

HPHT 合成钻石在首饰中的鉴别特征

朱红伟, 李 婷, 李桂华

(国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 山东 济南 250014)

摘 要: 国家黄金钻石制品质量监督检验中心收到待检的百余件群镶钻石首饰中发现混有大量 HPHT 合成黄色钻石。采用宝石显微镜、红外光谱仪、X 射线荧光光谱仪、紫外-可见分光光谱仪、紫外荧光灯、DiamondView™ 等对 HPHT 合成钻石样品做了详细地测试与分析。结果表明, 这些 HPHT 合成钻石样品具有较为统一的黄色, 放大检查可见合成钻石内部含有大量棒状、柱状、细小微粒状的铁镍合金包裹体, 且几乎都有磁性, 有些磁性甚至较强; 样品的红外反射光谱非常特征, 均具有明显的 $1\ 131\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰, 为 Ib 型钻石, 而 Ib 型钻石在天然钻石中极少见到; X 射线荧光光谱测试显示有强烈的铁峰和镍峰, 且在短波紫外线下多数具有绿黄色荧光。HPHT 合成钻石在 DiamondView™ 下具有不同程度的黄绿色荧光, 部分具有黑十字现象。

关键词: HPHT 合成钻石; 红外光谱; X 射线荧光光谱; 显微镜; DiamondView™

中图分类号: TS93

文献标识码: A

文章编号: 1008-214X(2014)05-0028-06

Identification Characteristics of HPHT Synthetic Diamonds in Jewelry with Cluster Setting

ZHU Hongwei, LI Ting, LI Guihua

(National Gold & Diamond Testing Center, Ji'nan 250014, China)

Abstract: A lot of yellow HPHT synthetic diamonds were found in hundreds pieces of cluster set diamond jewelry, which were received by National Gold & Diamond Testing Center. The HPHT synthetic diamonds were tested systematically by using gem microscope, infrared spectrometer, X-ray fluorescence spectrometer, ultraviolet-visible spectrophotometer, ultraviolet fluorescent lamp and DiamondView™. The results show that the colour of HPHT synthetic diamonds is relatively consistent yellow with a large number of rod-like, columnar, fine particulate iron-nickel alloy inclusions. Almost all of these synthetic diamonds are magnetic, even strong magnetic. HPHT synthetic diamonds have an apparent infrared absorption peak at $1\ 131\ \text{cm}^{-1}$. It indicates these diamonds belong to type Ib diamond which are not common in natural diamonds. Strong peaks of iron and nickel could be tested by X-ray fluorescence. HPHT synthetic diamonds almost exhibit yellow-green fluorescence under short-wave UV fluorescence. HPHT synthetic diamonds display yellow-green fluorescence in varying degrees under the DiamondView™, and individual shows a black cross phenomenon.

Key words: HPHT synthetic diamond; infrared spectroscopy; X-ray fluorescence spectroscopy

收稿日期: 2014-02-24

作者简介: 朱红伟(1982-), 男, 工程师, 宝石及材料工艺学专业, 主要从事珠宝首饰检测与教学工作。

py; microscope; DiamondView™

18世纪后期证实了钻石和石墨都是由C元素组成后,合成钻石的研究工作就开始进行了,直到20世纪中叶在实验室才合成了钻石,但主要以工业级钻石为主。随着合成钻石技术的不断改进和完善,20世纪90年代陆续地研发了具有商业价值的合成钻石。吴舜田对天然钻石的红外光谱特征做了较详细的分析;何雪梅依据天然金刚石的红外光谱特征将其系统分类;陆太进对目前钻石的优化处理及合成钻石的进展做了相关报道;薛源等对高温高压合成黄色钻石颜色成因及改色的光谱特征做了研究;汤红云等对天然、合成、改色钻石的红外光谱特征研究测试;李桂林等对高温高压处理钻石的谱图特征做了综合描述;常娜等对Ia型褐色钻石的改色做了相关研究;吴改等对CVD合成钻石的红外及拉曼光谱做了较为详细的分析;吕晓敏等对CVD合成钻石的生长结构及紫外荧光特征做了相关研究;宋中华等对CVD合成钻石的特征做了进一步阐述^[1-12]。最近两年国内对于合成钻石的报道主要集中在CVD合成钻石的鉴定以及合成钻石的改色处理上,而且做的相关研究都是基于裸石,对HPHT合成钻石的报道很少,并且这些研究报告主要也

