

天然宝石人工改善及检测 的原理与方法

吕新彪 李 珍 编著

前言

天然宝石的人工改善和检测是宝石学中最重要、最热门的研究方向之一。70年代以来,由于世界范围内宝石热的兴起,国际珠宝贸易大幅度上升,从而大大激发人们对天然宝石人工改善技术和工艺的研究兴趣。随着许多高新技术的应用,使宝石人工改善取得了重大的进展,各种宝石人工改善品充斥珠宝市场。与此同时,为了维护珠宝市场的正常发展和广大消费者的利益,宝石人工改善品的检测技术也得到了发展和完善。近年来,国内外从事天然宝石人工改善及检测的技术人员在理论和应用研究方面取得不少新成果。为了尽早全面、系统地把这些成果介绍给读者,以促进我国在该方向上的研究、开发和生产,笔者在《宝石人工优化》内部教材的基础上,总结了近年来的教学和研究成果,并参考国内外最新的有关文献编著了本书。

本书既注重天然宝石人工改善的基础理论知识,同时又力图全面而详细地阐述有关宝石人工改善的技术方法、工艺设备和检测等方面的基本内容。全书共分三篇十七章,第一篇为理论基础篇,主要论述了颜色、物质结构和物理光学的基本理论,以及这些理论在解释宝石颜色生成机理方面的应用;第二篇是技术方法篇,叙述了天然宝石人工改善品的分类和工艺要求,分别详细地介绍了热处理和辐照处理这两种主要改善技术方法和有关的工艺设备,对一些化学处理及其他物理处理方法亦作了简介,同时还介绍了宝石改善品的主要检测方法与所用的仪器;第三篇是各论,分别介绍了钻石、红宝石、蓝宝石等15种主要天然宝石人工改善的技术方法和检测方法。

本书绪论、第一、二、六、七、八、十、十一、十三、十五章由吕新彪执笔,第三、四、五、九、十二、十四、十六、十七章由李珍执笔。

在本书编著过程中,曾得到潘兆橹教授等许多老师的支持和帮助。同时还得到中国地质大学矿产系领导和老师的热情鼓励与支持。初稿完成后,承蒙陈秀琴副教授(FGA)审阅了全稿,提出了许多宝贵的意见和建议。书中图件由潘莉清绘。在此向以上各位老师表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,书中难免出现错误和不妥之处,请读者不吝指正。

编著者

1994年6月

目 录

绪 论	(1)
第一篇 天然宝石人工改善的理论基础	(8)
第一章 颜色及其有关理论	(8)
第一节 颜色的概念	(8)
第二节 宝石的颜色	(12)
第三节 照明光源	(14)
第二章 物质结构理论与宝石的颜色	(15)
第一节 天然宝石的颜色分类	(15)
第二节 有关物质结构理论的一些基本内容	(18)
第三节 晶体场理论与宝石的颜色	(21)
第四节 分子轨道理论与宝石的颜色	(29)
第五节 能带理论与宝石的颜色	(36)
第三章 物理光学与宝石的颜色	(41)
第一节 色散与宝石的“火彩”	(41)
第二节 散射与宝石的星彩	(42)
第三节 干涉、衍射与宝石的变彩	(44)
第二篇 天然宝石人工改善技术方法和设备	(49)
第四章 天然宝石人工改善品	(49)
第一节 宝石人工改善品的工艺要求	(49)
第二节 天然宝石人工改善品的分类	(50)
第五章 宝石热处理技术及设备	(54)
第一节 热处理及其所引起宝石的变化	(54)
第二节 热处理的主要影响因素	(55)
第三节 热处理设备及其配套装置	(59)
第四节 宝石热处理中的基本要点	(66)
第六章 宝石辐照处理技术及设备	(68)
第一节 辐射及辐射源	(68)
第二节 辐照处理引起的宝石变化	(75)
第三节 辐照处理的主要影响因素和辐照装置	(79)
第四节 辐照量与监测	(82)
第七章 宝石的化学处理	(86)
第一节 概述	(86)
第二节 热扩散处理	(86)
第三节 净化与漂白处理	(93)
第四节 化学沉淀法	(95)

第八章 宝石的其他处理方法	(97)
第一节 注入处理	(97)
第二节 表面处理	(101)
第三节 组合宝石	(102)
第九章 宝石改善品的检测	(104)
第一节 概述	(104)
第二节 宝石改善品检测方法和仪器	(105)
第三节 主要宝石改善品类型的鉴别特征	(110)
第三篇 各 论	(112)
第十章 钻石的改善与检测	(112)
第一节 概述	(112)
第二节 钻石的类型及致色原因	(113)
第三节 常见的钻石辐照处理方法	(116)
第四节 辐照钻石的退火处理	(117)
第五节 钻石改善的其他方法	(119)
第六节 钻石改善品的检测	(120)
第十一章 红宝石、蓝宝石的改善与检测	(122)
第一节 红宝石和蓝宝石的致色原因	(123)
第二节 红宝石和蓝宝石的改善方法	(125)
第三节 红宝石和蓝宝石人工改善品的检测	(130)
第十二章 绿柱石类宝石的改善与检测	(133)
第一节 绿柱石类宝石的致色原因	(133)
第二节 绿柱石类宝石的改善方法	(135)
第三节 绿柱石类宝石改善品的检测	(137)
第十三章 黄玉的改善与检测	(138)
第一节 黄玉的致色原因	(138)
第二节 黄玉的改善方法与改善品的检测	(139)
第十四章 水晶的改善与检测	(141)
第一节 水晶的致色原因	(141)
第二节 水晶的改善方法	(144)
第三节 水晶改善品的检测	(146)
第十五章 珍珠的改善与检测	(148)
第一节 珍珠的处理方法	(148)
第二节 珍珠改善品的检测	(151)
第十六章 翡翠的改善与检测	(153)
第一节 概述	(153)
第二节 翡翠的改善方法和改善品的检测	(153)
第十七章 其他常见宝石的改善和检测	(157)
第一节 欧泊	(157)

