

文章编号: 1000-4734(2014)01-0053-07

I a 型褐色金刚石高温高压改色研究进展

常娜^{1,2,3}, 刘永刚^{1*}, 谢鸿森¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国地质调查局 西安地质调查中心, 陕西 西安 710054)

摘要: I a 型金刚石是世界上最重要的金刚石种类, 约占金刚石总量的 98%。利用大腔体压机通过优化温度、压力和时间等因素改善工业用途的 I a 型褐色金刚石的体色, 是提高其经济价值并满足日益加剧的彩色金刚石市场需求的重要技术手段。但由于受金刚石原料的来源及实验技术条件的限制导致国内高温高压环境下对褐色金刚石的改色处理进展缓慢, 并且改色后的金刚石很难达到宝石级别。本文对自 20 世纪 60 年代以来国内外对 I a 型金刚石高温高压 (HTHP) 改色处理的研究及所取得的成果进行了总结。已有的研究显示, 在伴有塑性变形的基础上, 不同结构的杂质氮是主要的致色元素。根据高温高压环境下 I a 型褐色金刚石内部杂质氮反应原理以及动力学机理, 提出只要设计合理的样品组装方式以及恰当的改色处理所需的温压条件, 我国普遍使用的六面顶压机同样具备对 I a 型褐色金刚石进行商业化改色处理的潜力。

关键词: I a 型褐色金刚石; 高温高压实验; 改色处理; 六面顶压机

中图分类号: P578.1; P579

文献标识码: A

作者简介: 常娜, 女, 1988 年生, 硕士, 矿物学、岩石学、矿床学专业. E-mail: changna0130@163.com

金刚石集高硬度、高折射率、高色散等特性, 不仅在工业上应用广泛, 在宝石王国也占有至高无上的地位^[1]。目前, 全世界金刚石年产量超过一亿克拉, 但宝石级仅占 15% 左右; 中国是金刚石资源分布较少的国家, 年产量仅 30 万克拉左右, 其中宝石级约占 20%^[2]。在金刚石的物理性质中, 颜色是影响其品质和价值的重要参数之一。在自然界中, 绝大多数为 I a 型褐色金刚石, 天然的彩色金刚石尤其稀少。颜色的瑰丽、品种的稀有、消费者的热捧急剧加速了彩色金刚石的市场需求。但 80% 左右的金刚石由于晶形不完整、色深、净度级别太低等原因只能用于工业用途, 大大降低了金刚石的经济价值^[3]。

为了满足彩色金刚石贸易市场需求, 人们不断探索将褐色金刚石进行改色处理的办法。本文总结了自上世纪 60 年代以来国内外对 I a 型褐色金刚石高温高压 (HTHP) 改色的研究进展, 认为在伴有塑性变形的基础上, 不同类型的杂质氮是 I a 型褐色金刚石的主要致色原因。利用大腔体压机重新优化温度、压力和时间等因素导致金刚石结构中的部分空穴 (V^0) 被释放, 被释放

的空穴发生位移与不同结构的杂质氮结合形成新的呈色中心, 因此设计合理的样品组装方法, 调配温压与时间曲线是 I a 型褐色金刚石改色的关键。在此基础上, 作者认为我国普遍使用的六面顶压机具备对 I a 型褐色金刚石进行商业化改色处理的能力。

1 I a 型金刚石类型简介

天然金刚石晶体生成于地球深部 120~180 km 的上地幔, 复杂多变的高温高压地质环境使得绝大多数天然金刚石晶体内部含有较多的杂质和缺陷^[4]。根据内部结构中是否含有杂质氮及其氮杂质的结构特征和光谱特征 (尤其是红外光谱和紫外光谱), 一般将金刚石分为 I 型和 II 型 2 类, 其中 II 型金刚石在自然界中很少见^[5]。II 型金刚石不含杂质氮元素, 因电学性质的不同可分为 II a 型和 II b 型。其中 II a 型不导电, II b 型中含有少量的硼元素为半导体, 是天然金刚石中唯一能导电的。I 型金刚石中因杂质氮在晶格中的类型不同可以细分为 I a 型和 I b 型。其中 I a 型金刚石中碳原子被氮取代, 并在晶格以不同的聚合态形式存在。I a 型以杂质氮聚合的形式不同又可细分为 I aA 型和 I aB 型金刚石。I b 型金刚石中

