

宝玉石的奥秘

——鉴别、选购与维护

彭明生 等 编著

中南工业大学出版社

宝玉石的奥秘

——鉴别、选购与维护

彭明生 等 编著

中南工业大学出版社

内容提要

本书是作者在宝玉石教学和科研上辛勤耕耘了二十多载贴身经验与宝贵成果一部分,厚积薄发遂成此书。其内容包括各类名贵宝石和玉石的成分、结构、鉴定、选购、维护、典故、产地等方面知识,并运用量子矿物学中的基础理论,对宝玉石最赋魅力的颜色做了深入浅出的剖析,使你略到五彩缤纷的宝玉石世界的无穷奥秘,倍增你的审美眼力和艺术情操。

〔湘〕新登字 010 号

宝玉石的奥秘

彭明生等编著

责任编辑:文 刀

中南工业大学出版社出版发行
湖南中兴高科技贸易公司照排中心排版
核工业中南230研究所印刷厂印装
新华书店总店北京发行所经销

开本: 787×1092 1/32 印张: 5 字数: 115千字 插页:

1994年9月第1版

1994年9月第1次印刷

印数: 0001—5000

ISBN 7-81020-685-0/p·028

定价: 4.80元

本书如有印装质量问题,请直接与生产厂家联系解决

前 言

将量子理论引进到矿物学中改造旧的描述性矿物学体系，逐步建立以量子理论为基础的新体系是化学家、矿物学家及地质学家共同感兴趣的问题。1980年作者正式发表了“量子矿物学”的文章，提出了量子矿物学研究的理论基础、研究方法、研究内容及其意义。继而在1986年成立了我国第一个量子矿物研究室，这一个研究室在研究宝石方面也取得了许多可喜的成绩。完成了海蓝宝石、蓝宝石、黄玉等宝石的改色工作，目前正在对金刚石、红宝石和翡翠等宝玉石进行优化处理。同时为社会培养了一批具有量子矿物学基础理论的宝石学研究生。1988年国际传记中心(IBC)授予本书作者“国际学术领头人”(International Leader in Achievement)证书。

本书根据量子矿物学研究的基础理论，简述了宝玉石颜色的本质，解译了宝石各种色彩变化多端之谜。这不仅为宝石优化处理和维护提供了理论基础，而且也在宝玉石的经济评价和选购方面提供了依据。本书前四章是作者十多年宝石教学和研究过程中的部分内容，第五章宝石矿床由姚德贤副教授编写。参加本书工作的还有李湘祁、付晓明、王后裕、张恩、万红、彭建平等，李勋贵同志参加了本书的校对工作，在此一并感谢。

作者

1994年5月于中山大学

AAX 51/05

目 录

第1章 宝玉石颜色的本质	(1)
1.1 与宝玉石矿物中物质成份有关的颜色	(2)
1.2 与宝石矿物结构有关的颜色——结构成色	(15)
1.3 与物理光学效应有关的颜色	(29)
第2章 宝石	(32)
2.1 金刚石	(32)
2.2 刚玉 (红宝石、蓝宝石)	(47)
2.3 金绿宝石	(56)
2.4 尖晶石	(62)
2.5 石英族宝石 (水晶、欧泊)	(67)
2.6 橄榄石	(76)
2.7 石榴石 (紫鸦乌)	(79)
2.8 黄玉	(84)
2.9 绿柱石族 (祖母绿, 海兰宝石)	(87)
2.10 碧玺 (电气石)	(93)
第3章 有机宝石——珍珠	(98)
3.1 珍珠的分类	(98)
3.2 珍珠的成分	(99)
3.3 珍珠的成分与结构	(100)
3.4 珍珠的经济评价	(101)
3.5 珍珠的鉴别	(102)
3.6 珍珠的维护	(103)

第4章 玉石	(104)
4.1 玉石的认识史及其定义	(104)
4.2 玉石的工艺性质及分类	(106)
4.3 硬玉	(110)
4.4 软玉	(123)
第5章 矿床地质	(131)
5.1 中国宝玉石矿床的分布	(131)
5.2 中国宝石矿床类型	(132)
后 记	(155)