第二节	绿松石.....	(158)
第三节	玛瑙.....	(160)
第四节	锆石.....	(163)
第五节	碧玺.....	(165)
第六节	琥珀.....	(166)
第七节	青金石.....	(167)
第八节	长石类宝石.....	(168)
参考文献.....		(170)

绪 论

一、天然宝石人工改善的概念

天然宝石的人工改善(Nature gemstone enhancement)是指人们运用某种技术方法和工艺处理来改变宝石的颜色,提高宝石的净度、物理和化学稳定性,使天然宝石的外观得到改善,从而提高宝石美学价值和商品价值的过程。在有些宝石学文献中,把这种对天然宝石的人工改善称为“天然宝石的人工优化”或“天然宝石的人工处理”。无论如何定义,其基本含义都是对影响天然宝石外观美的各种缺陷和不足进行人为技术处理,使宝石更加完美。当然,这里面不包括对宝石进行切磨、抛光、雕刻和镶嵌等加工方法。

天然宝石的人工改善是宝石学研究的重要内容,由于世界范围内对优质天然宝石的需求增长幅度较大,然而,世界优质天然宝石产量越来越少,这就造成市场供求紧张、价格上涨。解决这一供求矛盾比较有效的途径就是对有某种缺陷或不足的、质次的天然宝石进行人工改善。这项工作不仅可以大大增加优质天然宝石的产量,而且可以使质次的宝石增值,产生很高的经济效益。实际上,目前珠宝市场上流通的大部分中—高档天然宝石都或多或少地经过人工改善,当然所采用的改善技术和工艺不尽相同。例如,缅甸和斯里兰卡的具丝绢包裹体的浅蓝色和白色蓝宝石在还原条件下,经加热处理可以变成迷人的蓝色蓝宝石;巴西产无色或黄色黄玉经辐照—热处理可以变成蓝色的黄玉;而哥伦比亚中—低档的祖母绿经注油处理,可掩盖微细裂纹,提高透明度。近10年来,宝石人工改善在继承发扬传统技术和工艺的基础上,又吸收了大量的现代高新技术方法,使宝石人工改善取得重大进展,宝石改善品大批进入珠宝市场,给珠宝业的发展带来了前所未有的繁荣。

应该看到,宝石人工改善技术和工艺的进步与普及,宝石改善品充斥珠宝市场,也带来一些不良后果,尤其是天然宝石和宝石改善品的界线变得越来越模糊,许多宝石改善品被充作天然宝石出售。如炆色、染色的翡翠,冒充A货而不声明。有些中—高档宝石处理品的改善采用先进的改善技术和新工艺,给宝石的检测带来很大的困难。鉴于上述的情况,有必要对天然宝石和人工改善的宝石加以区分。从严格意义上讲,天然宝石的加工仅限于切磨、抛光、雕刻,除此之外,凡是经人工改善技术方法改变其颜色、结构、性质及其他外观特征的宝石,都被称为人工改善宝石。不过,有的宝石学家认为,这样的规定太严格,照此规定,目前珠宝市场上流通宝石中,有90%以上属于人工改善品。这对宝石交易活动无疑是一大打击,不利于鼓励珠宝商们在一定范围内,运用先进的技术充分展示出天然宝石潜在美的品质,使有限的宝石资源得到充分利用。因此,部分宝石学家提出,如果天然宝石人工改善的目的仅是为了把宝石本身所具有的潜在美质充分发挥出来,那么这样的人工改善品仍可定为天然宝石。例如通过加热处理使颜色深的蓝宝石蓝色变浅,且透明度提高,这种蓝宝石改善品仍可称为天然蓝宝石,而不称为改色蓝宝石,但鉴定证书上要用代码E标明。至于经过辐照改色、增色、染色或其他改变宝石整个外观等处理的宝石都应划入非天然宝石之列,或至少应在销售中注明是宝石人工改善品或人工处理宝石(用代码T标明)。当然,进行这样的区分从理论上和道理上讲都是有必要的,但实际操作中仍会有很大的困难。这要依赖于先进的宝石检测手段和鉴定人员的业务素质。欧、

美及日本宝石协会对哪些人工改善宝石可划分为天然宝石的问题作了一些具体规定。如日本宝石协会和日本首饰协会于1991年10月1日起执行如下规定:凡是为了把宝石本身所具有的潜在美质充分发挥出来的人工处理宝石均定为天然宝石;而经过辐照改色、增色、染色或改变宝石整个外观等处理的宝石划入非天然宝石之列。日本宝石协会对一些可划为天然宝石的宝石改善品作了具体规定,见表0-1。

表 0-1 日本宝石协会 1991 年规定的可划为天然宝石的人工改善品

天然宝石	人工处理的目的	人工处理的方法	备 注
祖母绿	复原祖母绿在加工阶段所减少的透明度	用无色油或无色合成树脂浸透祖母绿	销售时要求注明
翡 翠	提高翡翠透明度,使颜色更均匀	用蜡或无色树脂浸透翡翠	销售时要求注明
红宝石	提高红宝石透明度	用玻璃和树脂充填红宝石的裂隙	销售时要求注明
欧泊	加强欧泊黑色底色,使变彩更为美丽	把欧泊浸在混有染料的高分子聚合塑料或各种树脂中进行处理	销售时要求注明
电气石	提高电气石净度、透明度	用树脂充填电气石中空的粗大管状包裹物	销售时要求注明
珊瑚	提高珊瑚饰品光洁度	用树脂充填珊瑚表面小孔	销售时要求注明
绿松石	提高绿松石的结构稳固性和防污性	用无色树脂和水玻璃浸透绿松石	销售时要求注明
装饰宝石	防止宝石表面被侵蚀或划伤	用树脂覆盖在孔雀石或菱锰矿等有美丽条纹的装饰宝石表面	销售时要求注明