收稿日期: 2013-01-06

* 通讯作者, E-mail: liuyonggang@vip.gyig.ac.cn

氮原子以分散的单原子形式随机占据金刚石结构中的碳原子^[5]。

金刚石形成之初, 杂质氮主要是以单原子氮 (N^0) (图 1) 的形式随机占据金刚石中碳的位置而存在, 形成 I b 型金刚石, 由于该结构在高温高压的环境下不稳定, 在较短的时间内迅速转变为稳定的聚合态双原子氮 (A 中心) (图 2) 成为 I aA 型, 因而在自然界中 I b 型金刚石一般较少见。金刚石长时间处于高温高压环境, 双原子氮进一步聚合转化为多原子氮 (B 中心) (图 3)、片晶氮 (D 中心), 并伴有 N_3 中心产生, 其中以 B 中心为主的金刚石称为 I aB 型。大多数天然金刚石以不同的比例混合含有 A、B 中心以及相伴生的 D 中心、 N_3 中心, 因此, 自然界中金刚石多为 I aA-I aB 型, 约占金刚石总量的 98%, 其中含 N 量在 0.1%~0.25% 之间^[5-7]。在一定塑性变形的基础上, 正是由于杂质氮的存在致使 I a 型金刚石吸收了蓝光, 从而呈现出了浅黄色、褐黄色、褐色的体色^[8-9]。

2 褐色金刚石高温高压改色处理研究状况

2.1 研究历史

金刚石颜色优化处理的方法主要有 2 种, 辐照处理和高温高压处理。自 1930 年就已经存在了利用高能辐射改善宝石级金刚石颜色的商业化处理方法^[10]。但由于经过辐照处理金刚石的残留辐射对人体具有潜在危害, 限制了消费者对辐照处理宝石的接受程度, 因此宝石学家、矿物学家一直致力于寻找一种对人体无害并具有较强的可行性的金刚石改色处理方法。

自 20 世纪 60 年代以来, 美国、日本、俄罗斯等国家相继开展了金刚石 HTHP 改色处理研究工作。其中 General Electric 公司在上世纪 60 年代初首先提出了一种金刚石可能的颜色变化预

测^[11,12]; 随后 Nikitin 等利用 HTHP 处理方法, 将 I a 型浅黄色金刚石转变成了黄色和黄绿色^[13]; Evans 和 Rainey^[14]于 1975 年成功地将 I a 型金刚石的黄色调减弱。70 年代末至 80 年代初, 一大批专利文献^[15-18]详细描述了天然和合成彩色金刚石颜色加深和改变的 HTHP 处理方法; 80 年代末, Sumitomo 进一步描述了特殊缺陷的形成和变化以及合成金刚石的 HTHP 颜色改善方法^[19-25]; 90 年代 Umeda^[26]则成功地改善了宝石级金刚石的亮度和颜色。此后不久, General Electric 公司^[27-31]和 De Beers 公司^[32-34]等大型珠宝公司在全球范围内发表了一系列天然褐色金刚石 HTHP 改色方法, 但这些褐色金刚石多为 II a 型, 所用仪器为两面顶压机, 处理后的金刚石颜色多接近无色至稍带灰色调^[33]。20 世纪末期, Nova Diamond 公司^[35]利用棱柱形压机成功地将 I a 型褐色金刚石处理成黄绿色、绿黄色、蓝绿色及粉红色的彩色金刚石。进入 21 世纪以后, 部分学者及商家将 HTHP 处理方法应用于改善或改变化学气相沉积法合成金刚石的颜色, 主要处理成黄色和浅褐色的色调^[36-38], 以达到商业之目的。

2.2 研究现状

20 世纪至今, HTHP 处理技术已成为越来越重要的金刚石颜色优化处理方法, 相对于辐照处理技术它具备更高的安全性。高温高压实验室模拟自然界中金刚石晶体生长环境, 人为地控制温度、压力及介质条件为金刚石晶体内部的缺陷及杂质原子提供足够的活化势能, 加剧其塑性变形强度从而改善或改变 I a 型金刚石中的晶格缺陷, 达到改色的目的^[1,39-40]。由于 I a 型褐色金刚石为金刚石的主要类型, 因此成为 HTHP 改色处理的首选材料。20 世纪末, Nova Diamond 公司^[35]利用棱柱式压机在 2000 °C, 6 GPa 的温压条件下成功将褐色调的 I a 型金刚石处理为自然界罕见

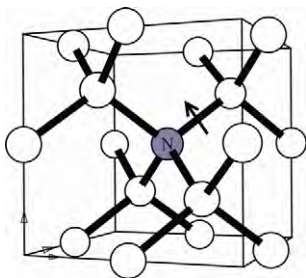


图 1 单原子氮 (N^0)^[44]
Fig. 1. Single atomic nitrogen.