第 1 章

宝玉石颜色的本质

自古以来,宝玉石与人类文化生活密切相关。它具有华丽、珍奇、艳美、稀有、耐久和便于携带的特点,使佩戴者更加荣华富贵。

宝玉石的颜色是消费者最直观的感觉,它不仅是经济评价的重要依据,而且是宝石改色,各种彩色宝石合成的重要依据,例如钻石的颜色是评价钻石质量的四个标准(4c)即颜色(Color)、重量(carat Weight)、净度(clarity)和加工(cut)的第一个标准。国际上规定凡是颜色不在钻石色级表内的均不称为宝石级钻石。由于天然钻石中常含有氮元素致使无色的钻石呈黄色。作为宝石级的钻石仅限于无色,接近无色、微黄色、浅淡黄色、浅黄色五种,而粉红色、蓝色、绿色只作为珍品收藏,其它颜色的只能作工业用钻石。红宝石除鸡血红色透明者价值高之外,其它红色色调者价值下降甚至与蓝宝石的价值相当。因此,研究宝石颜色的本质具有相当大的意义。

K. Nassau 在他 1983 年所著的颜色物理和颜色化学一书中提出了 15 种呈色机制和 5 种呈色基本理论,可是对宝石矿物的呈色我们认为是 12 种呈色机制和四大基本理论,即晶体场理论(配位场理论)、分子轨道理论、能带理论和物理光学理论

(见表 1.1)。

表 1.1 宝石与矿物致色的原因

矿物名称	色 因	理 论
1. 孔雀石、铁铝榴石	过渡金属化合物	} 晶体场理论
2. 祖母绿、黄水晶碧玉	过渡金属杂质	
3. 紫晶、Maxixe 绿柱石	色心	
4. 蓝色宝石、黄铁矿	电荷转移	} 分子轨道理论
5. 琥珀、珊瑚、沥青	有机染色	
6. Cu, Ag, Fe	良导体	} 能带理论
7. 方铅矿、淡红银矿	半导体	
8. 蓝色黄色金刚石	含添加剂半导体	
9. 金刚石中的“火”，红柱石	扩 散	} 物理光学
10. 月光石、星眼石	散 射	
11. 晕彩状黄铜矿	干 涉	
12. 蛋白石、彩虹色谱	衍 射	

根据宝玉石矿物呈色的机制及其所涉及的理论，将之概括为与物质成份有关的颜色（涉及了晶体场理论，分子轨道理论，能带理论）、与矿物结构有关的颜色（与色心有关）及与物理光学效应有关的颜色三大类。

1.1 与宝玉石矿物中物质成分有关的颜色

1.1.1 晶体场理论及其应用

目前，晶体场理论在矿物学研究中得到最为广泛的应用，在此作简要介绍。

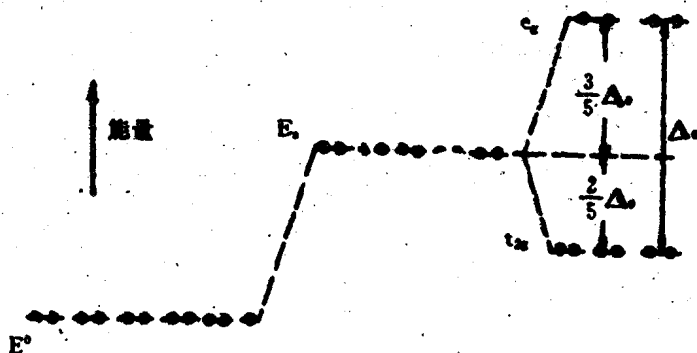
1) 晶体场理论概述

晶体场理论主要应用于第一过渡系元素。

(1). 第一过渡系元素的电子构型的一般形式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10-N} 4s^{1-2}$

d 电子层包含 5 个轨道 (d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2})，它们的轨道对称性比 s、p 轨道低。一个过渡元素的自由离子，五个轨道具有相同的能量，电子占据任一轨道的概率相同，但该离子（中心阳离子）一旦进入晶格中，因其电子轨道和周围配位的阴离子（配位基）的对称不协调，这时中心阳离子的 d 轨道在配位基的静电作用下分裂为能量不等的几组轨道。

(2) 一个过渡元素离子在八面体场中的能级分裂：



自由离子 在球形场中的离子 在八面体场中的离子

图 1.1 d^{10} 组态中电子能量受球对称和八面体对称静电场影响的能级图

d 电子的单电子轨道在八面体场中分裂的情况“假想实验”
如图 1.1

(3) 晶体场稳定能 CFSE (Crystal Field Stabilization Ener-

gy)

