。碧玺和磷灰石由于样品较小而且不能破坏, 所以对其化学成分进行定性分析, 分析结果为样品中含有的主要元素(表 3)。

Table 2. Results of X-ray fluorescence spectrum analysis of opal stone, fluorite stone and grapestone stone samples (mass %)
表 2. 蛋白石、萤石、葡萄石样品的 X 射线荧光光谱分析结果(mass %)

| 样品编号/测试元素 | Si | Mg | Al | S | O | Cl | K | Ca | Na |
|-----------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| 1(a) | 42.400 | 0.339 | 0.018 | 0.009 | 56.900 | 0.059 | 0.037 | 0.022 | 0.099 |
| 1(b) | 0.0190 | 0.039 | 0.091 | 0.014 | - | 0.023 | 0.016 | 52.100 | 0.328 |
| 1(c) | 39.700 | 0.017 | 7.300 | 0.006 | 56.400 | 14.700 | - | 15.400 | - |
| | Na | Sr | Zn | Ni | Cu | Re | Fe | P | F |
| 1(a) | 0.0987 | - | 0.015 | 0.069 | - | - | - | - | - |
| 1(b) | 0.376 | 0.014 | - | - | 0.015 | 0.173 | - | - | 47.200 |
| 1(c) | - | 0.018 | - | - | - | - | 6.220 | 0.008 | - |

Table 3. Results of X-ray fluorescence spectrum analysis of apatite stone and tourmaline samples**表 3.** 磷灰石、碧玺样品的 X 射线荧光光谱分析结果

| 样品编号 | 元素名称 | | | | | | |
|------|------|----|----|----|----|----|----|
| 1(d) | Ca | Sr | Zn | Y | - | - | - |
| 1(e) | Fe | Mn | Ca | Zn | Sr | Ni | Ag |

蛋白石样品的主要化学成分为 SiO_2 , 根据结果(表 2), 该样品中主要有 Si 含量为 42.4%, O 为 56.9%, 除此之外还含有少量的有 Na、Mg、Al、S、Cl、K、Ca、Ni、Zn 等元素, 其中含有致色元素为 Ni。

萤石的主要化学成分为 CaF_2 , 根据分析的结果(表 2), 在萤石样品中主要有 F 含量为 47.0%, 含 Ca 为 52.1%。除此之外还含有少量的 Na、Mg、Si、Cu、Sr、Re 等元素, 其中 Cu 为致色元素。

葡萄石的主要化学成分为 $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 根据表 2, 葡萄石样品中主要含元素 Ca 为 15.40%, 含 Al 为 7.30%, 含 Si 为 14.70%, 含 O 为 56.40%, 而且还含有 6.22% 的致色元素 Fe, 此外该葡萄石中还含有 P、S、Sr 等。

磷灰石为含附加阴离子(F、Cl、OH)的钙磷酸盐, 而且自然界作为宝石产出的主要为氟磷灰石, 但是由于该仪器的限制, 并未检测 F、O、H 元素, 推测该样品为氟磷灰石。根据分析结果(表 3), 磷灰石样品中含有较多的 Ca, 此外还含有少量的 Zn、Sr、Y。碧玺样品中含有 Fe、Mn 两种致色元素, 此外还含有少量的 Ni、Ca、As、Sr、Zn。

