

УДК 549.08

ДОСЛІДЖЕННЯ ОБЛАГОРОДЖЕНИХ ДІАМАНТІВ ЗА ДОПОМОГОЮ СУЧАСНОГО ГЕМОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ

Лисенко О.Ю., Грущинська О.В., Гаєвський Ю.Д., Смельянов І.О., Белевцев О.Р.

Державний гемологічний центр України, email: leng@gems.org.ua

Алмази утворюються в природних умовах за дуже високих температури і тиску. Досить часто алмази мають різні дефекти і непривабливі колірні відтінки. Сучасні методи облагородження алмазів дозволяють перетворювати непривабливі колірні відтінки (коричневі, жовто-коричневі) в різноманітні яскраві кольори. У зв'язку з тим, що камені з яскравими фантазійними кольорами є дуже рідкісними, вчені за допомогою сучасних технологій навчилися досить успішно створювати різноманітні методики зміни кольору: опромінення потоком високоенергетичних часток у комбінації з наступним високотемпературним відпалом або без нього; відпал за надвисоких тиску і температури, який отримав у науковій літературі назву «НРНТ-відпал» (від англ. «high pressure, high temperature»); багаторівнева послідовна комбінація різноманітних дій, таких як НРНТ + β НТ, де β – означає опромінення потоком високоенергетичних електронів, а НТ – наступний високотемпературний відпал без тиску тощо.

У даній роботі для ідентифікації штучного забарвлення алмазів застосовували метод інфрачервоної-Фур'є спектроскопії (далі – ІЧ-Фур'є спектроскопія), метод оптичної спектроскопії та дослідження за допомогою приладу «Diamond View».

Для дослідження використовували колекцію облагороджених діамантів загальною кількістю 150 штук. Зразки облагороджених діамантів являли собою набір огранених вставок. Серед них найбільше вставок форми огранування Кр-57 (круглий діамант п'ятидесятисемигранний), маркіз, груша й ін. масою від 0,13 ст до 4 ст. Колір зразків – блакитний, блакитно-зелений, зелено-жовтий, темно-оранжевий, фіолетово-червоний, зелений.

Дослідження діамантів за допомогою методу ІЧ-Фур'є спектроскопії. Для дослідження на ІЧ-спектрометрі «Thermo Nicolet 6700 FTIR» використовували приставку «Collector II» (приставка дифузійного відбиття) (рис. 1), вимірювання проводили за кімнатної

температури у спектральному діапазоні 7000–400 см^{-1} . Для отримання найкращих результатів для діамантів шляхом експерименту було обрано найбільше оптимальну кількість сканувань у циклі вимірювання від 64 до 200 за роздільної здатності 1 см^{-1} і 4 см^{-1} .

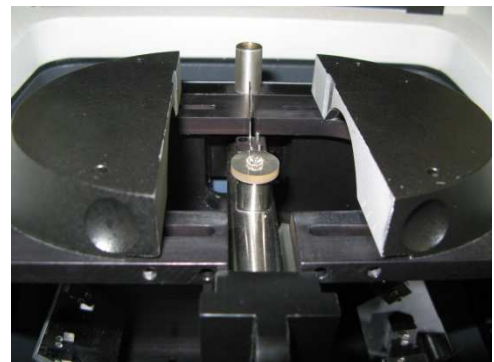


Рисунок 1. ІЧ-спектрометр «Thermo Nicolet 6700 FTIR» з приставкою «Collector II»

У роботі [2], присвяченій дослідженню облагороджених діамантів за допомогою методу ІЧ-Фур'є спектроскопії, було встановлено, що досліджувані зразки облагороджені методом опромінення в комбінації з термообробкою. Так у діамантах фіолетового кольору на присутність облагородження методом опромінення в комбінації з термообробкою вказували піки 1450 см^{-1} (Н1а) і 4930-4934 см^{-1} (Н1б). У діамантах жовто-оранжевого кольору сліди радіаційної обробки з наступним відпалом встановлюють за наявністю піків 1450 см^{-1} (Н1а), 4930-4934 см^{-1} (Н1б) і 5166 см^{-1} (Н1с) [4, 5]. У діамантах зелено-жовтого і блакитно-зеленого кольору на