当一个过渡元素的离子从自由离子状态进入到八面体配位位置时，它的总静电能将改变。

$$= \left[-\frac{2}{5}\Delta_o \cdot N_{(t_{2g})} + \frac{3}{5}\Delta_o \cdot N_{(e_g)} \right]$$

$N_{(t_{2g})}$ 和 $N_{(e_g)}$ 分别为 t_{2g} 和 e_g 轨道上的电子数。

Δ_o 代表 t_{2g} 和 e_g 两组轨道能量差

这一能量负值称为晶体场稳定能，这代表被配位的离子与自由离子相比在能量上的降低，也就是代表晶体场所给予离子的一种稳定作用。在八面体中 $CFSE = \frac{2}{5}\Delta_o \cdot N_{(t_{2g})} - \frac{3}{5}\Delta_o N_{(e_g)}$ CFSE 的大小决定两个因素，离子本身的构型和晶体场分裂参数的大小。

(4) 高自旋（弱场条件）和低自旋（强场条件）

在八面体场中，d 轨道分裂成能量差为 Δ_o 的 t_{2g} 和 e_g 两组轨道，为了尽可能使体系的能量最低， Δ_o 的影响要求电子尽先充填能量较低的 t_{2g} 轨道，但因两个电子处在同一轨道上时，库伦斥力增大，因此要迫使电子中同一轨道上自旋成对，就要一定的能量来克服这部分增加的库伦斥力，此能量称为电子成对能，用 p 表示。根据洪特规则，在等量“轨道”上电子的分布又要尽可能占据不同的“轨道”。

d 电子层包含 5 个轨道，可接受 10 个电子，将电子一个一个地加入，其中第一、二、三个电子必然占据低能的轨道 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 、当第四个电子填入时，有两种情况见图 1.2。

①进入已有电子的轨道 t_{2g} 与其成对，形成 $(t_{2g})^4$ 结构，则 $\Delta_o > p$ ，强场条件，低自旋。

②也可以进入 e_g 的一个空轨道形成 $(t_{2g})^3 (e_g)^1$ 结构，则

$\Delta_o < p$, 弱场条件, 高自旋。

高自旋的未成对电子比低自旋的未成对电子多

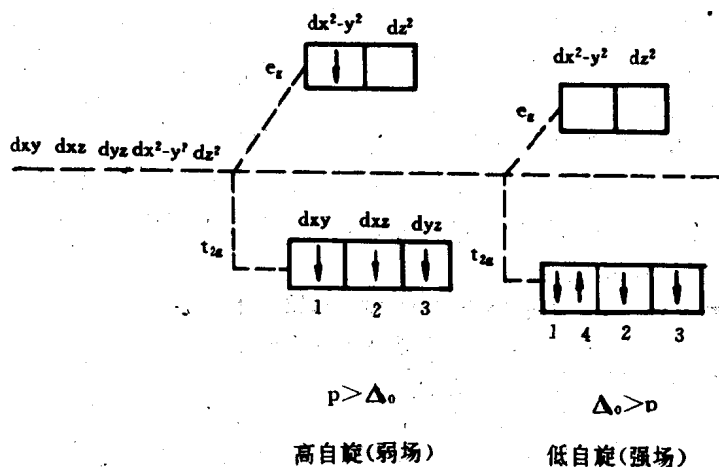


图 1-1-1 八面体中 d 电子的排布

对于第一过渡元素系而言, 阴—阳离子之比 ≥ 2 的硫化物中一般是低自旋, 而在氧化物和硅酸盐中为高自旋。

(5) 八面体位置优先能 OSPE

八面体场中的稳定能总比四面体场中稳定能大, 这一能量差将是使离子优先进入八面体配位位置。

其四面体晶体场分裂参数 Δ_t 均小于八面体晶体场分裂参数 Δ_o , 根据简单的静电学原理和群论, 可以证明, 当阳离子, 配位体和金属—配位体间距离在两种配位情况下都相同时, 其