是针对裸石,对于首饰中的合成钻石的鉴别特征的研究极少。

当0.003~0.005 ct合成钻石以群镶方式混杂于钻石首饰中时,如何快速有效地将其鉴别出来显得尤为重要,笔者对这一问题将展开较为细致的研究。

1 样品来源

近期,国家黄金钻石制品质量监督检验中心在客户送检的三百余件钻石首饰中,发现百余件钻石群镶首饰都含有黄色钻石,后经检测这些黄色钻石均为高压高温(HPHT)合成钻石。

2 测试方法和分析

2.1 外观特征

百余件钻石群镶首饰样品都含有大量深浅不同的黄色、褐黄色钻石,颜色相对一致(图1),钻石大小多为0.003~0.005 ct,在紫外灯下几乎都具有黄绿色荧光。在检测过程中如遇到类似样品应引起怀疑。



图1 部分样品图片

Fig.1 Pictures of some samples

2.2 宝石显微镜观察

在宝石显微镜下观察,发现这些合成钻石大多内部具有典型包裹体,主要呈短柱状、棒状、不规则状,或呈细小的微粒状,散布于整个钻石

中(图2);在反射光下这些包裹体均呈现金属光泽,透射光下不透明,应为 HPHT 合成钻石中的铁或铁镍合金触媒金属包裹体。其中部分钻石内部较为洁净,但在紫外灯下几乎都具有黄绿色荧光。