До 130-річчя з дня народження академіка Олександра Євгеновича Ферсмана

облагородження вказувала присутність піку 1450 cm^{-1} . Крім цього, в деяких зразках діамантів, забарвлених у фіолетовий та зелено-жовтий колір, було виявлено так звані amber-піки 4065 cm^{-1} , 4134 cm^{-1} , 4165 cm^{-1} , які деякі дослідники пояснюють первинним коричневим кольором діамантів, зумовленим пластичними деформаціями в кристалічній ґратці алмазу. Цей факт також підтверджують мікроскопічні дослідження. Так, під час дослідження облагороджених діамантів усіх кольорів було встановлено залишкові забарвлені структури росту.

Також на основі досліджень найбільш характерних піків у так званій однофононній області облагорожені діаманти були класифіковані за генетичними типами. В облагороджених діамантах жовто-оранжевого кольору було виявлено такі піки: пік 1282 cm^{-1} , який відповідає за приналежність досліджених алмазів до генетичного типу IaA (рис. 2); пік 1175 cm^{-1} , який відповідає за приналежність

досліджених алмазів до генетичного типу IaAB ($A>B$), так званого змішаного типу (рис. 3). Така сама картина спостерігається і в зразках жовто-зеленого та блакитно-зеленого кольорів. В облагороджених діамантах фіолетового кольору поряд з піком 1282 cm^{-1} було визначено пік 1344 cm^{-1} , що може свідчити про наявність суміші Ib+IaA [1] (рис. 5). Також серед фіолетових діамантів було діагностовано чисті зразки генетичного типу Ib (пік 1344 cm^{-1}) (рис. 4). Варто зазначити, що кількість A-центрів (1282 cm^{-1}) у діамантах генетичного типу Ia сильно коливається в жовто-оранжевих каменях та в абсолютній кількості є дуже малою. Можливо це пов'язано з невеликими розмірами каменів. Що стосується B-центрів (1175 cm^{-1}), то вони відсутні або їх кількість дуже мала в жовто-оранжевих та фіолетових каменях. У великій кількості B-центри з'являються тільки в жовто-зелених каменях. Появу фіолетового кольору можна пов'язати зі стабільною наявністю в малих кількостях C-центрів (1344 cm^{-1}).

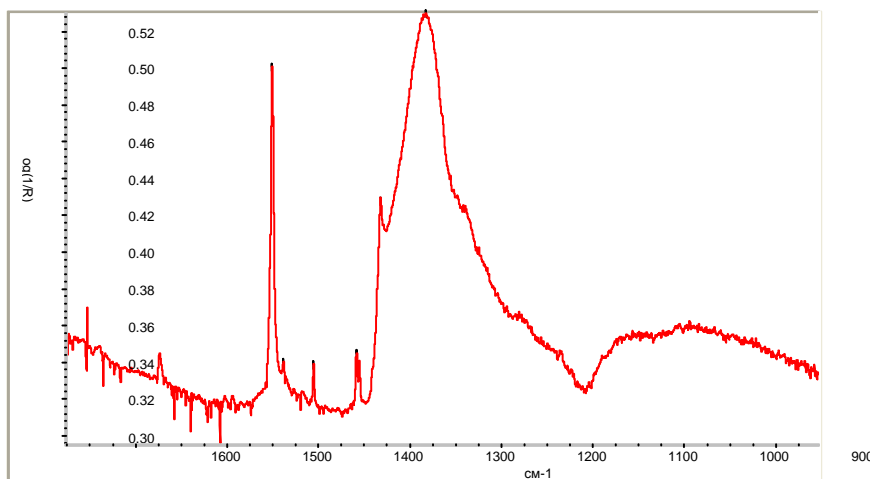


Рисунок 2. Облагорожені алмази типу IaA (пік 1282 cm^{-1}) жовто-оранжевого кольору

