

天然宝石的优化技术

金刚石的宝石学特征及改色研究

何雪梅 吴国忠 余晓艳

(中国地质大学珠宝学院, 北京 100083)

众所周知, 金刚石 (宝石级称钻石) 是人类最早发现的宝石矿物之一, 它以高硬度、高折射率、高色散等特性, 不仅在工业上广泛应用, 而且在宝石王国占有至高无上的地位。90 年代至今, 全世界金刚石年产量已超过几千万克拉, 而达到宝石级的金刚石仅占总产量的 20%。但这 20% 的钻石价值相当于 80% 工业钻价值的五倍, 钻石交易额, 在世界珠宝贸易额统计中约占 80%。

颜色是钻石的主要品质特征之一。对于一定重量、洁净度及切工的钻石来说, 颜色可在很大程度上影响它的价格。通常, 天然产出的绝大多数钻石属无色—浅黄色系列, 而粉红色、蓝色、绿色、金黄色钻石, 由于其极罕见, 常被作为珍品收藏, 价格昂贵。因此, 长期以来, 人们一直有着一种愿望, 就是将为数众多的仅颜色不佳的工业钻改为受人喜爱的“彩钻”, 从而提高它们的价值。目前, 人们已能运用现代改色技术和手段, 将颜色不佳的钻石改为不同色调, 使这一愿望成为了现实。

本文研究了南非、辽宁、山东等地金刚石样品的宝石学特征, 比较了它们的物理化学性质的异同, 通过对样品的红外吸收光谱、电子顺磁共振光谱 (ESR) 及可见光吸收光谱的测试和分析, 获得了样品色心的诸多信息, 并分析了金刚石的颜色成因, 对样品进行了改色实验, 并进一步探讨了金刚石改色的反应机理和改色后样品的光学特征, 为天然彩钻与改色彩钻的鉴别提供了有关依据。

1 金刚石样品的宝石学特征

本文所选样品在晶体外形上多具八面体、菱形十二面体、八面体与菱形十二面体的聚形、双晶、多晶体及不完整晶体碎块等, 其表面微形貌丰富, 几乎包括了金刚石所具有的全部表面生长特征和蚀像, 从而使部分晶体的透明度表现为半透明和不透明, 也使金刚石的光泽有强、弱之分。山东样品大多数为浅黄色和棕色, 平均密度较大 (3.529 g/cm^3), 多含橄榄石包体。南非和辽宁样品均为无色, 透明度较好, 平均密度 (分别为 3.459 g/cm^3 和 3.515 g/cm^3) 较小; 彩色样品透明度较差, 内部杂质及裂隙多, 因而结构松散, 平均密度也最小 (3.432 g/cm^3)。

在紫外光及阴极射线下观察样品的荧光特征, 发现样品的透明度、内部包体、杂质多少、裂隙及本身颜色对其发光性均有影响。山东样品多发黄绿色荧光, 辽宁样品多发绿黄色荧光, 南非样品以淡蓝白光居多。改色后样品的荧光强度增大, 这与其杂质氮形式及色心的转型密切相关。

从红外光谱上可观察到大多数样品在 $7\sim 10 \mu\text{m}$ 区域内具特征杂质峰, 并根据 1282 cm^{-1} 峰 (N_2) 和 1176 cm^{-1} 峰 (B_1) 的吸收强度计算出了 A 型氮和 B 型氮的含量。且 A 型氮含量

总体来讲大于B型氮的含量。通过对样品进行顺磁共振(ESR)谱的测定,发现所有样品均受到不同程度的天然放射性物质的辐射,且大部分样品顺磁氮含量很低,仅少数几个样品具超过标样($3.14 \times 10^{14}/\text{cm}^3$)的 $n \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 浓度。各产地样品顺磁N的分配无大区别。由可见光吸收光谱分析了样品的色心种类,大多数样品具 N_3 (415 nm)和 H_3-H_4 (503 nm, 496 nm)吸收,部分样品具595 nm和637 nm吸收。

通过以上对金刚石样品宝石学特征的分析,可将其进行如下分类:山东样品的I_aA型金刚石居多,少数为II_a型及II_a-I_bA混合型金刚石;辽宁和南非样品以I_aA型为主,也有I_aA-I_b混合型金刚石存在。