$$\Delta_t = -\frac{4}{9}\Delta_o.$$

在立方体配位中的晶体场分裂参数 $\Delta_c = -\frac{8}{9}\Delta_o$ 。

例如，处于八面体配位中的第一过渡系元素， d^1 、 d^2 、 d^3 电子构型的离子 (Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+}) 只有一种电子构型，它占据 t_{2g} 组中不同的轨道，其自旋方向平行； d^4 (Cr^{2+} 、 Mn^{3+})； d^5 (Mn^{2+} 、 Fe^{3+})； d^6 (Fe^{2+} 、 Co^{3+}) 及 d^7 (Co^{2+} 、 Ni^{3+}) 的电子构型便有所选择。例如 d^4 构型的 Mn^{3+} 离子可能具高自旋态，有三个 d 电子单个地占据每一个 t_{2g} 轨道，而第四个电子则进入 e_g 轨道，即 $t_{2g}^3 e_g^1$ ；或第四个电子仍进入 t_{2g} 轨道，则具低自旋态 $t_{2g}^4 e_g^0$ 。在八面体场中过渡金属离子的电子构型和晶体场稳定能 (CFSE) 见表 1.2。

表 1.2 八面体配位中的过渡金属离子的
电子构型和晶体场稳定能

3d 电子 数	离 子	高自旋状态				低自旋状态			
		电子构型		未配 对电 子	CFSE	电子构型		未配 对电 子	CFSE
		t_{2g}	e_g			t_{2g}	e_g		
0	Ca^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+}			0	0			0	0
1	Ti^{3+}	$\uparrow$		1	$\frac{2}{5}\Delta_0$	$\uparrow$		1	$\frac{2}{5}\Delta_0$
2	Ti^{2+} , V^{3+}	$\uparrow\uparrow$		2	$\frac{4}{5}\Delta_0$	$\uparrow\uparrow$		2	$\frac{4}{5}\Delta_0$
3	V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+}	$\uparrow\uparrow\uparrow$		3	$\frac{6}{5}\Delta_0$	$\uparrow\uparrow\uparrow$		3	$\frac{6}{5}\Delta_0$
4	Cr^{2+} , Mn^{3+}	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow$	4	$\frac{3}{5}\Delta_0$	$\uparrow\uparrow\uparrow$		2	$\frac{8}{5}\Delta_0$
5	Mn^{2+} , Fe^{3+}	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	5	0	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow$	1	$\frac{10}{5}\Delta_0$
6	Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{4+}	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	4	$\frac{2}{5}\Delta_0$	$\uparrow\uparrow\uparrow$		0	$\frac{12}{5}\Delta_0$
7	Co^{2+} , Ni^{3+}	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	3	$\frac{4}{5}\Delta_0$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow$	1	$\frac{9}{5}\Delta_0$
8	Ni^{2+}	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	2	$\frac{6}{5}\Delta_0$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	2	$\frac{6}{5}\Delta_0$
9	Cu^{2+}	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow$	1	$\frac{3}{5}\Delta_0$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow$	1	$\frac{3}{5}\Delta_0$
10	Zn^{2+} , Ga^{3+} , Ge^{4+}	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	0	0	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	0	0

由表 2 知, d^3 、 d^8 及低自旋的 d^6 构型离子在八面体配位中获得最大的 CFSE, Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{3+} 具大的八面体优先能; d^0 , d^{10} 和高自旋 d^5 构型离子, 如 Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} 在八面体配位中 $CFSE=0$ 。

(6) 晶体场的分裂参数 Δ 的求出和影响因素

① 晶体场分裂参数的求出

(i) 根据过渡金属化合物光谱中吸收带的位置来求 Δ , 将电子由一个轨道激发到另一能量较高的轨道所需的能量, 相当于电磁波谱中可见区域和红外区域内的辐射。

(ii) 将一系列过渡金属离子的相似化合物的热力学数据作图, 根据所得图形来求 Δ 。

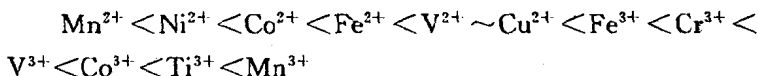
② 影响 Δ 大小的因素

(i) Δ 值依赖于与过渡金属离子周围阴离子配位体的性质, 其中特别是氧的配位类型对 Δ 值的变化有重要影响, 从简单氧化物 M_2O 中的 O^{2-} (包括简单的氢氧化物) 到硅酸盐矿物中的桥氧 $Si-O-Si$ 键和非桥氧 $Si-O^-$ 键的存在对 Δ 值都有影响。

对相同的金属离子, Δ 值随配位场强弱不同而异。按 Δ 增加次序将配位体加以排列, 这种次序称为光谱化学系列。如对 Cr^{3+} 和 Co^{3+} 离子, Δ 增加的次序为:



(ii) 阳离子价态: *a.* 同种元素高价的 (Cr^{3+} , Fe^{3+}) Δ 值大于低价的 (Cr^{2+} , Fe^{2+}) Δ 值。*b.* 对于第一过渡金属系列 Δ_q 小于第二过渡系列的 30%, $Dq(3d) < Dq(4d) < Dq(5d)$, d^5 离子 Dq 小于 d^4 和 d^6 离子, 光谱化学系列根据 Dq 增加次序:



(iii) 阳离子配位数 (N): Δ 在这种序列中依次减小: 八面体 ($N=6$) > 立方体 (8) $\gg$ 菱形十二面体 (12) > 四面体 (4)。 Δ 和晶体场稳定能 (CFSE), 普通铁镁硅酸盐矿物 (杆栏石、辉石)、尖晶石、方镁石的八面体配位离子中和在石榴石立方体配位离子中比对应的阳离子在钙钛矿 (Perovskite) (8~12 配位) 和在尖晶石四面体位置中的 Δ (CFSE) 要高。

(iv) 关于阳离子的氧配位多面体的对称性, 当配位多面体变形成非立方对称时, 则在晶体场谱中会增加吸收带, 例如阳离子存在四方或三方畸变八面体或菱形畸变的立方体中。

(v) 阳离子—氧离子相互作用的距离 R : (氧阴离子假设为点负电荷围绕中心阳离子), $\Delta \propto 1/R^5$, 因为增加压力原子之间的距离压缩 (变短), 在高压谱中 Δ 增加和吸收带向“蓝色波”位移 (即向短波高能方向位移), 因此, $\Delta_p/\Delta_o = (R_o/R_p)^5$, 此处 Δ_p 、 Δ_o 和 R_p 、 R_o 是在高压和 1 个大气压下的晶体分裂参数和平均的阳离子—氧的距离。类似的, 在升高温度时, $\Delta_T/\Delta_o = (V_o/V_T)^{5/3} = [1 - \beta(T - T_o)]^{5/3}$ (Δ_T , Δ_o 是在 $T^\circ\text{C}$ 和 25°C (T_o) 是晶体场分裂参数, V_T 、 V_o 是相应温度下特定的体积, β 为热膨胀的体积系数。) 一般 $V_T > V_o$, 高温谱其吸收带向“红端位移” (向长波或低能位移)。

(7) 影响 Racah (B, C) 参量的因素

① B·C 参数是电子相互排斥的量度, 在晶体中它为共价性的量度。无论是自由离子还是晶体结构中的离子, 电子的相互作用决定了离子的大小, 较大的离子排斥力较小, 其 B·C 减小: a. 随着氧化态增加, b. 从第一过渡系到第二和第三过渡系, c. 在同一过渡系中第一个过渡金属离子到最后一个离子。

② 在晶体中过渡金属离子和配位体轨道产生重叠引起两个

效应, 导致 $B \cdot C$ 减小; (a) d 电子实际转移进入到配位体轨道, 使 d 轨道伸展, 它的平均半径增加, 有效电荷减少, (b) 配位体轨道“贯穿”进到 d 亚层, 增加屏蔽效应, 有效核电荷数减少, 导致 d 轨道半径膨胀。

与自由离子相比, 离子在晶体中共价成键性越强, 其 Racah 参量越小。某一给定过渡金属离子键的共价性决定于配位离子, 按配位离子排列顺序 B 减小称此为电子膨胀系列:



在晶体中 B 值减小通常大约是自由离子 B 值的 0.7~0.8。

2) 晶体场中过渡金属离子产生的颜色

过渡金属离子 (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 等元素) 在形成矿物时, 它们都有未填满的 d 轨道或 f 轨道 (La, Nd, Er, Pr, Gd, Ge 等)。在自由离子状态下, 它们的轨道是简并的, 但在晶体结构中则受配位体 (阴离子) 电荷的作用, 产生晶体场分裂。在很多情况下晶体场分裂能与可见光能量相近, 当可见光照到晶体上产生低能级向高能级 d-d 电子跃迁, 则产生对光波的选择吸收, 而波长与晶体场分裂能不相当的光则透过或反射, 形成各种宝石的颜色。如红宝石 $Al_2O_3:Cr^{3+}$, 其中 Cr^{3+} 以类质同象方式进入红宝石中, 替换 Al 的占位, 则 Cr^{3+} 的 3d 轨道在配位场作用下分裂, 由 d-d 电子跃迁吸收绿色光波, 则红宝石呈现绿色的互补色红色, 祖母绿的绿色同样是由 Cr^{3+} 离子引起的, 但在祖母绿中 Cr^{3+} 取代 Be 的占位, 其配位场与红宝石中不同, Cr^{3+} 离子 d 轨道分裂能亦不同, d-d 电子跃迁吸收红色光, 因而祖母绿呈现绿色。又如橄榄石中的 Fe^{2+} , 由于受配位离子作用产生晶体场分裂, d-d 电子跃迁吸收了红光为主的波长, 则透射出绿黄、绿色的光。