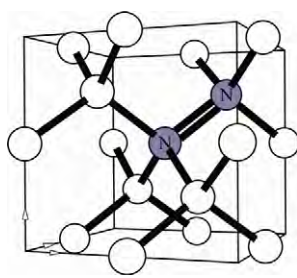


图 2 聚合态双原子形式氮 (A 中心)^[44]
Fig. 2. Diatomic nitrogen.

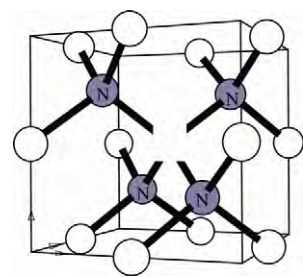


图 3 多原子氮 (B 中心)^[44]
Fig. 3. Aggregate nitrogen.

的黄绿色调。因此, I a 型金刚石经过高温高压的处理可以呈现出与原色不同的颜色, 甚至可以达到彩钻的级别, 其中褐色变成黄绿色的概率比较大。值得关注的是 Nova Diamond 公司^[35]所采用的棱柱式压机可在 30 min 内处理 10 颗颜色级别较低的金金刚石, 具有高效、成本较低等特点, 具备很强的商业化改色能力。

日本的 Apple Green Diamond 公司^[41] 利用 HTHP 改色后黄绿色金刚石制作成极富特色的青苹果系列珠宝首饰(图 4), 为其貌不扬的褐色金刚石增添了无可估量的附加值。



图 4 日本 Apple Green 钻石公司推出的青苹果系列首饰(据文献[41])

Fig. 4. Japanese Apple Green diamond company launched the Green Apple series jewelry in Japan.

2005 年, 刘永刚等利用 YJ-3000 吨六面顶压机在 5 GPa 左右的压力条件下将天然的 I a 型褐色金刚石成功改色为黄绿色(图 5, 未发表资料)。

陆宇刚等^[42] 利用 Y-500 型六面顶压机-静压触媒法合成设备, 将 14 颗褐色金刚石样品在 5.5~6 GPa, 1300~1500 °C 的温压条件下处理了 10~15 min, 处理后的样品呈现淡黄色、灰色, 透明度略有增加。由于目前国内褐色金刚石原石来源、挑选及高温高压设备的限制, 虽然国内珠宝界对 I a 型褐色金刚石进行高温高压处理的实验探索取得了阶段性的成果, 但改色后的金刚石没有达到宝石级金刚石的基本要求, 还需要从理

论和实验研究方面开展更多的工作。

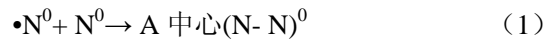
3 I a 型褐色金刚石高温高压改色机理

根据国内外学者对 I a 型褐色金刚石内部反应机理及动力学技术理论研究, 目前已经能够初步解释 HTHP 处理 I a 型褐色金刚石的改色原理。

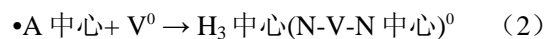
3.1 反应机理

根据金刚石中杂质氮的结构特征, 在 HTHP 条件下, I a 型褐色金刚石内部杂质氮反应机理有如下几种类别^[6-7,43-55]:

(1) 在高温高压的环境中单原子氮 (N^0) 在较短的时间内转变为双原子氮 (A 中心) (包括置换相邻双氮), I b 型金刚石转化成 I aA 型金刚石(公式 1、图 6)^[6,7], 红外光谱特征吸收峰为 1282 cm^{-1} ^[43]:



当结构中存在空穴 (V^0) 时, 将与 A 中心结合, 可形成 H_3 中心^[45,47] (公式 2, 图 7):



1、2 号样品是同一批次没有经过处理的 I a 型褐色金刚石;
3 号样品处理后呈黄绿色

图 5 I a 型褐色金刚石经高温高压处理后颜色变化情况 (刘永刚等, 未发表资料)

Fig. 5. Color changes of I a type brown diamond by high temperature high pressure.