4. 讨论

4.1. 绿色蛋白石样品颜色成因

利用紫外可见光吸收光谱, 可以对宝石的呈色机理进行分析。赵海平等人[8]研究了坦桑尼亚绿色蛋白石的颜色成因, 研究表明绿色蛋白石是 Ni 致色, 在紫外可见光谱中的 400、660、740 nm 附近的吸收峰与绿玉髓的吸收光谱基本一致; 钟倩等人[9]针对主要成分为蛋白石的巴西绿欧泊, 利用 EPMA 和紫外-可见吸收光谱测试方法, 探讨了其呈色机理。研究表明, 其颜色成因可分为两种, 一是离子内部电子跃迁, Fe^{3+} 的 d-d 电子跃迁和 Cr^{3+} 的 d-d 电子跃迁。二是离子间电荷转移, O^{2-} 和 Fe^{3+} 之间的电荷转移产生颜色。但是宝石的颜色不一定是由一种呈色机理导致的, 而往往是多种呈色机理共同作用的结果。例如, 绿色蛋白石中如果含有 Fe 元素, 则 O^{2-} 和 Fe^{3+} 之间的电荷转移和 Fe^{3+} 的 d-d 电子跃迁将共同决定蛋白石的颜色[9]。

根据该样品紫外吸收光谱并结合前人研究(表 4), 本次实验中蛋白石样品中在 600 nm~780 nm 的吸收带是 Ni^{2+} 的电子跃迁产生的, X 射线荧光光谱分析(XRF)结果(表 1), 显示该样品中含有 Ni 元素, 进一步验证了该蛋白石样品的呈色机理为 Ni^{2+} 的电子跃迁。

Table 4. Peak position and color genesis of UV-vis absorption spectrum of green opal stone**表 4.** 绿色蛋白石的紫外-可见光吸收光谱峰位及颜色成因

| 颜色成因类型 | 吸收带和吸收峰位置 | 来源 |
|--|---|-----|
| O^{2-} 和 Fe^{3+} 之间的电荷转移 | 吸收峰: 335 nm | [9] |
| Cr^{3+} 的电子跃迁和 O^{2-} 和 Fe^{3+} 之间的电荷转移共同作用 | 吸收带: 蓝紫区, 即 380 nm 到 430 nm 左右 吸收峰: 373 nm、450 nm | [9] |
| Fe^{3+} 的 d-d 电子跃迁 | 吸收带: 630 nm 为中心, 受 O^{2-} 和 Fe^{3+} 之间的电荷转移的影响, 会向长波方向移动 | [9] |
| Cr^{3+} 的 d-d 电子跃迁 | 吸收峰: 420 nm、683 nm | [9] |
| Ni^{2+} 的电子跃迁 | 吸收峰: 400 nm、660 nm 和 740 nm | [8] |

4.2. 绿色萤石样品颜色成因

萤石的致色成因主要可以分为三类：一是色心致色，这个致色成因也是萤石中最为常见的原因。主要是 Na^+ 、 K^+ 和 REE^{3+} 等不同价态的离子替代 Ca^{2+} 而形成的空穴色心[10] [11]，其中绿色萤石可能是 Sm^{2+} 和 Na^+ 取代 Ca^{2+} 形成的色心致色[10] [11] [12] [13] 或者是稀土元素 Y^{3+} 、 Ce^{3+} 形成的色心[11]，而且萤石中的稀土元素含量是引起萤石颜色变化的重要因素[11]；除此之外辐照和外加压力造成的晶格缺陷或损伤，也会形成色心，使萤石呈色[14]。二是有机质致色。颜色较深的萤石其颜色成因是样品内部含有有机物的包裹体，但是这种呈色机理一般只出现黑色萤石中，绿色萤石一般没有这种成因[10] [11]。三是胶体钙致色。研究表明通过辐照、加热等方式会使钙离子以胶粒的形式存在萤石的晶体结构中，从而使其呈色，但是一般该致色成因会使萤石变为紫色，在萤石中会有特征的 560 nm~580 nm 的吸收带[10] [11]。