在美国,由美国联邦贸易委员会(FTC)制定的有关贸易法规中,对宝石人工处理品有如下规定:任何被人工改色或染色的钻石和其他宝石,不论是用镀膜、辐照和热处理,还是用核辐射处理,如果没有声明这类处理品是经人工生色处理过及这种颜色不是永久性的,那么供应和销售这类产品均被禁止。但是 FTC 为了避免贸易中的混乱及揭露不成功而造成的责任问题,还提出了 2 条附加准则:①热处理不能被有检测资格的专门宝石鉴定实验室检测出;②在正常磨损和陈列条件下,热处理宝石的处理结果是稳定的或不可复原的。宝石热处理品只要具备上述准则之一,就可以在销售时不作声明。不过 FTC 指明,钻石必须同时具备上述 2 条准则,才允许不作声明。在美国珠宝贸易中,一些常见宝石改善品的声明规则见表 0-2。

在欧共体国家(EEC),国际珠宝、银饰、钻石、珍珠及贵重宝石联盟(CIBJO)规定:凡是通过物理、化学方法或物理化学方法处理而生色或染色的宝石,必须归为处理品,销售时要注明。这类处理品包括:①由辐照改色的宝石;②由化学处理改色的宝石;③由镀膜处理改色的宝石。CIBJO 还规定下列一些用热处理或只用酸处理的宝石可以不归为处理品,如玛瑙(包括纹玛瑙、红玉髓、缟玛瑙、绿玛瑙、蓝玛瑙等)、绿柱石(海蓝宝石、铯绿柱石)、水晶(黄水晶)、粉红色黄玉、各色电气石和刚玉类宝石。另外,CIBJO 还规定:所有人工改色的天然珍珠都必须直接清楚地注明。

二、宝石人工改善的历史和发展趋势

宝石的人工改善已有几千年的历史。据国外资料报道,在古埃及国王的墓中就曾出土过公

元前 1300 年的肉红色玉髓,印度亦曾出土有大约公元前 2000 年前的经加热处理的红玛瑙和光玉髓。最早对宝石人工改善进行系统总结的是 C. Pliny(生于公元 23 年,死于公元 79 年)。他在查阅了 2 000 多册有关书籍的基础上,编写了 37 本书,其中一部分书讨论宝石改善的技术方法,包括贴箔(foil)、油浸法(oiling)、染色(dyeing)和组合宝石(composite stones)。部分技术方法在 2000 年后的今天仍在应用。

表 0-2

美国珠宝贸易中部分宝石改善品的声明规则

处理方法及结果	处理结果 稳定性	常规检测手段检测结果	销售中是否要声明
海蓝宝石经热处理由绿色变为蓝色	稳定	检测不出	可不用声明
锆石经热处理变成无色或蓝色	基本稳定	检测不出,但天然锆石极少为无色或蓝色	可以不声明
用热处理除去红宝石、蓝宝石中的丝状包裹体。	稳定	有时可以检测出	可以不声明
用热处理使蓝色蓝宝石增色或减色	稳定	一般可以检测出,有时不行	有时要求声明
用辐照法把黄玉变成蓝色	稳定	检测不出	不必声明
用辐照法把黄玉或蓝宝石变成黄色或棕色	不稳定	检测不出,除非用退色试验	一般要求声明
用辐照法使绿柱石产生 Maxixe 型蓝色	不稳定	可以检测出	要求声明
用无色固结剂注入绿松石或欧泊石	通常稳定	一般可检测出	有时要求声明
用无色物质(油或树脂)浸透祖母绿或红宝石	有变化	通常可以检测出	有时要求声明
用有色物质浸透或覆盖绿柱石或祖母绿	不稳定	可以检测出	必须声明
用热扩散法使蓝宝石产生表层蓝色或星光	稳定,但在重抛光时易被除去	可以检测出	必须声明

在 C. Pliny 时代,宝石的改善主要是改变宝石的颜色,处理方法比较简单,除进行粗略的硬度估计外,也没有其他检测手段。如把祖母绿浸入油(润滑油)或淡葡萄酒中,使其颜色变得鲜亮,此法现在仍在沿用;用闪亮的金属箔衬贴在宝石的背面,来提高透明度、亮度或改善宝石颜色;用孔雀石作颜料,把蓝铜矿染成像孔雀石一样,以及用天然染料把琥珀染成各种颜色。C. Pliny 也提到了用糖-酸法把玛瑙和其他有孔隙的宝石染成黑色的工艺和组合宝石。

1832 年,瑞典皇家学院收到一个金属盒子,内装有 14 页羊皮纸,其上有古希腊手写体文字。Lagercrantz 经研究认为,这些羊皮纸上记载了公元 400 年一位讲希腊语的埃及化学家的实验记录。其中包含 74 个处理宝玉石的配方,其目的主要是为了把改色的宝石冒充其他宝石。从技术处理上讲,没有超过 C. Pliny 所介绍的方法。

在黑暗的中世纪,尽管由于反复印刷而错误百出,C. Pliny 有关宝石改善的书仍然被当作矿物学和宝石学的经典著作。不过,有些学者已开始着手研究宝石颜色的起因,如 1260 年,牧师 Albert Uagnus 在他的《论宝石》中指出:“……还发现了一种具有多种颜色的宝石。……它的颜色是由于它的不同物质组分引起的。”在当时,人们对钻石非常崇拜,千方百计研究用其他宝石或材料来仿制钻石,故可以称这个时代为“仿钻石”时代。所采用的处理方法中有加热法。

如把有色的宝石(紫晶、蓝黄玉、蓝宝石等)加热褪色成无色,以仿钻石。另外,还有底面衬箔、注油、组合宝石等方法。1672年著名化学家 Robert Boyle 发表的《宝石的起源和美质随谈》是第一本由专业科学家编写的宝石专著,这是他在实验和观察基础上写成的。书中也提到一些有关宝石处理的内容,如他认为除玛瑙外的绝大多数宝石经加热都会失去原有颜色,变成无色。18世纪,有更多的科学家对宝石的人工改善作过系统深入的研究,使这项工作开始走向科学化,技术方法也开始成熟。与此同时,商业贸易的发展为宝石的人工改善品提供了更广阔的市场,这对促进宝石人工改善十分重要。