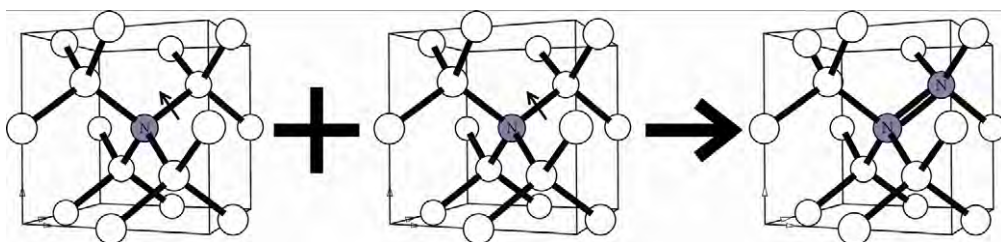
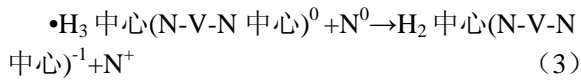


图 6 单原子氮 (N^0) 在较短的时间内转变为双原子氮 (A 中心)^[43,44,47]

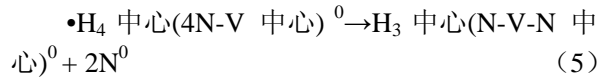
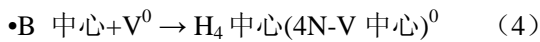
Fig. 6. Single atomic nitrogen (N^0) is changed into diatomic nitrogen (A) center gradually in short time.

电中性的 H₃ 中心在 HTHP 的环境下与孤氮 (N⁰) 发生反应, 形成呈电负性的 H₂ 中心 (公式 3) [46,57]:

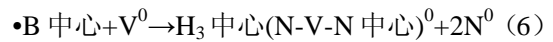


(2) 在 HTHP 的生长环境中, 天然 Ia 型金刚石中的 A 中心逐渐地转化为聚合形式氮, 即 IaA 型金刚石转化为 IaB 型金刚石。主要为集体氮 (B 中心), 片晶氮 (D 中心) 并伴有 N₃ 中心的产生, 其中, B 中心的红外光谱特征吸收峰为 1175 cm⁻¹, D 中心红外光谱特征吸收峰约为 1365~1375 cm⁻¹, N₃ 中心在可见光区具有特征吸收谱线为 415.5 nm (24000 cm⁻¹) [6,48-51]。

集体氮 (B 中心) 结合空穴 (V⁰) 形成 H₄ 中心 (公式 4) [45,47], 但由于 H₄ 中心在高温高压的环境中不稳定会分解为 H₃ 中心和孤氮 (N⁰) [45-47], 即集体氮 (B 中心) 结合空穴 (V⁰) 可形成 H₃ 中心和孤氮 (N⁰) (公式 6、图 8):



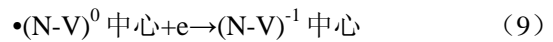
将式(4)和式(5)合并后得到公式(6):



因此, 褐色金刚石中褐色色心通过 HTHP 处理可以发生移动, 即被释放的空穴 (V⁰) 可以根据上述可能的反应过程结合现有的氮缺陷, 形成一些新的色中心。另外, 当处理温度大于 1960 °C 时, A 中心将开始分解为孤氮 (N⁰) [43,47] (图 9, 公式 7):



孤氮 (N⁰) 结合空穴 (V⁰) 形成不带电的 (N-V)⁰ 中心 (公式 8), 在高温高压的环境下 (N-V)⁰ 中心会捕获电子形成 (N-V)⁻¹ 中心 [45,52-55] (公式 9)



研究表明 [6,7,45-47,52-55], HTHP 处理中, 结构中的 N₃ 中心、H₃ 中心、H₄ 中心、(N-V)⁻¹ 共同作

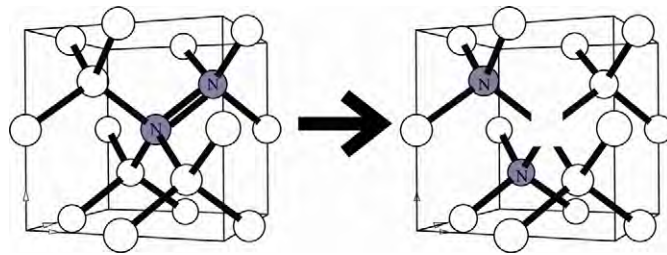


图 7 双原子氮 (A 中心) 结合空穴 (V⁰) 形成 H₃ 中心 [43,44,47]

Fig. 7. A pair of substitutional nitrogen atoms (A center) combined with vacancies (V⁰) to form the H₃ center.