X 射线荧光光谱分析(XRF)结果(表 1)，显示该样品中含有致色元素 Cu，根据文献，有关于铜离子致色的宝石，如绿松石中 Cu^{2+} 的吸收带是 432 nm 和 460 nm；透视石中 Cu^{2+} 的吸收带在 540 nm~580 nm [7]，这与萤石的样品中 422 nm 和 586 nm 的吸收带相近，所以推测该萤石样品的呈色机理推测为 Cu^{2+} 的电子跃迁致色，此外因萤石中微量元素非常复杂，绿色萤石的颜色成因一般与 Y、Ce、Sm 等稀土元素有关，其样品中 422 nm 的吸收与 Sm^{2+} 离子有关而产生的色心而引起的吸收也相似(表 5)，但是因使用 XRF 仪器精度不够，未能检测出 Sm、Y、Ce 等元素，所以其致色成因也可能为含稀土元素而引起的色心致色，对此仍需要进一步研究。

Table 5. Peak position and color genesis of UV-vis absorption spectrum of green fluorite stone

表 5. 绿色萤石的紫外 - 可见光吸收光谱峰位及颜色成因

| 颜色成因类型 | 吸收带和吸收峰位置 | 来源 |
|---|--|-----------|
| 与 Na^+ 有关的色心 | 吸收峰: 570 nm、305 nm | [11] [15] |
| 与 Sm^{2+} 离子有关而产生的色心 | 吸收峰: 425 nm、440 nm、450 nm、600 nm、611 nm、694 nm | [15] |
| Ce^{3+} 的 4f \rightarrow 5d 电子跃迁 | 吸收带: 306 nm | [13] |
| Cu^{2+} 的电子跃迁 | 吸收带: 422 nm、586 nm | 本文 |

4.3. 绿色葡萄石样品颜色成因

据前人研究，葡萄石的颜色成因主要有三种，一是过渡金属离子内部的电子跃迁，主要是由于葡萄石的晶体结构中硅氧骨干外的阳离子发生类质同像取代，如由 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 替代葡萄石晶体结构中的 Al^{3+} ，因为这些致色元素的原子半径都比 Al 原子的半径大，所以在替代 Al^{3+} 后会造成葡萄石晶体结构中的八面体畸形，当有光照射的时候，会发生离子内部的电子跃迁，进而产生颜色[16]；二是离子间电荷转移，如 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的电荷转移会使葡萄石产生颜色[17] [18]；三是色心致色，硅氧骨干外的异价阳离子发生类质同像取代时，如当 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 等代替 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 时，会形成空穴色心，进而产生颜色[17]。

除此之外，Fe 离子的吸收大部分在 400~600 nm 左右[17]，而且在葡萄石中，当 Fe^{3+} 替代其晶体结构中 Al^{3+} ，与 OH^- 和 O^{2-} 形成八面体时，吸收峰会向蓝光的方向偏移，使宝石颜色呈现与蓝色相对的颜色，即黄色和橙色；当 Fe^{2+} 替代葡萄石晶体结构中 Al^{3+} ，与 OH^- 和 O^{2-} 形成八面体时，吸收峰向红光的方向偏移，使宝石颜色呈现与红光相对的颜色，即绿色和蓝色[16]。

根据紫外吸收光谱并前人研究(表 6)，在本次实验中的葡萄石样品在 544 nm~705 nm 的吸收带是 Fe^{2+} 的电子跃迁产生的，X 射线荧光光谱分析(XRF)结果(表 1)，显示该样品中含有 Fe 元素，进一步验证了该葡萄石的颜色成因为晶体结构中的替代 Al^{3+} 的 Fe^{2+} 的电子跃迁。

Table 6. Peak position and color genesis of UV-vis absorption spectrum of green grape stone
表 6. 绿色葡萄石的紫外 - 可见光吸收光谱峰位及颜色成因

| 颜色成因类型 | 吸收带和吸收峰位置 | 来源 |
|---|--------------------|------|
| $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}-\text{O}^{3-}$ 的电荷转移 | 吸收峰: 260 nm | [14] |
| $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的电荷转移 | 吸收峰: 600 nm 附近 | [14] |
| $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的电荷转移 | 吸收峰: 375 nm、400 nm | [14] |