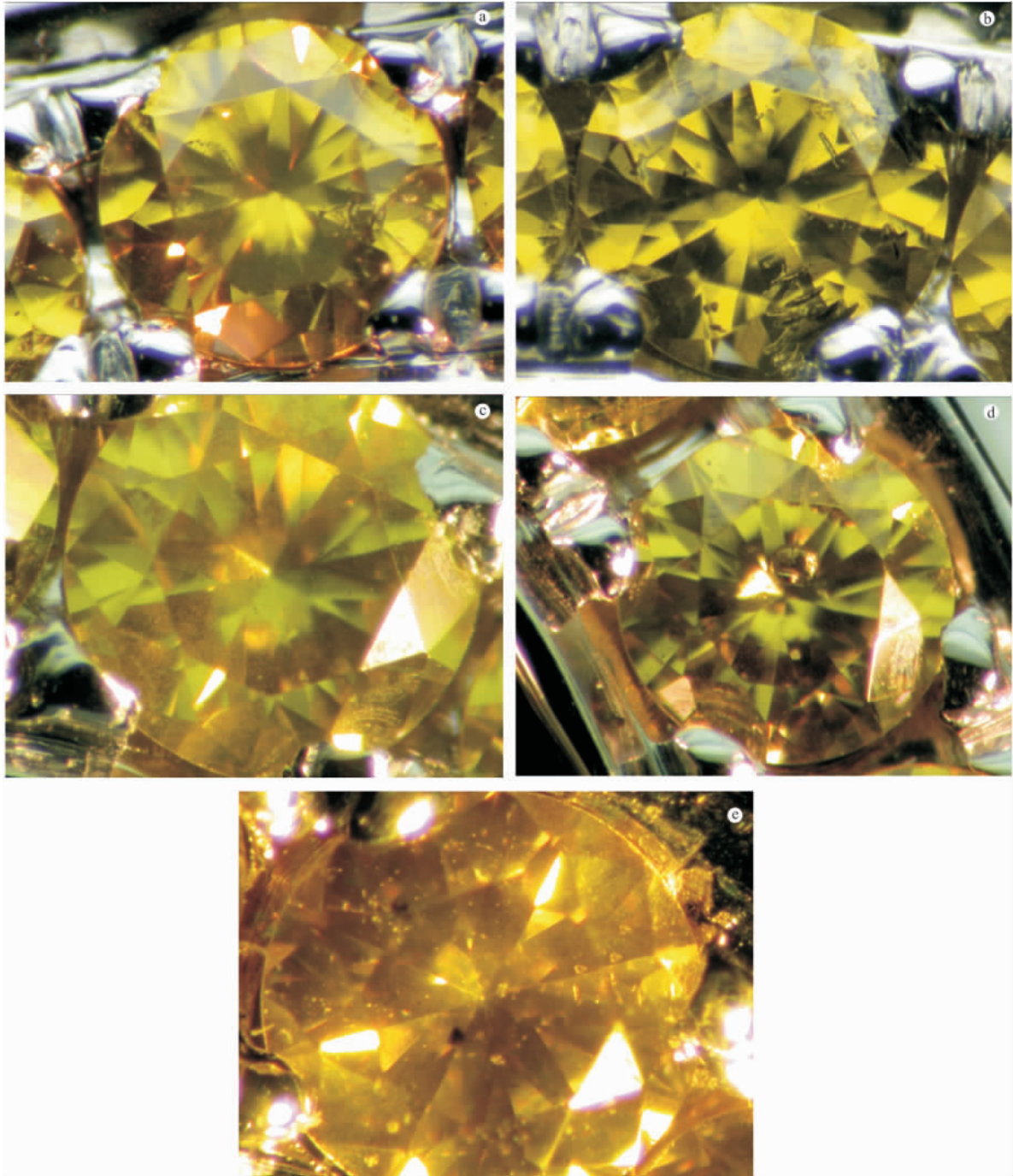


图2 合成钻石样品中的典型包裹体

Fig. 2 Typical inclusions of synthetic diamond samples

- a. 不规则状的金属包裹体;b. 平行棒状金属包裹体;c. 细小微粒状金属包裹体;
d. 短柱状金属包裹体;e. 柱状和角粒状金属包裹体

2.3 红外光谱分析

实验采用德国 BRUKER TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪,利用漫反射附件,测试条件:室温 25℃,相对湿度 35%,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 64 次,测试范围为 400~4 000 cm⁻¹。

通过对大量合成钻石样品进行红外光谱测试,结果显示,所有样品均显示 1 131 cm⁻¹ 处的尖锐吸收峰(图 3),该吸收峰为氮原子在红外光谱中的特征吸收线,说明样品应属于 Ib 型钻石^[1-2]。然而,天然 Ib 型钻石极少,在自然界中大于 98% 的钻石为 Ia 型,其红外光谱的特征吸收峰位为 1 280,1 175 cm⁻¹(图 4),主要是由双原子氮和集体氮的吸收所致^[1-2,4]。所测试的天然钻石由市场上随机取得,均带有 GIA(美国珠宝学院)鉴定证书,腰部有镭射编码,内部具有黑色点状包裹体,与证书描述一致。

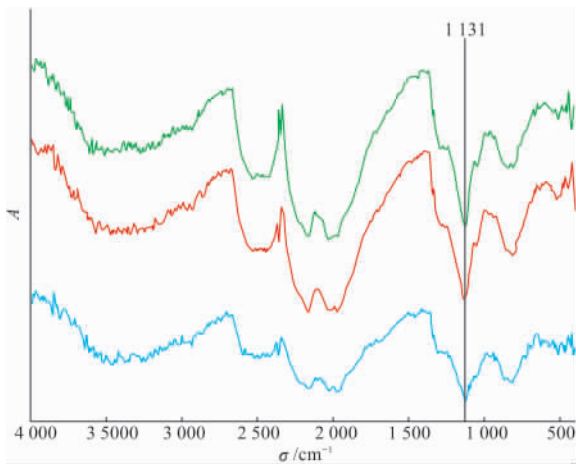


图 3 HPHT 合成钻石的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of HPHT synthetic diamonds