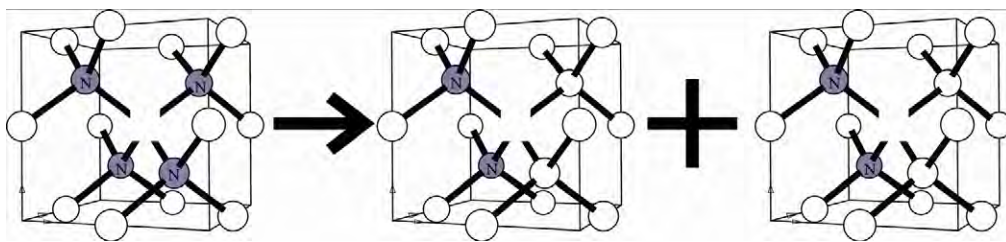


图 8 集体氮 (B 中心) 结合空穴 (V⁰) 形成两个 H₃ 中心 [43,44,47]

Fig. 8. Aggregate nitrogen (B center) combined with vacancies (V⁰) to form two H₃ center.

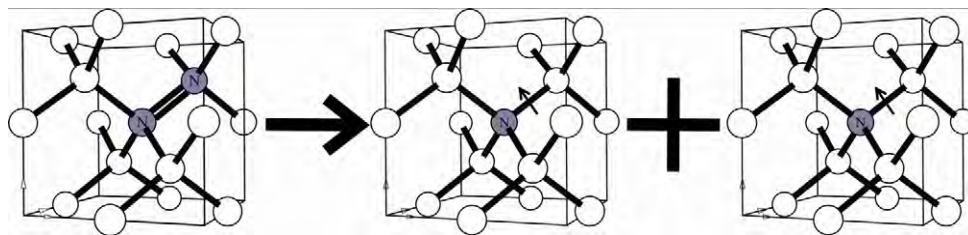


图 9 A 中心分解为两个孤氮 (N⁰) [43,44,47]

Fig. 9. A center is decomposed into two Single atomic nitrogen (N⁰).

用导致金刚石呈黄色;若温度高于 1960℃, A 中心分解产生的孤氮也将导致金刚石可能呈黄色;结构中的 H₂ 中心、H₃ 中心等共同作用导致金刚石呈自然界中罕见的绿色或黄绿色。

可见, HTHP 处理技术可明显提高褐色金刚石的颜色级别。此外, 该处理技术可以增强金刚石的亮度及火彩等光学效果, 并且无放射性, 是一项大有前途的改色处理技术。

3.2 动力学机理

早在 1977 年 Chrenko 等^[56]在 1700~1900℃, 5.5~6.5 GPa 的条件下处理 2 颗合成金刚石和 1 颗天然 I b 型金刚石, 发现当单原子氮 (N⁰) 的浓度达到 80% 时, 可以结合形成 A 中心及少量的 N₃ 中心, 至此推导出聚合单一氮原子到一个中心服从二阶动力学公式:

$$K = A \exp(-E/kT)$$

$$Kt = 1/C - 1/C_0$$

其中: A 为常数; K 为速率常数 (10⁻⁶/min); t 为热处理时间 (单位 min); k 为波尔兹曼常数; C₀ 为 A 中心的初始氮浓度 (10⁻⁶); C 为热处理后 A 中心的氮浓度 (10⁻⁶)^[57]。

结果得出, 当温度为 1700℃ 时, E = 2.6 eV, K = 43 min⁻¹。

随后 Evans 等^[58]将未经辐射处理的合成金刚石在稳定的 9.5 GPa 的压力下经过 2400~2500℃ 处理发现高浓度的孤氮原子 (N⁰) 聚合形成 A 中心、B 中心和 D 中心。Evans 和 Qi^[59]研究发现合成金刚石在 1500~2500℃ 高温的处理过程中单氮原子在不同压力条件下结合形成的色心类型在天然 I a 型金刚石中都能找到。并且一些天然金刚石经过高于 2700℃ 的处理可以发现 A 中心和 B 中心的转化。前人的研究工作中大部分注意力都针对缺陷聚合, 仅有少数的学者注意到了缺陷分离的影响, 例如 Brozel 等^[60]发现 I a 型天然金刚石在 8.5 GPa 高压, 不同的高温下处理 4~60 min 会使得 A 中心、B 中心和 D 中心发生分解, 并伴随有孤氮原子 (N⁰) 浓度的增加。

Weerdt 等^[61]利用 Nova Diamond 公司的设备将 3 颗 I a 型天然金刚石在接近 2300℃, 5~6 GPa 的温压条件下退火处理 2~5 min, 发现 A 中心的分解以及压力对分解率的影响。A 中心分解