19世纪是宝石业的大发展时期,发行了大量宝石学方面的专业书籍。其中对宝石的人工改善有了更进一步的认识,宝石改善工作也纳入科学正轨,许多宝石研究和生产部门有专门的研究机构和专业人员从事这项工作。宝石人工改善有了重大进展。如 Feachtwangler(1838)曾报道,红宝石在加热时可以变成绿色,但冷却后又恢复为红色;许多蓝宝石包上粘土在坩埚中小心焙烧,可使它们的颜色变纯、透明度提高。Kluge(1860)指出,把宝石裹在熟石灰中高温加热,可使黄玉变成粉红色,使蓝宝石、锆石、紫晶等失去颜色。使用铁粉与砂的混合物包裹红宝石加热到一定温度,可以消除红宝石中的脏点和缺陷。另外,他还提到了珍珠染色、玛瑙染色以及改善琥珀等一系列的技术方法。1880年, W. B. Dick 在《狄克实用配方和工艺过程大全》书中,共收集有 6 422 个配方,其中有对象牙、雪花石膏、大理石等的染色配方,有对琥珀胶结、染色及衬箔等方法。这是一本对 19 世纪以前宝石人工处理的总结性专著。从 19 世纪中开始,一套宝石人工改善的公认标准被逐步建立起来。

从 1895 年伦琴发明 X 射线,到 γ 射线和镭放射性被发现之后的十几年中,形成了一股研究射线或粒子束对宝石影响的热潮,至今方兴未艾。Grossman 和 Neuburger 1918 年在他们的著作中,描述由居里夫妇所发现的镭怎样使一个存放电的玻璃试管产生紫色的现象,这种颜色现在有时被称为“沙漠紫晶玻璃瓶颜色”。随后, F. Bordas 在巴黎的法国大学实验室中,把无色刚玉埋在镭盐中一个月,变成了黄色;用同样方法,把蓝刚玉变成了祖母绿色等。1909 年, W. Crookes 在他关于钻石的书中指出,无色钻石在镭辐照下,可产生如梦幻般美丽的绿色。同时,他发现经镭辐照的钻石有放射性,且在加热后仍不会消失。1909 年在这方面研究比较活跃的 Doelter 指出,有些由辐照诱发的颜色在光照下易褪色,如无色萤石在辐照时变成紫红色,在光照下可完全褪去;被辐照的粉红色黄玉变成橙色,但在光照下会发生部分褪色,不过,辐照致色的钻石不会在光照下褪色。另外,他指出加热可以加速颜色的消退。如 100℃ 就足以使萤石褪色, 300℃ 高温可使黄色刚玉、芙蓉石、黄水晶和烟水晶等发生迅速褪色。在当时另外一些比较有意义的辐照改色成果有:使无色钻石变成黄、绿或蓝色,使水晶产生棕色,黄玉产生黄色或橙色,电气石产生红色或黄色,紫锂辉石变成绿色。随着辐射源越来越多,有关宝石人工改善的范围越来越大,对其改色机理的研究也日益深入,宝石改善品在珠宝市场中的地位也日渐重要。1973 年, Pough 等人研究一些石英样品在先辐照后加热情况下的变化时,偶然发现一颗混入的黄玉变成了蓝色,这一情况揭开珠宝市场大量蓝色黄玉的来源问题。因为当时并没有新的天然蓝黄玉矿床被发现。现在有更多的经这样人工处理的蓝色黄玉涌入市场,使其价值大大下降。近年在宝石辐照处理上的新进展是通过制造精确条件来控制钻石的黄色、绿色、蓝色或粉红色的色调深浅,使其更加迷人。

除辐射外,近十几年宝石人工改善技术的主要进展是采用激光在钻石上打孔和雕刻,用一种目前还未公开的工艺使硬玉变成淡紫色,把低质量的刚玉变成优质的黄、橙及深蓝色的蓝宝石,甚至可以通过热扩散法增加宝石颜色或产生星光效应。总之,世界发达国家在宝石人工改

善方面达到了相当高的水平。往往以理论研究为基础,采用高新技术进行科学试验,使宝石人工改善技术和工艺紧跟现代高科技的发展,宝石改善品的生产水平也越来越高。

我国宝玉石的改善也有悠久的历史。据考古发现,在甘肃公元前 3000 年前的五帝之初的仰韶文化古墓中,出土的玉环和一块磨制玉片,其玉色洁白,绝少黄土浮翳,显然经过净化处理。陕西西底周朝古墓中,出土的 15 件玉器玉质细密,颜色有深叶绿、深黑、乳白等色,间或缀以藓苔斑纹,应属染色品。南北朝时代,北朝出现象牙染色工艺。据《邺中记》载:“石季龙造象牙桃枝扇或绿沉色或紫绀色或郁金色。”唐宋时代,人们对玉的观念有了变化,淡化了对它的信仰,据《陈性玉论》云:“将新玉琢成器皿,……有受石灰浸者,其色红如碧桃,名曰孩儿面;有受血浸者,其色赤,有浓淡之别,名曰枣皮红;此外有硃砂红、鸡血红者诸名,其色受浸之深难以深考,总名之曰十三彩。”明清两代的宝玉石改善更加普遍,仍以染色为主。

解放后,许多国营的美术工艺品厂、玉雕厂及研究部门对宝玉石的人工改善作了研究和实验。如 1958 年,北京玉器厂开始研究玛瑙染色技术。相继成功地完成了玛瑙染红色、绿色、蓝色和黑色的实验工作,并投入了批量生产。80 年代改革开放后,宝玉石的人工改善工作有了很大的发展,通过引进国外技术、组织力量攻关,我国宝玉石人工改善无论在理论研究还是在实验技术水平方面都有了长足的进步,取得了不少喜人的成果。如中国科学院贵阳地球化学研究所,80 年代初,对新疆的电气石进行辐照-热处理改色工艺和机理的研究取得成功;1983 年,又对贵翠的致色机制进行研究;1987 年首次完成了中子辐照软玉致蓝色的研究,以及用 ^{60}Co 和直线加速器使软玉致“钴蓝色”、“天蓝色”的研究。除此之外,国内许多宝石实验室广泛开展了对黄玉、水晶、海蓝宝石、软玉、硬玉、蓝宝石、锆石、钻石等宝石的人工改善研究,并获得大量成果。