2 金刚石的颜色成因

颜色是宝石的主要品质特征。一般认为,金刚石的颜色同晶格中的点缺陷引起的色心有关。点缺陷的存在意味着在某个结点上周期性被破坏了。原子结构缺陷捕获了电子或空穴则形成电子中心或空穴中心,当这些中心在可见光谱范围内造成吸收而产生颜色时,则被称为色心。金刚石中主要包含两类色心:杂质引起的色心和辐射损伤色心。

金刚石中主要的杂质是氮,其次是硼、氢和铝等。氮在金刚石晶体中有多种存在形式,从而形成了多种氮杂质中心,成为宝石级金刚石颜色的主要控制剂。金刚石主要的杂质色心如下:①C心,也称孤氮中心,该色心使金刚石呈“Canary”黄;②硼心,使金刚石呈蓝色;③A心和B心,不直接影响金刚石的颜色,又称为“间接色心”;④ N_3 中心,使金刚石呈现出“Cape”黄色。

辐射损伤是使金刚石具有复杂颜色的重要因素。当辐照射线的能量高于晶体的阈值时,碳原子被打入间隙位置,形成一系列的空位-间隙原子对,使金刚石的电子结构发生变化,从而产生了一系列新的吸收,使金刚石着色。当受辐照的金刚石被加热到一定温度时,这些空位会发生移动,其中一些被不同形式的缺陷所捕获,从而形成一系列新的稳定的辐射损伤中心,这又改变了金刚石的颜色。此外,使金刚石致色的另一因素是,当金刚石遭受大剂量的辐照,尤其是重粒子(如 α 粒子)辐照时,出现扩展的损伤区,使金刚石的晶格发生畸变,因而使吸收谱的短波出现陡峻的吸收。常见的辐射损伤色心有以下几种:①GR₁心(1.673 eV),使晶体呈现蓝色或绿色;②637心(1.945 eV),使晶体呈现绿黄色、浅褐色;③595心(2.086 eV),主要出现在褐色、黄色、绿色调的金刚石中;④ H_3 和 H_4 心(2.463 eV和2.499 eV)及3H心(2.462 eV),使金刚石呈现“Fancy”黄色;⑤477心(2.600 eV),此类金刚石在日光下呈一种诱人的琥珀色调。除以上辐照色心外,金刚石经辐照及退火后还会产生位于近红外区谱线吸收的两个中心主心 H_{1b} 和 H_{1c} 心。 H_{1b} 为2024 nm, H_{1c} 为1936 nm,它们对颜色的贡献不大,但在天然彩钻和人工改色彩钻的鉴别中起着重要的作用。

由此可知,金刚石的颜色是由金刚石中的氮、硼等杂质形成的缺陷,以及在金刚石形成后漫长的地质历史中所遭受的高能粒子或放射线的辐射再经过退火等过程中所形成的空位,空位与杂质复合而得到的色心所引起的。这些色心如何使金刚石呈色,可以用能带理论加以解释。天然金刚石的颜色很丰富,其致色因素也复杂得多,一种颜色的呈现往往是多种色心以不同方式和强度组合在一起的结果。因此,在研究金刚石的颜色时,除了注意某一种色心对颜色的贡献外,更要注意多种色心组合的影响。

除色心外,金刚石还会有其它致色因素,如包裹体(固、液、气相)、塑性变形形成的位错、缺陷以及其它原因对光的吸收、反射都会导致金刚石着色。目前,人们对金刚石颜色的

成因仍在进行不断地探索。据悉,一些产自澳大利亚的天然致色、无导电性的灰蓝色钻石,其颜色是含氢的结果,产于“和平”金伯利岩的玫瑰紫金刚石,其颜色可能是存在着细的、弥散的石墨造成的。最珍贵的粉红色金刚石其颜色成因被认为是与晶体尚处在地下时的晶体变形有关。也有人认为粉红色与I_b型金刚石中顺磁氮的含量及637心有关。总之,要彻底揭开金刚石颜色成因的奥秘,还需从结构特征、晶体缺陷方面进行更深入的研究。