4.4. 绿色磷灰石样品颜色成因

在磷灰石的颜色成因与色心有关, 一般是由于 F^- 空位被电子占据而形成的电子色心。绿色磷灰石的颜色与晶格在的电子心 V_{F}^- (A 心) 和 $2\text{V}_{\text{F}}^{2-}$ (B 心) 有关。A 心为简单色心, 根据与电子色心连接的相邻离子的不同, 可分为 $\text{F}^- - \text{V}_{\text{F}}^- - \text{F}^-$ 和 $\text{O}^{2-} - \text{V}_{\text{F}}^- - \text{F}^-$ 两种; B 心是聚合色心, 根据连接离子不同, 可分为 $\text{F}^- - 2\text{V}_{\text{F}}^{2-} - \text{F}^-$ 和 $\text{O}^{2-} - 2\text{V}_{\text{F}}^{2-} - \text{F}^-$ 两种。因需要保持色心稳定性, 总的趋势是由简单的色心向复杂的色心转变[18]。

该样品的颜色成因结合前人研究(表 7), 推测为晶体结构中 F^- 缺位形成空穴, 然后捕获一个电子后与相邻的两个 F^- 连接形成的电子色心。而据前人研究, 该色心不稳定, 对其热处理后会向聚集色心转变, 吸收带会向长波方向移动而使磷灰石颜色变蓝[19] [20]。

Table 7. Peak position and color genesis of UV-vis absorption spectrum of green apatite stone
表 7. 绿色磷灰石的紫外 - 可见光吸收光谱峰位及颜色成因

| 颜色成因类型 | 吸收带和吸收峰位置 | 来源 |
|---|---------------------------|------|
| 色心: $\text{F}^- - \text{V}_{\text{F}}^- - \text{F}^-$ | 吸收带: 430 nm 左右 | [19] |
| 色心: $\text{O}^{2-} - \text{V}_{\text{F}}^- - \text{F}^-$ | 吸收带: 470 nm、385 nm 左右 | [19] |
| 色心: $\text{F}^- - 2\text{V}_{\text{F}}^{2-} - \text{F}^-$ | 吸收带: 570 nm~580 nm、340 nm | [19] |
| 色心: $\text{O}^{2-} - 2\text{V}_{\text{F}}^{2-} - \text{O}^{2-}$ | 吸收带: 625 nm、340 nm | [19] |

为验证推测, 对磷灰石的样品进行了热处理, 得到的样品如图 4 和图 5 所示, 可以佐证该绿色磷灰石的样品的呈色机理为电子色心致色。



Figure 4. Apatite stone sample
图 4. 磷灰石图片



Figure 5. Apatite stone sample after heat treatment
图 5. 热处理后的磷灰石样品

4.5. 绿色碧玺样品颜色成因

绿色碧玺的致色成因主要可以分为两类：一是离子内部电子跃迁，部分碧玺颜色呈现绿色主要是因为 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Cr^{3+} 等离子的电子跃迁产生的[21]。二是离子间电荷转移。部分碧玺颜色呈现绿色可能是因为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的电荷转移产生的；部分碧玺颜色呈现绿色可能是因为 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 之间的电荷转移[22]；也有部分碧玺颜色呈现绿色可能是因为 O^{2-} 和金属离子之间的的电荷转移导致[22]。

有关 Fe 元素的吸收带和吸收峰，在 720 nm 处的吸收带有学者认为是因为 Fe^{2+} 的电荷转移，而且如果有 Fe^{3+} 的存在会使吸收带向长波方向移动，如 760 nm 的吸收带主要因为 Fe^{3+} 的存在[23]，但是也有学者认为 720 nm 处的吸收带是因为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的电荷转移才出现的[24]。