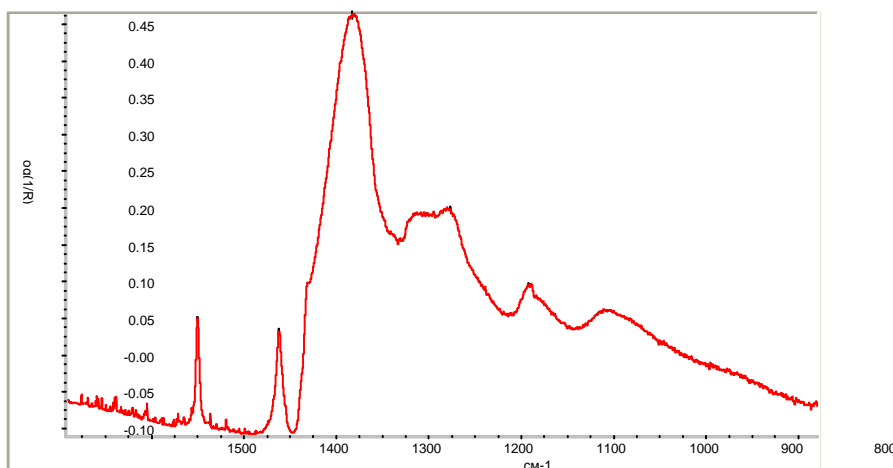


Рисунок 3. Облагорожені алмази типу IaAB (пік 1282 cm^{-1} , 1175 cm^{-1}) жовто-зеленого кольору