成孤氮原子 (N⁰) 的活化能利用动力学一阶微分方程表示为:

$$E_a = dC/dt = -K_1 C^2 + 2K_2 (C_0 - C)$$

其中: C 为孤氮原子的浓度; C₀ - C 为 A 中心的浓度; K₁ 和 K₂ 分别是聚合和分解的速率常数, 计算得到的结果为 5.6±1.4 eV。利用 ln(A/C²) 与 1000/T 的线性关系计算, 则结果为 7.66±0.6 eV。将 2 个结果平均, 得到 7.3±0.6 eV, 与理论值一致。说明 HTHP 处理时 A 中心分解为孤氮原子 (N⁰) 不仅依赖于温度并且压力的影响也是至关重要的, 在整个处理过程中压力同样影响着氮的分解浓度。

研究发现, 在合适的温度、压力条件下氮服从聚合或分解反应, 反应后的氮缺陷类型则决定了金刚石的体色特征。利用高温高压实验室设备根据金刚石晶体内部的氮缺陷类型人为地调控处理温度和压力, 那么与氮相关的中心便可以发生聚合或分解反应, 有助于金刚石改色。

4 展望

高温高压处理 I a 型褐色金刚石最重要的意义在于利用对人体无害的处理方法为金刚石改色, 补充自然界稀少的彩色金刚石资源, 以满足日益剧增的市场需求。

国外均使用较高的温度和压力环境力争保证样品在不受损的情况下通过重塑其内部杂质氮缺陷的位置或类型来改变金刚石的体色, 使其由普通的工业级变为璀璨的宝石级。我国 HTHP 改色处理金刚石的技术起步较晚, 经过几代人的努力, 我国已经具备了发展高温高压相关研究的若干客观条件。虽然国内普遍使用的六面顶压机所能提供的压力条件明显低于国外所使用的压机, 但是从我们初步的研究来看, 依据现有的实验设备, 只要设计理想的样品组装方式, 如能极好地控制 I a 型褐色金刚石样品所处的氧逸度环境, 控制金刚石样品所处的环境压强在 5 GPa 或以上, 采取合理的温度处理工艺曲线, 同样有望得到高饱和度的绿黄色到黄绿色金刚石。基于目前国内六面顶压机的普及情况, 开展 HTHP 金刚石改色研究无论对基础研究抑或是未来金刚石商业化改色都具有非常重要的意义, 是一项值得进一步深入的工作。

参 考 文 献:

- [1] 买潇, 陈美华, 陈征. 钻石高温高压处理技术[J]. 宝石和宝石学杂志, 2004, 6(4): 22-24.
- [2] 黄宜镇. 世界金刚石矿产分布概况[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2002, (6): 29-31.
- [3] 李海波. 山东蒙阴褐色金刚石的显微塑性变形特征研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2006.
- [4] 于万里, 田玉莲, 黄万霞. Ia 型天然金刚石结构缺陷的同步辐射形貌研究[J]. 功能材料, 2001, 32(6): 664-666.
- [5] 王新民, 唐左军, 王颖. 钻石[M]. 北京: 地质出版社, 2012.
- [6] 杨明星, 潘兆槽, 郭孝明. 湖南金刚石的红外光谱研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2000, 2(4): 29-32.
- [7] Wayne R, Taylor D C H, Milledge J. Kinetics of Ib to IaA nitrogen aggregation in diamond [J]. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 1996, 60(23): 4725-4733.
- [8] D-Screen Identification of synthetic and HPHT treated diamonds. <http://www.hrdresearch.be/en/Solutions/d-screen.html>.
- [9] 殷小玲. 金刚石颜色成因探讨[J]. 超硬材料工程, 2007, 19(2): 53-56.
- [10] Nassau K. Gemstone enhancement –history, science and state of the art, 2nd Edition [M]. Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd, 1994.
- [11] Cannon P. Method for and product by the introduction of aluminium atoms into the surface of diamond crystals [P]. US: 3, 134,739, 1964.
- [12] Wentorf R H J. Method and product produced by the introduction of boron atoms into the surface of diamond crystals [P]. US: 3, 141, 855, 1964.
- [13] Nikitin A V, Samoilovich M I, Bezrukov G N, Vorozheikin K F. The effect of heat and pressure on certain physical properties of diamonds [J]. *Soviet Physics Doklady*, 1969, 13(9): 842-844.
- [14] Evans T, Rainey P. Changes in the defect structure of diamond due to high temperature high pressure treatment [J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 1975, 344(1636): 111-130.
- [15] Strong H M, Chrenko R M, Tuft R E. Annealing type IB or mixed type IB-IA natural diamond crystal [P]. US 4: 124, 690, 1978.
- [16] Strong H M, Chrenko R M, Tuft R E. Annealing synthetic diamond type IB [P]. US 4: 174,380, 1979.
- [17] Evans T, Allen B P. A method of reducing the color of diamond [P]. EP: 0 014 528 A1, 1980.
- [18] Evans T, Allen B P. Diamond treatment [P]. US 4: 399, 364, 1983.
- [19] Tsuji K and Sato S. Method for converting IB type nitrogen in synthetic diamond single crystal to IA type nitrogen [P]. JP: 63-291896 A, 1989.
- [20] Sato S, Tsuji K. Manufacture of diamond light emitting device. [P]. JP: 1-020689 A, 1989.
- [21] Sato S and Tsuji K. Diamond light-emitting device and manufacture thereof [P]. JP: 2-000385 A, 1989.
- [22] Sato S and Tsuji K. Light emitting element comprising diamond and method for producing the same [P]. US: 4, 880, 613, 1989.
- [23] Sato S and Tsuji K. Green diamond and production thereof [P]. JP: 1-183409 A, 1989.
- [24] Satoh S, and Tsuji K. Green diamond and method of producing the same [P]. US: 4, 959, 201, 1990.
- [25] Nakajima T, Sato S, Tsuji K. Manufacture of diamond laser element [P]. JP: 2-018980 A, 1990.
- [26] Umeda I and Miyamoto K. Method of improving reflection factor of diamond [P]. JP: 9-164329 A, 1997.
- [27] Anthony T R and Vagarali S S. High pressure/high temperature production of colored diamonds [P]. WO: 01/14050 A1, 2001.
- [28] Vagarali S S, Webb S W, Jackson W E, Banholzer W F, Anthony T R. High pressure/ hightemperature production of colorless and fancy colored diamonds [P]. US: 2001/0031237 A1, 2001.
- [29] Vagarali S S, Webb S W, Jackson W E, Banholzer W F, Anthony T R. High pressure/high temperature production of colorless and fancy colored diamonds [P]. US: 2002/0172638 A1, 2002.
- [30] Anthony T R, Banholzer W F, Casey J K, Kadioglu Y, Smith A C, Jackson W E, Vagarali S S, Webb S W. High pressure and high temperature production of diamonds [P]. WO: 02/13959 A2, 2002.
- [31] Anthony T R, Kadioglu Y, Vagarali S S, Webb S W, Jackson W E, Banholzer W F, Casey J K, Smith A C. High pressure and high temperature production of diamonds [P]. US: 0260935 A1, 2005.
- [32] Burns R C, and Fisher D. High temperature/high pressure colour change of diamond [P]. WO: 01/72404 A1,2001
- [33] Burns R C, Fisher D, Spits R A. High temperature/high pressure colour change of diamond [P]. WO: 01/072405 A1, 2001.
- [34] Burns R C, Fisher D and Spits R A. High temperature/high pressure colour change of diamond [P]. WO: 01/72406 A1, 2001.
- [35] 王新民, 唐左军, 王颖. 钻石[M]. 北京: 地质出版社, 2012.
- [36] Twitchen D J, Martineau P M and Scarsbrook G A. Coloured diamond [P]. WO: 022821 A1, 2004.
- [37] Hemley R J, Mao H K, and Yan C S. Annealing single crystal chemical vapor deposition diamonds [P]. US: 0025886 A1, 2005.
- [38] Hemley R J, Mao H K, and Yan C S. Ultra hard diamonds and method of making thereof [P]. US: 0144322 A9, 2006.
- [39] 亓利剑, 袁心强, 田亮光, 苑执中. 高压高温处理条件下钻石中晶格缺陷的演化与呈色[J]. 宝石和宝石学杂志, 2001, 3(3): 1-7.
- [40] 武改朝. 山东蒙阴褐色金刚石的颜色和晶格缺陷关系研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2008.
- [41] <http://www.applegreendiamond.com/>
- [42] 陆宇刚, 买潇, 覃勇, 陈美华. 高温高压处理褐色钻石的实验探索[J]. 宝石和宝石学杂志, 2007, 9(11): 27-30.
- [43] Kiflawi I, Mayer A E, Spear P M, Van Wyk J A, Woods G S. Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centers in diamond [J]. *Philosophical Magazine Part B*, 1994, 9(6): 1141-1147.
- [44] Crystallographic defects in diamond. http://en.wikipedia.org/wiki/Crystallographic_defects_in_diamond, 2012-10-16.
- [45] Schmetzer D K. High pressure high temperature treatment of diamonds — A review of the patent literature from five decades (1960–2009) [J]. *The Journal of Gemmology*, 2010, 32(1-4): 52-65.