应该看到,尽管我国在宝玉石人工改善方面取得一些成果,但与国外一些宝石人工改善技术水平高的国家相比,还有很大差距,我国在理论研究、技术工艺水平、实验室技术装备和研究人员素质等方面都有待改进和提高。另外,与国外相比,我国的研究成果转为生产的比例太小、速度太慢,许多成果无法变为生产力。因此,今后还应该注意宝玉石改善生产技术和工艺的研究。

现代科学技术的迅速发展,为宝玉石的人工改善研究奠定了坚实基础,提供了先进的手段和广阔的前景。综观世界宝玉石人工改善领域的研究现状,不难发现以下几个重要趋势:

(1) 宝玉石的人工改善研究和生产已逐渐具有与宝玉石鉴定和加工同样重要的地位。因为一方面可以缓解人们对天然宝玉石需求与实际供应的矛盾;另一方面,它可以产生巨大的经济效益。

(2) 采用现代最先进的分析技术,加强对宝玉石的晶体结构、晶体化学和致色机理等方面的理论研究,为宝玉石的人工改善提供理论依据。如使用电子探针分析宝玉石的化学成分,用电子显微镜、X 射线及各种光谱分析技术分析宝石矿物的表面结构、性质、宝石的晶体结构等。并运用诸如晶体场理论,分子轨道理论,能带理论,光的折射、干涉、衍射、散射和吸收等理论来解释宝玉石在处理过程中所发生的光学性质的变化。

(3) 宝石人工改善的对象范围大大扩展,几乎包括所有宝玉石品种。近几年,珠宝市场有色宝石品种丰富多样,大部分得益于人工改善技术和工艺的改进。

(4) 改善技术向高、新、尖方向发展。宝玉石的人工改善技术和工艺,在继承、改造传统的技术和工艺基础上,同时采用大量近些年来才产生的高新技术。如激光技术、各种粒子束辐照技术、真空镀膜技术、高温高压热处理技术、气氛控制的高温技术和化学热扩散技术等。另外,多

种改善技术和工艺联合运用使宝石改善品的外观特征更加稳定,耐久性更好,也使检测更为困难。如某些钻石先经辐照处理,然后再经热处理,使所致颜色非常稳定、耐久。

(5)在世界范围内,要求对宝玉石人工改善制定市场规则和标准的呼声越来越高,一些发达国家(如日本、美国、欧共体等)已先后制定了有关的生产、贸易法规和条款。

三、参阅本书应注意的几个问题

1. 本书编写的目的

该书编写的目的是为有志从事天然宝石人工改善研究和生产的人员提供基础知识;也供宝石鉴定人员在检测和评估宝石人工改善品时作参考。

前面已经讲过,天然宝石的人工改善是一项严肃的科学实践活动,从事这项工作的人必须持科学道德观念和对消费者负责的态度。必须明确,宝石人工改善的目的应该是为了充分发挥天然宝石本身具有的潜在的美学价值和提高商品价值,而不应该是欺骗消费者以牟取暴利。在宝石贸易中,应该遵循国际上公认的一些区分天然宝石和宝石人工改善品的准则,而不应该故意隐瞒对宝石所做的人工改善处理(有些国际公认可以不声明的宝石人工处理除外)。目前,国内对宝石人工改善存在种种不正确的认识:①把所有经过人工改善的天然宝石统称为“假货”,全盘否认宝石人工改善的意义和作用,这对于充分利用有限的天然宝石资源是不利的。②反对区分天然宝石和天然宝石改善品,认为只要可以产生利润就行了。这无疑会使贸易欺骗行为盛行,损害消费者利益,对于我国珠宝市场的正常发育不利,所以必须改变这种不正确的认识和观念。

宝石鉴定工作应该包括3个重要方面:①鉴定宝石的品种;②确定宝石是天然的还是人造的(或合成的);③鉴别宝石的性质、结构及外观特征是否是经人工改善而改变,如果答案肯定,那么要确定所采用的人工改善的方法是什么。由此可见,检测宝石是否经人工改善是宝石鉴定的重要内容之一。要提高这种检测水平,除了技术装备条件外,鉴定人员必须掌握宝石人工改善的基本理论和技术方法;了解各种改善方法在宝石中所留下的“蛛丝马迹”,作为鉴定依据。此外,对于人工改善的宝石还要确定它是否稳定(包括颜色、光泽、质地、透明度及化学性质)、耐久,是否对人体有害(如放射性残余、有毒染色色素等),这是对消费者负责。

2. 关于天然宝石人工改善工艺的不确定性和保密性

天然宝石产出的地质环境十分复杂,形成的时间漫长,影响其生长的因素极为复杂多变。因此,天然宝石的化学成分、晶体结构(或矿物结构)有很大的变化性。不同产地同一种类的天然宝石,其化学成分(尤其是微量元素成分)、晶体结构(或矿物结构)往往有一定差异,甚至同一产地宝石不同的颗粒也有差异,这就给人工改善带来不确定性。如对两颗看似一样的蓝色蓝宝石,用同样的热处理工艺进行处理,结果很可能不一样,一颗蓝宝石的颜色可能变得更深,而另一颗可能变得较浅,产生这一现象的原因是使蓝宝石致色的铁、钛相对含量和其他次要微量元素含量不一样。实际上,就一个产地的天然宝石而言,并不是所有的宝石都可以通过同种人工改善方法而产生同样效果的,有些可以达到预期改善的目的,有些则不发生变化,还有一些可能与预期目的相反,不仅没有改善宝石外观,相反却破坏了宝石原有的美观特征。

对一个产地的天然宝石改善成功的技术和工艺,对另一个产地同样品种的宝石不一定适用,这也是由天然宝石成分和性质的变化性决定的。因此,在借鉴前人成功经验或对不同来源的天然宝石进行改善实验时,应特别谨慎。应该先用宝石的边角碎料反复试验,如果试验结果重复性很好,才可以进行正式改善。最好在实验前制定一个试验方案,并有详细记录。这种稳