3 金刚石的改色研究

通过对样品的测试和色心分析,笔者有目的地选择了两种改色试验方案:一是常规的单辐照源与热处理的方法;二是多辐照源与热处理相结合的方法。

辐照的本质是提供激活电子和格位离子或原子发生位移的能量,从而形成辐照损伤色心。其过程,实际上是利用辐照源的高能粒子或射线辐照晶体,通过粒子或射线与晶体中的离子、原子或电子相互作用的过程。这种作用有以下三种形式:①逐出物质原子结构中的电子,形成电子-空穴对;②逐出物质的晶格原子,形成穴位-间隙原子;③能量粒子进入原子核。以上三种形式所需的辐照能依次增强。金刚石辐照产生色心的过程较为复杂,其往往是多种形式的组合。辐照损伤一般能产生电荷缺陷色心和离子缺陷色心两大类。晶体中的电荷缺陷色心是指晶格点阵上的离子或原子仅在带电的性质上发生变化而形成的色心,而该晶格位置上的离子或原子既不增加也不减少。一般来说,各种辐照源与晶体的相互作用,首先是晶体从辐照场中吸收了能量,使晶体中的一些离子或原子在电子态或带电性质上发生变化,从而形成了电荷缺陷色心。其机理与辐照源有关。离子缺陷色心的形成是晶体中正常晶格位的离子或原子在位置上发生了变化而形成的。如晶格位上的负离子空位、正离子空位、空位聚集、填隙离子或原子等。离子缺陷色心应先于电荷缺陷色心的存在,即应先存在“电子心先质”(Electron Presursor) - “空位”,而后才能形成“电子-空穴”色心,被激活的转移电子才不会很快返回原位,色心才能稳定,颜色才能持久。

有时单纯的辐射往往得不到我们所需要的最终颜色,因此还需要进行色心转型。本文实验采用的是热致转型,即通过改变晶体的温度来实现色心转型。热致转型亦称“热处理”或“退火”。一般来说,热处理是辐照作用的逆行为,它能使辐照作用捕获的电子释放出来,从而破坏辐照产生的色心,若被捕获的电子释放后不能返回原位,又被另一种缺陷中心所捕获,这时则可形成新的色心,实现色心转型。通常,空位是GR心的基础,空位和空穴中心在形成后便开始活动,随着温度的升高,这些空位和空穴开始大规模移动,并且在晶体中均匀扩散,这一过程有利于A心和B心对空位的捕获,形成大量的H₃和H₄中心,使GR心遭到破坏。但随着温度的进一步提高,空位获得的能量将超过A心和B心对它的束缚,从而又造成H₃-H₄中心破坏。因此,热致转型可使色心多次转换。595心与H_{1b}-H_{1c}心的转型也是如此。

采用多种辐照源相结合的方法对样品进行辐照,可使改色后的颜色更深、更明亮,不但可缩短辐照周期,还可压缩热处理的保温时间,色心稳定,效果明显优于常规的单辐照源辐照的方法。改色后样品的颜色为亮绿色、深绿色、浅绿色、黄绿色、海蓝色、浅海蓝色、Fancy黄色、浅褐色、亮褐色等。颜色的不同,主要受杂质氮的存在形式及样品类型的影响,也与晶体中的变形缺陷有关。同一色心,颜色深浅与辐照剂量成正比。改色后样品荧光增强,且红外光谱,E、S、R谱,可见光吸收光谱也有明显的变化。

就目前来说,关于彩色钻石的宝石学特征和鉴别,还有一系列无法回答的问题,从金刚石的改色方法看,我们仅是采用物理方法对金刚石的颜色方面进行了改观,未添加任何其它

物质进入金刚石晶体内,由于改色金刚石晶体色心稳定,因而作为首饰使用时颜色持久不褪,且对人体无害,无放射性(个别用反应堆中子辐照的金刚石有少量放射性,应排除此种辐照方法,可用较纯“快中子”辐照取而代之)。因此,金刚石改色如蓝宝石、黄玉改色一样属宝石改善范畴,并且在放射性方面还优于黄玉改色。尽管目前许多人受传统观念的影响,只青睐于无色透明的钻石,但随着时间推移、观念的转变,相信彩钻会逐渐被人们所认识,改色彩钻也会象改色蓝宝石和改色黄玉一样为人们所接受。希望将来有越来越多的人能拥有一颗多姿多彩、灿烂夺目的彩钻。

<http://www.kcdz.ac.cn/>