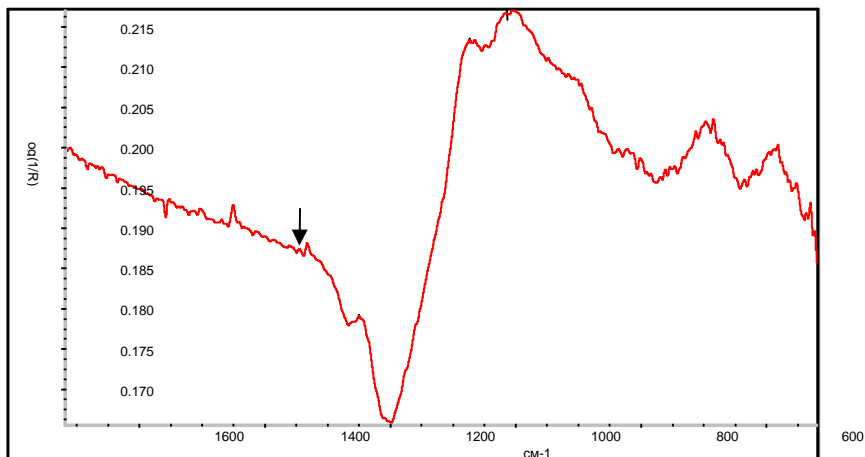


Рисунок 4. Облагороджені алмази типу Ib (пік 1344 cm^{-1}) фіолетового кольору

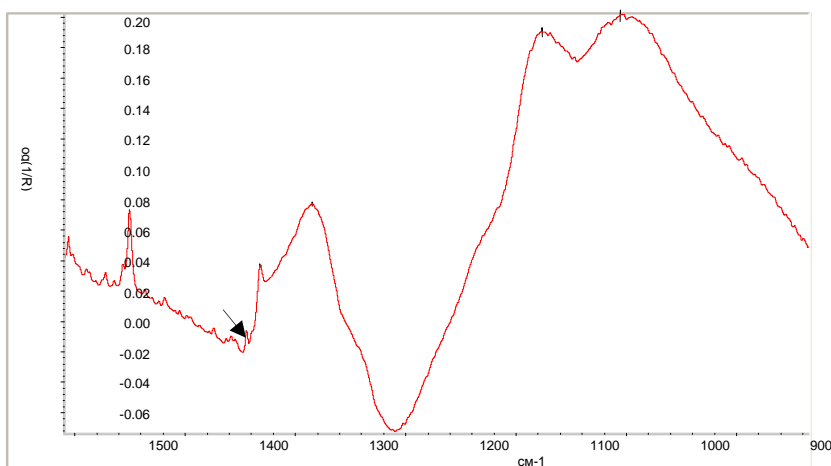


Рисунок 5. Облагороджені алмази змішаного типу Ib+IaA (пік 1282 cm^{-1} , 1344 cm^{-1}) фіолетового кольору

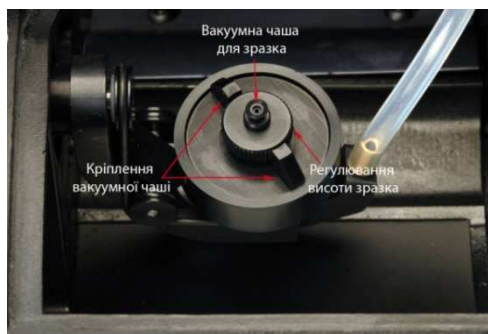


Рисунок 6. Зовнішній вигляд приладу «Diamond View» та його внутрішня будова

Таблиця 1. Параметри налаштування приладу «Diamond View»

Інтенсивність, %	Інтеграція, s	Гама	Мін. збудження	Діафрагма, %	Зупинка поля, %	Поліпшення, db	Половинна потужність, %	Темний знімок
Видиме світло								
23-51	0,079-0,270	Увім.	–	20-45	–	3,39-5,11	–	–
УФ-світло								
–	0,015-1,069	Вим.	Вим.	32-100	19-100	2,93-10,49	50-100	Вим.

Дослідження діамантів за допомогою приладу «Diamond View». В основу роботи приладу «Diamond View» (рис. 6) покладено опромінення зразків УФ-хвилями довжиною 225 нм (короткі хвилі) [3]. Для дослідження на приладі «Diamond View» було використано параметри налаштування якості зображення для покращення візуалізації та більш чіткого відображення структур росту в досліджуваних зразках (табл. 1).

Дослідження облагороджених діамантів фіолетового кольору. Під час опромінення короткохвильовим ультрафіолетовим світлом каменів спостерігається досить сильна флуоресценція. У більшості досліджуваних зразків флуоресценція розподілена рівномірно та має червоний колір. Інколи разом з червоною флуоресценцією зустрічаються ділянки (або зони) проявлення флуоресценції зеленого кольору (рис. 7). Структури росту спостерігаються фрагментарно, виражені погано.

Дослідження облагороджених діамантів жовто-оранжевого кольору. В ультрафіолетовому світлі флуоресценція таких каменів досить сильна. Розподіл її рівномірний, колір жовто-зелений (рис. 8). Іноді на фоні основного кольору спостерігаються смугасті ділянки (зони) червоного та зеленого кольорів (рис. 8). Структури росту або їх фрагменти в досліджуваних каменях проявлені добре.

Дослідження облагороджених діамантів жовто-зеленого кольору. Під час ультрафіолетового опромінення таких діамантів фіксується сильна флуоресценція зеленого кольору (рис. 9). Розподіл флуоресценції нерівномірний зеленого та блакитно-зеленого кольору. В усіх зразках спостерігаються чітко проявлені структури росту. Структурні лінії часто деформовані. Причина деформованих структур росту питання дискусійне, вони можуть бути пов'язані з неякісною сировиною, з якої вироблено діаманти, або отримані внаслідок облагородження цих каменів.