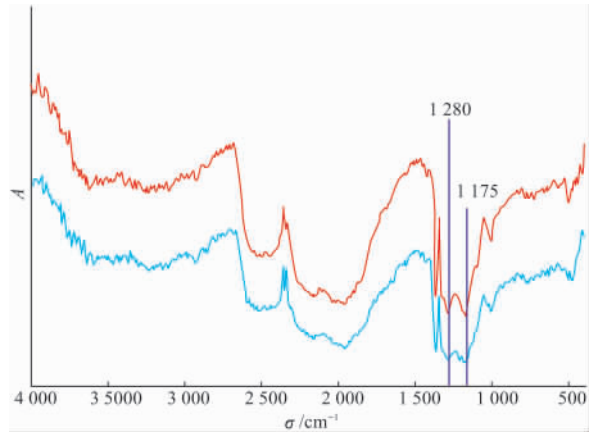


图 4 天然钻石的红外光谱

Fig. 4 Infrared spectra of natural diamonds

2.4 X 射线荧光光谱仪分析

X 射线荧光光谱分析(EDXRF)采用 Thermo NORAN Quan X EC 型能谱仪测试。测试条件:仪器采用 Rh 靶,测试时设定电压为 20 kV,电流为仪器自动控制,在真空状态下测试,选择中等厚度 Pd 滤片进行测试。测量托架时电流自动调整为 0.46 mA,测量 HPHT 合成钻石时电流自动调整为 0.02 mA。元素定性分析借助仪器软件自动寻峰功能和手动寻峰功能相结合的方式进行标注。通过检测发现首饰金属托材料中不含 Fe 和 Ni 元素(图 5a),合成钻石样品中含有一定量的 Fe 和 Ni(图 5b),而天然钻石中几乎不含有 Fe 和 Ni 杂质,进一步证实了宝石显微镜下的观察结果。

2.5 紫外-可见光分光光谱仪分析

实验采用 PE 公司生产的 Lambda 950 型紫外-可见光分光光谱仪,测试条件:测试范围为

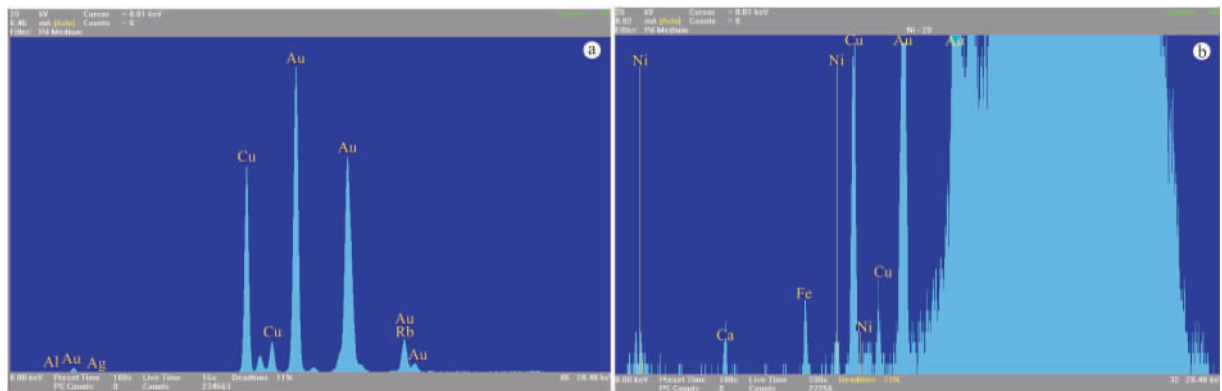


图 5 首饰金属托(a)和 HPHT 合成钻石样品(b)的 X 射线荧光光谱

Fig. 5 X-ray fluorescence spectra of precious metal of jewelry holder (a) and HPHT synthetic diamond (b)