妥的作法可以避免造成不可逆转的损失。

另外,尽管本书介绍了某些天然宝石人工改善的基本理论、常用的改善技术和技术设备,但对许多天然宝石具体的改善技术和工艺未作详细说明。除了上面所说的不确定性外,另一个原因就是改善技术和工艺的保密性。有些改善技术方法已被广泛应用了多年,也有很多文献介绍,但其具体的试验条件和工艺参数却一直是保密的,也有些属于专利技术。读者只能根据本书所提供的基本思路进行试验,或通过查阅专利文献向专利发明者索取有关资料。当然,也有一些改善技术和工艺已失去保密性,成为公开的生产技术。如玛瑙的染色就是一例。还有一些宝石人工改善品,尽管人们已知其经过人工处理,但至今不知是采用什么技术方法处理的。揭开这类宝石改善工艺的神秘面纱,有时要花几年甚至几十年的时间。如有些翡翠B货的处理技术和工艺至今是个谜。

3. 宝石人工改善的实验安全

宝石的人工改善是以实验为主的科学研究活动,所采用的一些技术有相当的危险性。如加热处理往往要求达1 000℃以上的高温,加热时间短则几个小时,长则可达几十个小时。如果采用电阻炉或真空感应加热炉进行加热,则要用高压电流,因此要注意用电安全。用粒子来辐照宝石致色,要注意避免人体受到超过安全标准的辐照。有些在与化学处理有关的宝石人工改善过程中,要尽量不用或少用有毒的化学药品,以免中毒。

第一篇 天然宝石人工改善的理论基础

第一章 颜色及其有关理论

第一节 颜色的概念

颜色是宝石最重要的外观特征之一。对于有色宝石,颜色是其首要的评价标志。作为一个宝石学家或从事珠宝行业的人员,应该正确理解和掌握有关颜色的基本理论。

那么,什么是颜色呢?简单地说,颜色是人眼对一定光波感觉的结果。因此,颜色既是光线的特征,也是人的一种感觉。为了说明颜色的特性,有必要分别讨论光和视觉。

一、可见光

在物理学中,“光”从广义上讲是指光辐射,它是指以电磁波形式或粒子(光子)形式传播的能量及其传播过程。从图 1-1 中的电磁波谱可知,光辐射包括紫外辐射、可见光和红外辐射三

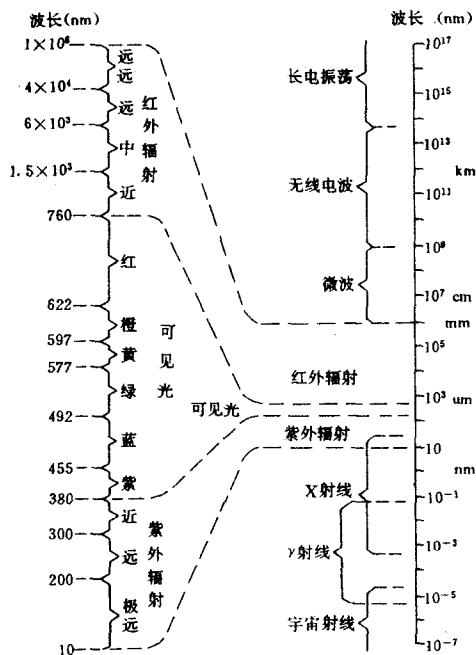


图 1-1 电磁波谱

(郝允洋等, 1988)

部分。其光谱区的标尺通常采用波长(λ),有时也用频率(ν)和波数($\bar{\nu}$),它们之间的关系是:

$$\lambda = c/\nu = \frac{1}{\bar{\nu}}$$

式中 c 是真空中光速。可见光至紫外波段波长单位用 nm(纳米),红外波段波长用 μm (微米),频率单位用 Hz(赫兹),波数单位是 cm^{-1} (每厘米)。

可见光是波长在 380—760nm 范围内的光辐射。不同波长的可见光,引起人眼的颜色感觉不同,波长由长到短,对应着的颜色感觉由红变化到紫。一般认为:

红色	770—620nm	橙色	620—590nm
黄色	590—560nm	黄绿色	560—530nm
绿色	530—500nm	青色	500—470nm
蓝色	470—430nm	紫色	430—380nm

牛顿是阐明白光由 7 种单色光组成的第一位科学家。他用 7 种颜色来标志这 7 种单色光,它们分别为红、橙、黄、绿、青、蓝、紫。用一块三角棱分光镜可以把白光分解为 7 种单色光光谱。如果把这 7 种单色光再用一块棱镜聚合到一起,就可以得到白光(图 1-2)。由此证明白光确实

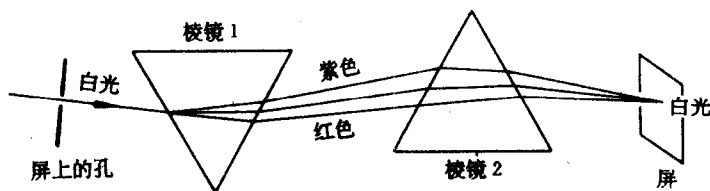


图 1-2 棱镜 2 使牛顿光谱再组合而成为白光

是多种单色光的混合物。为了说明日光的光谱色,牛顿曾用圆盘彩轮来加以形象表示(图1-3)。白色位于彩轮中心,成对角的颜色为互补色。牛顿对颜色的划分只是粗略的,实际上单色光的颜色是连续渐变的,不存在严格的界线。且单色光的颜色感觉随着光的强度变化而变化。实验表明,光谱上除了 3 个点(572nm、503nm、478nm)不受光强变化影响外,其他各波长的颜色都会略有改变。

表达光的颜色变化的另一种定量方法是国际上公认的 CIE 颜色系统。图 1-4 给出 CIE 系统的一个色品图,一条马蹄形的曲线范围内表示从 400nm 紫光—700nm 的红光之间的颜色序列。它可以把人眼能分辨出的从红色→紫色的 128 种颜色定量表示出来。图中连接红色与紫色的一条虚直线上的点也代表一系列由红色和紫色按不同配比所构成的色光,这些色光在牛顿光谱中没有,故也称为非光谱色,如紫红、品红等。图 1-4 中的 W 点表示白色,它是由各种颜色混合而成的,代表标准日光所显示的白色。