目前市场上各种彩色玻璃则是由于掺入了稀土过渡金属离子。

1.1.2 分子轨道理论及其应用

1) 分子轨道理论概述

在分子中的每一个电子的运动状态可用它的状态波函数 φ 来描写，这种在分子中单个电子的状态函数称为分子轨道，分子轨道理论要点：

①设分子中每个电子的运动状态可用称为分子轨道的波函数 φ 来描写，而且 φ 是原子轨道 φ_i 的线性组合 $\varphi = \sum_{i=1}^N C_i \varphi_i$ ，系数 C_i 由变分法或其它方法来确定， N 个原子轨道应组成 N 个分子轨道。

②按泡利原理，每一分子轨道 φ_i 最多只能容纳两个自旋相反的电子。

③在不违背泡利原理下，分子中的电子将首先占据能量最低的分子轨道。

④分子的总能量 E 等于电子所占据分子轨道的能量总和 $E = \sum_{i=1}^N n E_i$ ($j=1, 2, \dots, N$)

式中 n 可为 0、1 或 2，视 φ_i 上的电子数目而定， E_i 为 φ_i 的能量，它近似反映 φ_i 中电子的电离能。

当两个原子的两个电子自旋反平行时，这两个原子相互接近，它们之间的相互作用是吸引的。体系的能量下降，最后出现最低点，此时形成化学键（共价键）。

分子轨道可以由原子轨道的线性组合而成（LCAO 近似法），一般说：

① n 个原子轨道组合得 n 个分子轨道；当 n 为偶数时，一半为成键轨道，一半为反键轨道；当 n 为奇数时，必出现非键轨道，电子进入成键轨道，可以使整个体系的能量降低，即使分子稳定化，这就形成了化学键，电子进入反键轨道则使整个体系能量升高，使分子趋于分解。

② 分子轨道和原子轨道一样，遵守能量最低原理，泡利原理和洪特规则。

③ 原子轨道在组成分子轨道时必须满足三个原则，即对称性原则，能量近似原则和最大重叠原则。

规则八面体中的过渡金属离子由六个等价的配位基所包围，五个 $3d$ 轨道中的两个 (e_g 组) 直接指向配位基，它们与一个 $4s$ 轨道和三个 $4p$ 轨道组合形成 6 个杂化分子轨道 (通常称为 d^2sp^3)。它们再指向六个配位基，当六个金属轨道和配位体轨道 (通常是 s 和 p 轨道) 之间重叠时，轨道形成两组混合的新轨道——成键轨道 σ 和反键轨道 σ^* ，填充在成键轨道上的电子能量低，成键轨道比单个原子轨道稳定，填满成键轨道后多余的电子将进入反键轨道，反键轨道中的原子轨道具有较高的能量，没有单个原子轨道稳定，一般成键轨道 σ 具有配位体的特征，反键轨道 σ^* 具有金属原子的特征，五个 $3d$ 轨道中的三个 (t_{2g}) 轨道不参加 σ 成键，这些轨道称为非键轨道， e_g 组参加 σ 成键， $3d$ 轨道的两个组由能隙 ($\Delta_{cov.}$) 分开，此能隙类似于晶体场理论中的 Δ_o 。非键 t_{2g} 轨道可与相应的配位体轨道重叠，阳离子—阴离子的矢量方向直接重叠形成 π 键，在 σ 成键中的金属 t_{2g} 轨道是否稳定决定于金属 t_{2g} 轨道与配位体 π 轨道的相对稳定性。例如，硫的配位体 $3d$ 轨道是空的，没有 t_{2g} 轨道稳定，这些轨道的重叠使金属 t_{2g} 轨道稳定，因此，在硫化物中 π 键的形成使两组金属