- [46] Buerki P R, Reinitz I M, Muhlmeister S, Elen S. Observation of the H2 defect in gem - quality type Ia diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8(6): 1061-1066.
- [47] 石坤, 陈美华, 王博, 王慧. HTH P 处理钻石的结构缺陷与颜色转变机制[J]. *超硬材料工程*, 2010, 22(6): 43-45.
- [48] Boyd S R, Kiflawi I, Woods G S. Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond [J]. *Philosophical Magazine Part B*, 1995, 72(3): 351-361.
- [49] 狄敬如, 陈美华, 吕福德. 辽宁复县钻石杂质不均一性探讨[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2000, 2(2): 13-16.
- [50] 苑执中, 杨志军, 彭明生. 金刚石的晶格畸变[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2002, 21(2): 114-116.
- [51] 王雅玫, 张艳. *钻石宝石学*[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
- [52] Collins A T, Kanda H, Kitawaki H. Color changes produced in natural brown diamonds by high - pressure, high-temperature treatment [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(2): 113-122.
- [53] Evans T. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* [M]. London: Academic Press, 1992: 259-290.
- [54] Shigley J E. High-Pressure, High-Temperature Treatment of Gem Diamonds [J]. *The Mineralogical Society of America*, 2005, 1(2): 101-104.
- [55] Collins A T. The colour of diamond and how it may be changed [J]. *Journal of Gemmology*, 2001, 27(6): 341-359.
- [56] Chrenko R M, Tuft R E, Strong H M. Transformation of the state of nitrogen in diamond [J]. *Nature*, 1977, 270(10): 141-144.
- [57] 陈美华, 狄敬如. 阴极发光和红外光谱技术在金刚石研究中的应用[J]. *地质科技情报*, 1999, 18(2): 97-100.
- [58] Evans T, Qi Z D and Maguire J. The stages of nitrogen aggregation in diamond [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1981, 14(12): 379-382.
- [59] Evans T, Qi Z D. The kinetics of the aggregation of nitrogen atoms in diamond [J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 1982, 381(1780): 159-178.
- [60] Brozel M R, Evans T, Stephenson R F. Partial dissociation of nitrogen aggregates in diamond by high temperature-high pressure treatments [J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 1978, 361(1704): 109-127.
- [61] Weerd F D, Collins A T. The influence of pressure on high-pressure, high-temperature annealing of type Ia diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12(3): 507-510.

Research Progress in Color Treatment of I a Type Brown Diamond under High Temperature and High Pressure Conditions

CHANG Na^{1,2}, LIU Yong-gang¹, XIE Hong-sen¹

(1. Department of Earth's interior materials high temperature and high pressure of Geochemistry Institute, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Xi'an Center of Geological Survey, China Geological Survey, Xi'an 710045, China)

Abstract: Type I a diamonds are the most important diamonds in the world, accounting for approximate 98% of the natural diamonds. The body color of type I a brown diamonds can be enhanced through optimizing the operational factors of large-volume press such as temperature, pressure and time. Thus, high temperature and high pressure (HTHP) treatment is an important technical approach for obtaining colored diamonds to increase their economic value and meet the needs of the market. However, only slow progress has been made in the HTHP research of brown diamonds in China, because of the limited sources and experimental conditions. Few diamonds of type I a can reach the gem grade after HTHP treatment. In this paper, the domestic and international achievements of type I a diamonds under HTHP treatment are reviewed since the 1960s. Previous researches showed that the plastic deformation and the different structure of nitrogen impurity in diamonds are the major factors affecting colour alteration process of the type I a diamonds. According to the reaction principle and kinetic mechanism of internal nitrogen impurity in the type I a diamonds under HTHP conditions, with reasonable design for assembly and proper temperature-pressure conditions, the widely used cubic-anvil apparatus in china should have the potential to improve the color of type I a diamonds.

Key words: I a type diamond; high temperature and high pressure experiment; color treatment; cubic-anvil apparatus