为了准确地理解颜色的特点,必须知道颜色的 3 个基本要素:①色彩。它是指除了白色、黑色及二者之间一系列灰色之外的颜色,也就是图 1-4 中曲线上各

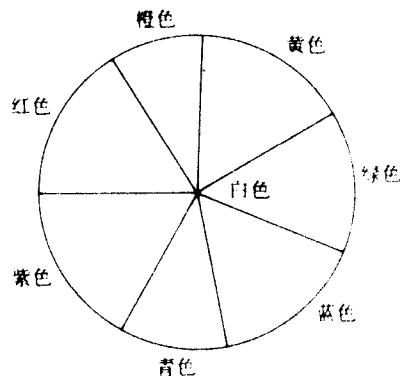


图 1-3 牛顿的彩轮

点的饱和颜色。②颜色饱和度(简称色度)。也就是所谓的颜色浓淡程度。图 1-4 中曲线上各点所表示的颜色均为完全饱和,曲线内各点(除 W 点外)所示的颜色为非饱和颜色,其色度由白色在颜色中所占的比例决定。如曲线上某点与 W 点作一连线,那么该连线上的点距 W 点越近,则其色度就越低。反之,则色度越高。③颜色的亮度。是指色光的发光强度,发光强度越大,颜色亮度就越高。除了颜色三要素外,还要注意不同色彩对人眼有不同刺激程度。在色度和亮度相同的条件下,绿色和黄色光对人眼的刺激强度比蓝色和红色光要大些。这说明人眼对绿色和黄色光线的感觉更为敏感些。这就是为什么在交通标志灯中常用绿灯和黄灯的缘故,珠宝首饰中,绿色和黄色也是主导颜色之一。

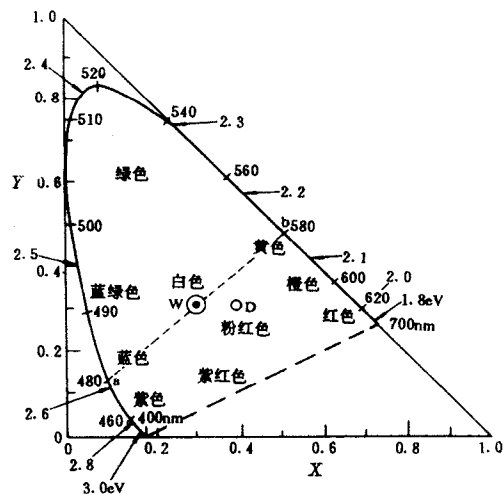


图 1-4 色品图

经过图 1-4 中的 W 点任作一条直线(如 ab 线),该直线与曲线的两个交点代表的两种饱和色彩称为互补色对,呈互补色对的色光经混合后可以产生白光或在连线上任意一点的非饱和色彩。如,图 1-4 中 ab 线与曲线的交点,一个代表 480nm 的蓝光,另一点代表 580nm 的黄光,它们组成互补色对。换句话说,从白色光中除去黄光,就可以得到蓝色光,反之亦然。当二者以不同比例混合时,就可以得到不同的色彩,这些色彩均落在 ab 线上。不同色彩的混合,可以用颜色杠杆定律表示,如图 1-5 所示,色彩 A 的量为 a ,色彩 B 的量为 b ,二者混合后产生色彩 C,当 $a > b$ 时, C 趋近于 A, $a < b$ 时, C 趋近于 B。

另外,对于某一种色彩(尤其是非饱和色彩),它可以有多种组成方式,但肉眼却区分不开它实际的色彩组成,只有借助于分光光度计或分光镜才能有效区分。如图 1-4 中的 D 点,代表粉红色的光,它可以由中等亮度的色饱和度为 25% 的 620nm 红色光构成;也可以由红色和蓝绿色光混合而成;还可以由红色、绿色和紫色光混合而成等等。对于人眼,这种同色异构的色光看起来完全一样。许多不同种类的宝石,常有肉眼难以区分的同样的颜色,但由于致色原因不同,故它们的色光组成也不一样,因此,可以根据宝石的吸收光谱来鉴别宝石。这在后面还将专门讨论。

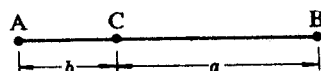


图 1-5 颜色杠杆定律

二、颜色的感觉

前面已提到过,颜色是人眼对光的一种感觉。那么,这种人眼的感觉形成机理究竟是怎样的呢?不同学者对此提出不同的论点来解释,相互之间长期争论不休。为了使大家对颜色视觉的机理有一个基本认识,这里主要介绍一下现代颜色视觉理论中比较公认的三原色学说。

三原色学说由 19 世纪的赫姆霍尔兹提出。他主要是根据红、绿、蓝三原色可以混合出各种不同色彩颜色的混合规律,假设人眼视网膜上有 3 种神经纤维,每种神经纤维的兴奋都引起 1 种原色的感觉,也就是说每种神经纤维都对特定范围的光有强烈感应。当光作用于视网膜上时,可以同时引起 3 种神经纤维的兴奋,但对于不同波长的光,3 种神经纤维兴奋程度是不同

的,由此引起人眼产生不同的颜色感觉,一般感觉到的颜色由兴奋程度最高的那种神经纤维决定。赫姆霍尔兹用图解(图 1-6)说明了三原色学说的基本原理。由图中可以看出,当光为长波(红光)时,3 种神经纤维同时受到刺激,但红色神经纤维的兴奋最强烈,因此人眼就有红色感觉。如果光为全色日光,由于光刺激引起的 3 种神经纤维兴奋程度同样强烈,就会产生白光的感觉。反之,若没有光的刺激或刺激太弱时,则产生黑色感觉。总之,对任意可见光,3 种神经纤维都有其特有的兴奋水平,3 种神经纤维不同程度地同时活动就使人眼产生了相应的颜色感觉。同时,颜色亮度感觉是 3 种神经纤维中每种神经纤维提供的亮度感觉之和。