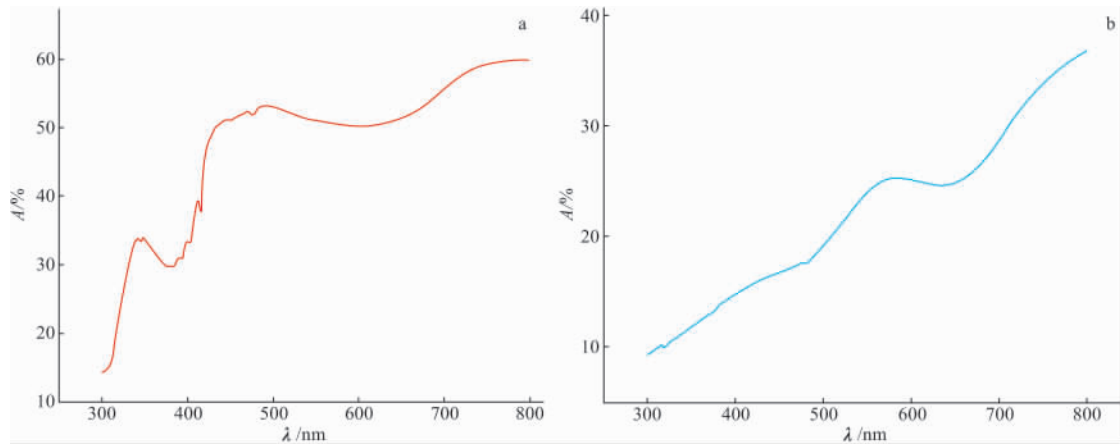


图6 天然钻石(a)和HPHT合成钻石(b)的紫外-可见吸收光谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of natural diamonds (a) and HPHT synthetic diamond (b)

300~800 nm,扫描间隔为0.5 nm,室温20℃,相对湿度45%。通过对合成钻石和天然钻石的测试发现,天然钻石中存在415 nm的吸收线(主要为Ia型钻石)(图6a),HPHT合成钻石中未出现此吸收线(图6b)。

2.6 磁性测试

在这批钻石首饰中,大多数合成钻石内部都含有或多或少的金属包裹体;金属包裹体具有磁性,可被磁铁吸引。为了进一步准确地测量,并避免金属托架对测量结果的影响,笔者将部分合成钻石从首饰上拆下,将钻石排列成一行,用磁铁靠近样品。结果显示,大多数合成钻石都会随磁铁的移动而摆动,部分钻石甚至被磁铁吸住(图7)。通过宝石显微镜观察这些被磁铁吸住的合成钻石,他们都含有较多的金属包裹体,一般呈现棒



图7 部分HPHT合成钻石被磁铁吸住

Fig. 7 Some HPHT synthetic diamonds are stuck by magnet

状。天然钻石很少具有磁性,且磁性一般都很弱。

2.7 紫外荧光特征

对首饰上拆下来的合成钻石样品做了紫外荧光特征分析,结果显示,在长波紫外线下样品均呈现惰性,在短波紫外线下多数样品为弱到中等的绿黄色荧光(图8)。而天然钻石一般在长波下的荧光强度强于短波下的荧光强度。

2.8 DiamondView™

在DiamondView™下观察样品,HPHT合成钻石均具有不同强度的黄绿色荧光(图9a),个别样品可见典型的黑十字现象(图9b)。天然钻石主要具有蓝白色荧光^[13-14]。

通过以上的测试可以确定此批黄色钻石为HPHT合成钻石。通过放大检查、红外光谱、X射线荧光能谱仪、DiamondView™、紫外-可见分光光度计等测试可以有效地鉴定它们。

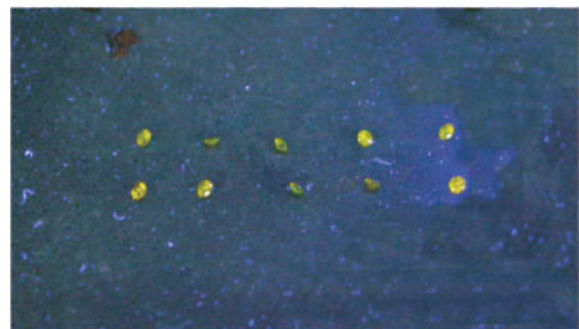


图8 HPHT合成钻石在短波紫外线下荧光特征

Fig. 8 Fluorescence characteristics of HPHT synthetic diamonds under shortwave ultraviolet fluorescence