Дослідження облагороджених діамантів зелено-блакитного кольору. В ультрафіолетовому світлі спостерігається помірна флуоресценція блакитного кольору (рис. 10). Розподіл флуоресценції рівномірний. Проте в налаштуванні приладу для спостереження структур росту інтенсивність найвища. Структурні лінії чіткі, спостерігаються в усіх зразках, здебільшого деформовані.

Дослідження діамантів за допомогою оптичної спектроскопії. Декілька зразків з колекції облагороджених діамантів було

досліджено методом оптичної спектроскопії. Спектри огранених вставок діамантів вимірювали на оригінальній мікроспектрофотометричній установці, створеній на базі оптичного монохроматора «SpectraPro-275» з трьома змінними дифракційними ґратками 1200, 600 і 300 штрихів на 1 мм, мінералогічного поляризаційного мікроскопу «МІН-8» з фотометричною приставкою і персонального комп'ютера (аналітик Таран М.Н., Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України). Діапазон вимірювання – від 280 до 2500 нм ($\sim 35700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$). Спектри сканували з кроком $\Delta\lambda=1$ нм у діапазоні 450–1000 нм відповідно, за допомогою покрокової процедури зчитування (Acton Research Corporation SpectraCard readout system), яка керувалася і оброблялася комп'ютером. Вимірювання спектрів проводилося за однопроменевою схемою.

Для дослідження на мікроспектрометрі відібрали зразки діамантів зеленого кольору, які були заздалегідь опромінені на прискорювачі електронів, в результаті чого первинно коричневі діаманти набули зеленого та блакитно-зеленого забарвлення. Варто зазначити, що складність вимірювання була в тому, що аналітик досліджував не плоскопаралельний об'єкт, який є головною умовою отримання якісного спектра, а огранену вставку. Для досягнення максимальної паралельності, зразок було встановлено таким чином, щоб промінь проходив через головну грань корони на одну з граней павільйону. У результаті вимірювань вдалося отримати якісні спектри діамантів, у яких було діагностовано пік 742 нм, так званий дефект GR1 – безфонна лінія, яка пов'язується з вакансією, що виникає внаслідок радіаційного опромінення (рис. 11).

Використання сучасних методів дослідження для встановлення ознак облагородження діамантів за кольором дозволили зробити такі висновки:

Використання методу ІЧ-Фур'є спектроскопії дозволяє ідентифікувати діаманти, які були облагорожені методом опромінення в комбінації з термообробкою. Застосування цього методу також дозволяє ідентифікувати приналежність досліджуваних діамантів до певних генетичних типів алмазів (табл. 2).

Дослідження на приладі «Diamond View» дозволили встановити у деяких випадках значну неоднорідність складу досліджених діамантів, що також підтверджується даними ІЧ-Фур'є спектроскопії (табл. 2).

Використання методу оптичної спектроскопії дозволяє встановлювати діагностичні ознаки радіаційної обробки діамантів.

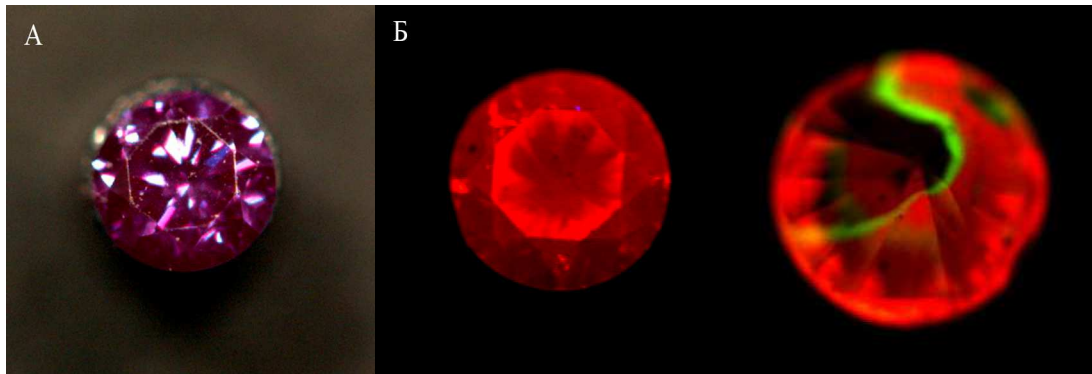


Рисунок 7. Зображення діаманта фіолетового кольору у видимому (А) та ультрафіолетовому (Б) світлі.