根据紫外吸收光谱并结合前人研究(表 8)推断出本次实验中样品在 525 nm 的吸收峰、369 nm~414 nm 的吸收带和 580 nm 的窄吸收带主要是因为 Mn^{3+} 电子跃迁；以 745 nm 为中心的吸收带可能是因为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的电荷转移；801 nm 的吸收峰是因为 Fe^{2+} 的电子跃迁。X 射线荧光光谱分析(XRF)结果(表 3)，显示该样品中含有 Fe 元素和 Mn 元素，所以进一步验证碧玺的颜色是 Mn^{3+} 和 Fe^{2+} 的电子跃迁和 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的电荷转移共同决定产生。

Table 8. Peak position and color genesis of UV-vis absorption spectrum of green tourmaline

表 8. 绿色碧玺的紫外 - 可见光吸收光谱峰位及颜色成因

| 颜色成因类型 | 吸收带和吸收峰位置 | 来源 |
|-----------------------------|--|-----------|
| Mn^{3+} 的 d-d 电子跃迁 | 吸收峰: 580 nm、490 nm 吸收带: 395 nm、450 nm 和以 520 nm 为中心的从 510 nm~530 nm | [26] [27] |
| Mn^{2+} 的 d-d 电子跃迁 | 吸收带: 550 nm~559 nm 吸收峰: 602 nm | [27] |
| Fe^{2+} 的电子跃迁 | 吸收带: 665 nm、850 nm 和红光、红外边界区和 670 nm 处 | [25] [27] |
| Cr^{3+} 的 d-d 电子跃迁 | 吸收峰: 650 nm 附近 | [27] |

5. 结论

紫外可见光光谱测试显示蛋白石样品的吸收波长主要是在 600 nm~780 nm 附近的吸收；萤石样品的吸收波长主要是在 265 nm、422 nm、586 nm 附近的吸收；葡萄石样品的吸收主要是以 428.5 nm 左右为中心的吸收带以及 544 nm~705 nm 的吸收带；碧玺样品的吸收波长主要在 369 nm~414 nm、580 nm、745 nm 附近的吸收带，525 nm、801 nm 的吸收峰；磷灰石样品主要吸收波长在紫外区的 308 nm~420 nm 附近。

X 射线荧光光谱仪结果显示，蛋白石样品中含有少量 Ni 元素；萤石中含有致色元素 Cu；葡萄石中含有致色元素 Fe；碧玺样品中含有致色元素 Mn、Fe。

根据测试结果并结合前人研究，研究的五种常见绿色中低档宝石样品的呈色机理主要有三种，现总结如下：

- 1) 电子跃迁致色：绿色蛋白石样品为 Ni^{2+} 的电子跃迁致色；绿碧玺样品为 Mn^{3+} 和 Fe^{2+} 的电子跃迁致色；绿色葡萄石样品为 Fe^{2+} 的电子跃迁致色；绿色萤石样品为 Cu^{2+} 的电子跃迁致色。
- 2) 电荷转移致色：绿色碧玺样品为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的电荷转移致色。
- 3) 色心致色：绿色磷灰石样品为 F^- - V_{F}^- - F^- 的电子色心致色；萤石含有的微量元素非常复杂，但实验中使用的 XRF 精度不够，所以绿色萤石样品颜色成因也可能为稀土元素导致的色心致色。