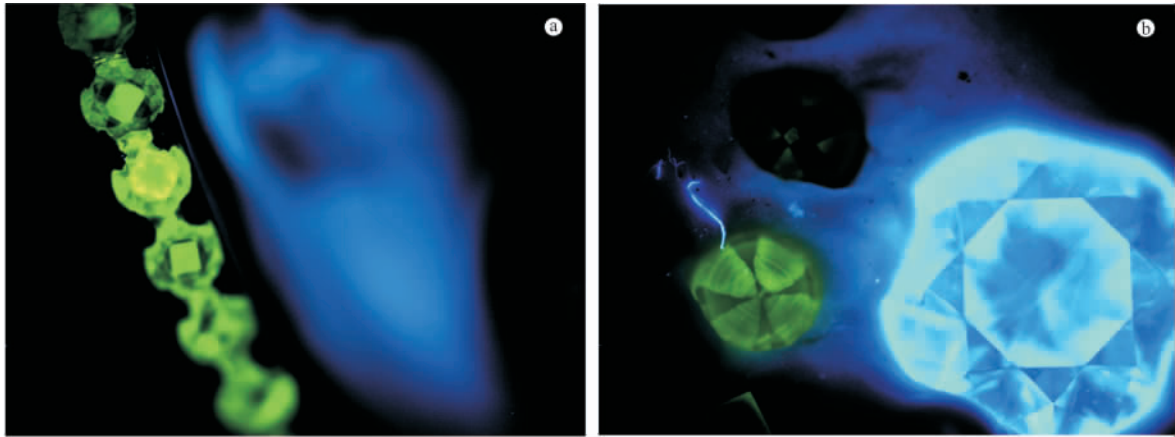


图9 在DiamondView™下HPHT合成钻石发黄绿色荧光(a)和黑十字现象(b)

Fig. 9 Yellow-green fluorescence (a) and black cross phenomenon (b) of HPHT synthetic diamonds under DiamondView™

3 结论

(1)该批送检首饰中的合成钻石呈现较为一致的黄色,放大观察其内部发现含有大量的铁镍金属包裹体,在反射光下显示金属光泽,透射光下不透明,鉴定为HPHT合成钻石。

(2)红外光谱测试结果显示,HPHT合成钻石均有由氮原子吸收所致的 $1\ 131\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰,为Ib型钻石,此类型钻石在自然界中极少。

(3)X射线荧光能谱仪测试合成钻石中含有明显的铁镍包裹体,磁性测试显示这些合成钻石几乎都具有磁性,有的甚至比较强,并且在短波紫外灯下多数显示绿黄色荧光。

(4)DiamondView™测试HPHT合成钻石均具有不同程度的黄绿色荧光,部分具有黑十字现象。

(5)紫外-可见分光光度计测试HPHT合成钻石不具有415 nm吸收。

参考文献:

[1] 吴舜田. 钻石的红外光谱[J]. 宝石和宝石学杂志, 1999, 3(1): 33-34.

- [2] 何雪梅. 天然金刚石的红外光谱特征及其分类[J]. 地质与勘探, 2000, 7(4): 45-47.
- [3] 陆太进. 钻石鉴定和研究的进展[J]. 宝石和宝石学杂志, 2010, 12(4): 1-5.
- [4] 张蓓莉. 系统宝石学[M]. 2版. 北京: 地质出版社, 2006: 5.
- [5] 薛源, 何雪梅, 谢天琪. 高温高压合成黄色钻石颜色成因及改色机理探讨[J]. 岩石矿物学杂志, 2014, 33(2): 120-130.
- [6] 汤红云, 涂彩, 陆晓颖, 等. 钻石的红外吸收光谱特征及其在钻石鉴定中的意义[J]. 上海计量测试, 2013(1): 2-6.
- [7] 吴改, 陈美华, 刘剑红, 等. CVD合成钻石的红外拉曼光谱分析[J]. 矿物学报, 2014, 9(3): 411-415.
- [8] 吕晓敏, 张玉冰, 兰延, 等. CVD合成钻石的层状生长结构和紫外荧光特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2013, 9(3): 30-35.
- [9] 宋中华, 兰延, 沈美冬, 等. NGTC实验室发现未揭示的CVD合成钻石鉴定特征研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2012, 12(4): 30-34.
- [10] Weerd F D, Royen J V. 高压高温处理的诺瓦钻石的研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2001, 1(3): 31-34.
- [11] 李桂林, 陈美华, 颜慰萱, 等. 高温高压处理钻石的谱学特征综述[J]. 宝石和宝石学杂志, 2008, 1(10): 29-32.
- [12] 常娜, 刘永刚, 谢鸿森. Ia型褐色金刚石高温高压改色研究进展[J]. 矿物学报, 2014, 3(1): 53-58.
- [13] 孙媛, 陈华, 丘志力, 等. 中国3个商业性钻石产地天然钻石的DiamondView™图像及其意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2012, 31(2): 261-270.
- [14] 曹百慧, 陈美华, 胡葳, 等. 合成钻石处理成红色钻石的机制及其特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2014, 6(3): 24-31.