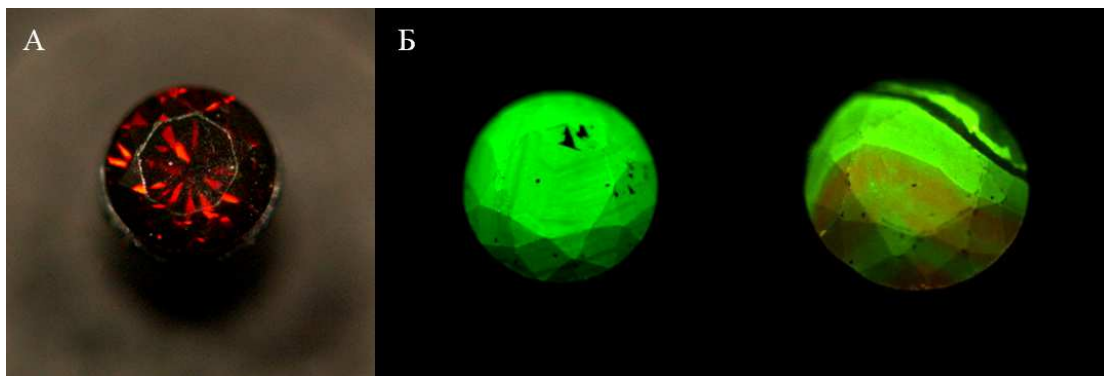


Рисунок 8. Зображення діаманта жовто-оранжевого кольору у видимому (А) та ультрафіолетовому (Б) світлі.

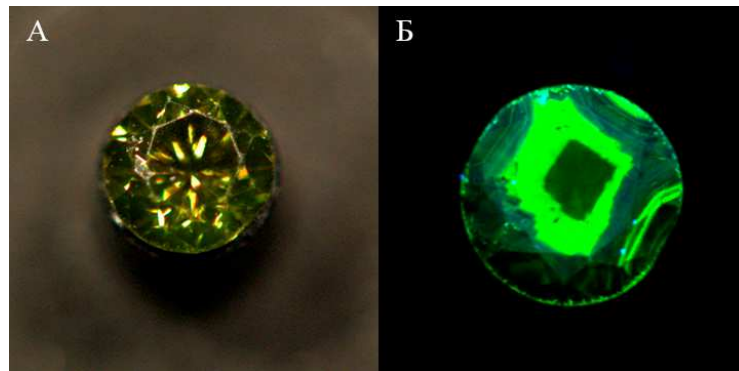
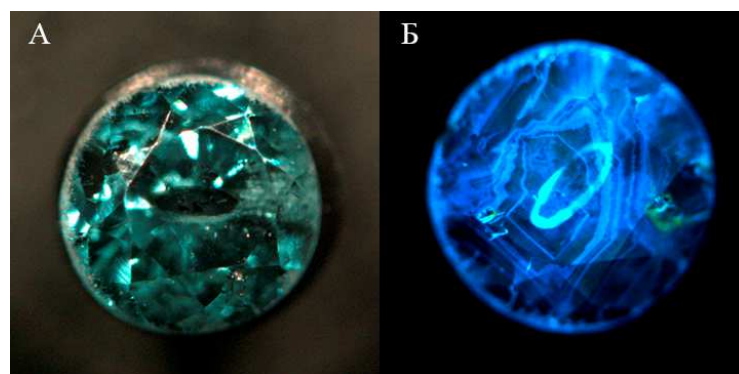


Рисунок 9. Зображення діаманта жовто-зеленого кольору у видимому (А) та ультрафіолетовому (Б) світлі.