但是大部分宝石的颜色不是单一呈色机理形成的, 而是多个呈色机理共同作用的结果, 而且同一种类颜色相似的宝石呈色机理可能也不同。

参考文献

- [1] 杨洪英, 王建国, 赵玉山, 于志凯, 朱恩静. 宝石的致色与改色[J]. 沈阳黄金学院学报, 1996(3): 201-205.
- [2] 梁婷. 云南与哥伦比亚祖母绿宝石学特征对比研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工学院, 1999.
- [3] 梁婷. 云南祖母绿的呈色机理初探[J]. 宝石和宝石学杂志, 2001, 3(4): 21-24.
- [4] 郭鸿舒, 余晓艳, 郑育宇. 祖母绿的致色元素和微量元素特征对产地的指示意义[C]//国家珠宝玉石质量监督检验中心(National Gemstone Testing Center)、中国珠宝玉石首饰行业协会. 中国国际珠宝首饰学术交流会论文集(2019). 北京: 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心, 2019: 147-150.
- [5] 刘宏科, 陈佩仪, 库育苗. 翡翠的光谱特征及致色机理[J]. 广东化工. 2013, 40(16): 27-28.
- [6] 张焯萱. 翡翠颜色变化与致色离子种类及含量关系[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学, 2008.
- [7] 王长秋. 珠宝玉石学[M]. 北京: 地质出版社, 2017: 241-248.
- [8] 赵海平, 张雪梅, 何雪梅. 坦桑尼亚绿色蛋白石[J]. 宝石和宝石学杂志, 2014, 16(4): 14-21.
- [9] 钟倩, 元利剑, 邵慧娟, 周彦. 巴西绿欧泊的宝石学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2013, 15(4): 29-36+91.
- [10] 郑惠, 李葆华, 罗英, 祝秀. 萤石颜色研究现状[J]. 河南科技, 2015(12): 105-107.
- [11] 韩婷, 贾哲, 张慧, 刘欢, 高岩, 张颖, 等. 基于萤石呈色机制探讨《中国药典》对紫石英的色泽规定[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(23): 4469-4473.
- [12] 曾湘怡. 浙江武义萤石的宝石矿物学特征研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019.
- [13] 袁野. ICP-MS 法初步分析影响萤石颜色的因素[J]. 地球科学进展, 2012(s1): 517.
- [14] 刘铁庚, 赵云龙, 李新安. 辐射损伤与萤石颜色的初步研究[J]. 矿物学报, 1983(4): 300-303+326.
- [15] 王永文, 朱自尊. 遂昌、丽水萤石的光学吸收谱研究[J]. 矿物学报, 1990(2): 140-146.
- [16] 阮青锋, 邱志惠, 宋林, 刘俊伯, 童静芳, 李夏云. 川南滇北玄武岩晶洞中葡萄石的矿物学特征及颜色成因[J]. 桂林理工大学学报, 2017, 37(4): 553-560.
- [17] 宋林. 川南滇北玄武岩晶洞中葡萄石的矿物学研究[D]: [硕士学位论文]. 桂林: 桂林理工大学, 2016.
- [18] 何静瑶, 黄艺琼, 罗洁, 岳素伟, 黄惠臻. 黄绿色葡萄石的热处理研究[J]. 超硬材料工程, 2019, 31(5): 63-68.
- [19] 闵茂中. 方解石和磷灰石的辐射致色[J]. 国外铀金地质, 1990(1): 11-14.
- [20] 吕芳琳, 张金秋, 沈锡田. 黄绿色磷灰石热处理改色工艺探究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2020, 22(2): 29-37.
- [21] 洪汉烈, 李晶, 杜登文, 钟增球, 殷科, 王朝文. 彩色电气石致色离子的化学状态研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2011, 13(2): 6-12.
- [22] Fonseca-Zang, W., Zang, J.W. and Hofmeister, W. (2008) The Ti-Influence on the Tourmaline Color. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **19**, 1186-1192. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000600020>
- [23] 刘俊涛, 贾秀阁, 刘灵钰. 新疆阿勒泰地区碧玺宝石学特征[J]. 现代矿业, 2019(6): 68-71.
- [24] 李明. 彩色电气石颜色成因机制研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 中国地质大学, 2019.
- [25] 王元龙, 康旭, 王淑珍, 廖有伟. 新疆阿尔泰彩色电气石的颜色成因研究[J]. 矿产与地质, 1996, 2(3): 29-35.
- [26] 钟锐. 阿富汗努尔斯坦地区蓝绿色电气石的宝石矿物学特征研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- [27] 王进军, 陶晓风, 王武军. 新疆绿色电气石颜色成因研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(4): 319-323.