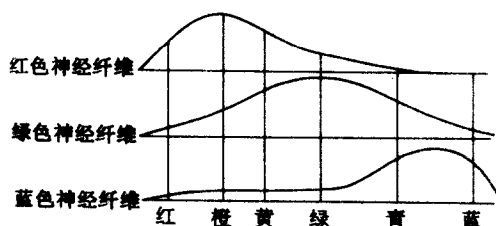


图 1-6 赫姆霍尔兹图解
(转引自汤顺青,1990)

颜色的三原色学说很好地解释了各种颜色的混合现象,也为颜色的生理基础研究打下了良好的基础。近 20 年来,视觉生理学研究结果证明,人眼视网膜上确实含有 3 种不同类型的锥体细胞,这 3 种锥体细胞中分别含有 3 种不同的视色素。采用不同实验方法,如眼底反射分光光度法、显微分光光度法等测得这 3 种不同光谱敏感性的视色素的光谱吸收峰值分别在 440—450nm、530—540nm、560—570nm 处,它们的吸收光谱曲线见图 1-7,可分别称这 3 种视色素为亲蓝、亲绿、亲红视色素。当外界光辐射进入人眼时,3 种锥体细胞按它们各自的吸收特性吸收不同光的成分,锥体细胞的视色素在吸收光子之后,会发生化学反应,视色素被分解漂白,同时触发生物能,引起神经活动,将视觉信息通过双极细胞和神经节细胞传至神经中枢,从而产生了视感觉。视色素的分解漂白程度及产生的生物能的大小与锥体细胞吸收的光子数量有关,光子数越多,则视色素漂白程度越高,所产生的视觉信号越强。人眼对各种色彩的感觉,就是不同光辐射对 3 种色素不同程度漂白的综合结果。亮度感觉是 3 种锥体细胞提供的亮度之和。

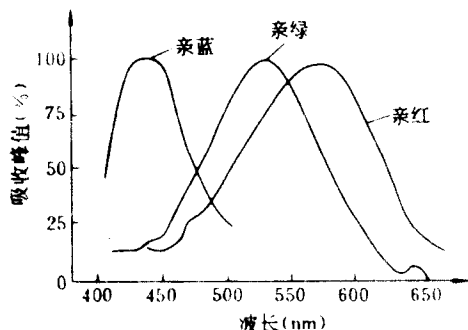


图 1-7 视色素吸收光谱曲线图
(汤顺青,1990)

以上所说的 3 种锥体细胞对光的感受,我们称之为入眼的明视觉。它包括颜色和亮度的双重感觉。当外界光辐射很弱时,3 种锥体细胞就不敏感,此时,人眼中 1 种杆体细胞开始起作用,它含有紫红视色素,测定的光吸收峰值在 500nm 左右。此时,人眼只有明亮感觉,而无法分辨颜色,这称为暗视觉。在暗视觉条件下,人眼中仅有紫红色视色素吸收光子,并发生光化学反应。如在黑夜中,人们只能借助星光看清周围事物轮廓,而无法分辨颜色,除非照明光足够强,才能看出物体颜色。

明视觉与暗视觉的相互转化需要一定时间,一般要 5—15min。这一点人们在日常生活中常有体会。如,当人们从阳光下突然走进一间光线很暗的房间时,一时会什么都看不见,两眼一抹黑,但过一会,就会适应房间的光线,而逐渐看清楚房内情况。反之,在黑暗中行走的人,当突然受强光照射时,会眼前一片白,什么也看不清,但过一会儿,也可以适应。

第二节 宝石的颜色

宝石的颜色是人眼、光和宝石之间作用的结果。具体地讲,就是人眼对光与宝石相互作用后所产生的光辐射的感觉。因此,宝石颜色本质上仍然是光与人眼作用的结果,只是此处的光与宝石性质有密切的关系,反映宝石的光学特性。下面讨论宝石颜色的几个方面。

一、光与宝石的相互作用

当一束光照射到一块半透明或透明宝石上时,那么入射光线与宝石的相互作用有多种方式(如图 1-8 所示)。

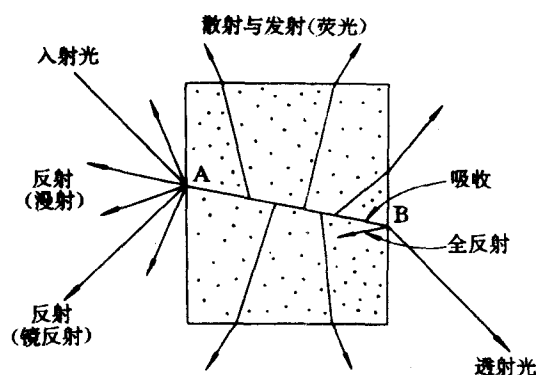


图 1-8 一束光通过一块部分透明宝石时的路径

1. 光的反射作用

光的反射作用是光在宝石表面被反射,而改变传播方向的过程。当宝石表面平整光滑时,就发生镜反射,反射光遵循几何光学中的定律,如果宝石表面粗糙不平,那么光就发生漫反射。

2. 光的透射作用

光的透射作用是部分光在穿过宝石之后,又重新进入空气的过程。不同宝石的透射能力是不同的。宝石透明度越高,透射光的能力就越强,另外,不同波长的光透过宝石的能力也不一样,这与宝石对光的吸收特性有关。

3. 光的吸收作用

宝石对光有不同程度的吸收作用,对不同波长的光的吸收程度也不同,这称为选择性吸收。当入射光为全色日光时,宝石吸收光的颜色与透过光的颜色为互补色。如当宝石吸收了红色光时,透射光就为绿色,宝石就呈绿色;当宝石对各色光吸收程度相等时,宝石就呈灰色,吸收越强烈,色调越深;当宝石对所有光线完全吸收时,宝石就呈现黑色;当宝石对光没有吸收,或吸收作用很弱时,入射光绝大部分都透过了宝石,那么,宝石就呈无色透明状。

4. 光的全反射

当光线从宝石一面进入,传播到达宝石另一个界面时,光并没有进入空气,而是被反射回宝石中,这种现象称为全反射。全反射作用与宝石和空气的折光率比及临界角有关。全反射可