До 130-річчя з дня народження академіка Олександра Євгеновича Фермана

Рисунок 10. Зображення діаманта зелено-блакитного кольору у видимому (А) та ультрафіолетовому (Б) світлі.

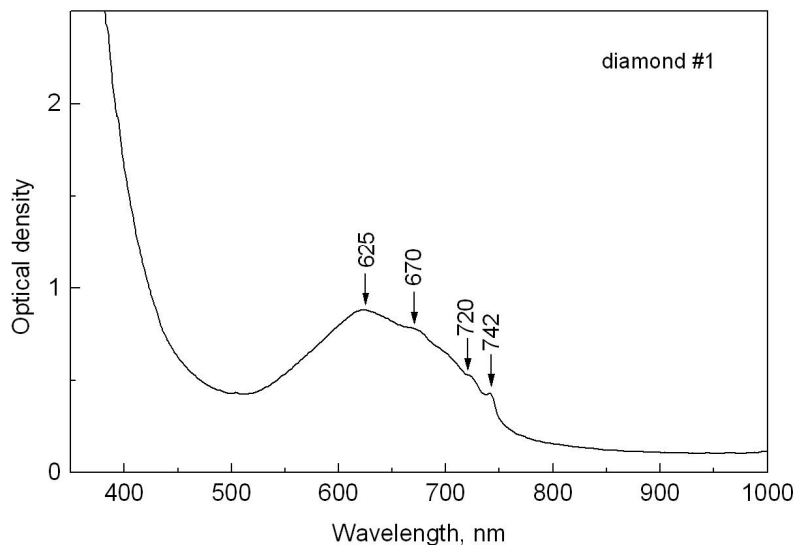


Рисунок 11. Спектр діаманта, облагородженого за допомогою радіації

Таблиця 2. Зведені дані дослідження облагороджених діамантів

Колір діаманта	Фіолетовий	Жовто-зелений	Жовто-оранжевий	Зелено-блакитний
Колір люмінесценції (225 нм)	червоний, червоний + зелений	зелений	зелений, зелений + червоний	блакитний
Тип діаманта	Ib, Ib+IaA	IaA, IaAB	IaA, IaAB	IaA, IaAB
Діагностичні піки	1344 cm^{-1} , 1282 cm^{-1}	1282 cm^{-1} , 1175 cm^{-1}	1282 cm^{-1} , 1175 cm^{-1}	1282 cm^{-1} , 1175 cm^{-1}

1. Винс В.Г., Елисеєв А.П., Сарин В.А. Физические основы современных методов облагораживания алмазов и бриллиантов // Драгоценные металлы и драгоценные камни. – 2009. – № 3 (183). – С. 127–148.

2. Грущинська О.В., Гаєвський Ю.Д., Белєвцев О.Р. Інструментальна діагностика облагороджених діамантів за допомогою інфрачервоної спектроскопії // Коштовне та декоративне каміння. – 2012. – № 2 (68). – С. 4–8.

3. Смелянов І.О., Грущинська О.В., Белєвцев О.Р. Діагностика алмазів за допомогою приладу «DiamondView™» // Коштовне та декоративне каміння. – 2011. – № 1 (63). – С. 8–17.

4. Gaillou E., Fritsch E., Notari F. Photoinduced H1b and H1c centers in some natural treated diamonds // Diamond & Related Materials 17. – 2008. – P. 2029–2036.

5. Zaitsev A.M. (2001) Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Springer-Verlag, Berlin.

6. DiamondView User Manual/Diamond Trading Company Ltd, 2008. – 81 p.

Applicability of a number up-to-date diagnostic techniques such as infrared spectroscopy, optical spectroscopy, ultraviolet ray irradiation with the view of treatment revealing in natural diamonds is grounded in this thesis.