

О.В. ГРУЩИНСЬКА
Ю.Д. ГАЄВСЬКИЙ
О.Р. БЕЛЄВЦЕВ,
кандидат геологічних наук
ДГЦУ

Застосування ІЧ-спектроскопії для діагностики алмазів та їх імітацій



УДК 549.08 В работе обосновывается возможность использования инфракрасной спектроскопии для определения природных алмазов, а также веществ, которые наиболее часто используются в качестве их имитаций.

The possibility of using the infrared spectroscopy for determination of natural diamond and substances, which they usually use as imitations, is proved in this work.

Мета роботи: дослідити можливість застосування ІЧ-спектроскопії для швидкої діагностики речовин-замінників (далі – імітацій) природних алмазів.

Висока вартість алмазів на світовому ринку викликала появу в середині минулого століття великої кількості синтетичних каменів, які успішно почали використовуватися як імітації природних алмазів. У торгівлі такі камені воліють називати саме "імітаціями", уникаючи терміну "підробка". Сьогодні імітації алмазів настільки майстерно зроблені, що неспеціалістові не під силу відрізнити їх від справжніх діамантів. Нині таких імітацій нараховується більше десятка.

Короткий історичний екскурс. Як відомо, алмаз імітували раніше природними дорогоцінними каменями, як-от: безбарвний топаз, сапфір, гірський кришталь тощо. Починаючи з XVIII століття в ролі імітації алмазу широкого попиту набуває штучне скло. Найбільшого піку популярності як замітника алмазів воно досягло після одержання в лабораторних умовах Йозефом Штрассером з Відня свинцевого аналога скла з відносно високим показником заломлення, що нині відомий під торговою назвою "страз". Наприкінці XIX століття

на ювелірному ринку вперше з'явився безбарвний облагороджений нагріванням натуральний циркон. У 1910 році французький хімік О. Вернейль синтезував синтетичний сапфір. У 20-х роках XX століття методом Вернейля (метод крапельного плавлення) була отримана синтетична безбарвна шпінель. У 1948 р. цим же методом був синтезований синтетичний рутил (TiO_2) ювелірної якості (прозорі безбарвні, жовтуваті або світло-блакитні кристали). У середині XX століття на ювелірному ринку в ролі імітацій алмазів починають з'являтися синтетичні камені, які не мають природних аналогів. У 1955 р. методом Вернейля був отриманий титанат стронцію (SrTiO_3), відомий під торговою назвою "фабуліт". Цікаво, що протягом багатьох років його вважали штучним продуктом, без аналога в природі, але в 1984 р. в Південній Якутії було віднайдено природний титанат стронцію, що отримав назву "таусоніт", однак у ювелірній справі він не знайшов використання. У 1960 році методом Чохральського (метод витяжки) було синтезовано ітрі-

алюмінієвий гранат ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). ІАГ – штучний продукт, що не має природного аналога, кристалізується в структурі гранату. Цим самим методом також було отримано штучний продукт, відомий під назвою "ГГГ" (гадоліній-галієвий гранат ($\text{Gd}_3\text{GaO}_{12}$)). Через високу питому вагу, невисоку твердість та кориснуватий відтінок він не користується попитом як замітник алмазів. Одним із найкращих заміників алмазів досі залишається синтезований у середині 70-х років минулого століття у Радянському Союзі штучний продукт, так званий "кубічний двоокис циркону", синоніми – фіаніт, джеваліт, KSZ (ZrO_2). Цей матеріал стабілізований хімічними домішками в кубічній кристалічній системі методом гарнісажного плавлення. Буває безбарвний, жовтого, жовтогарячого, червоного, зеленого, синього та інших кольорів. Залежно від фірми і країни-виробника цей матеріал відомий під різними торговими назвами: у США – двоокис циркону (Zirconia), в пострадянських країнах – фіаніт (назву "фіаніт" він одержав на честь Фізичного

інституту Академії наук СРСР (ФІАН), де вперше був синтезований), джеваліт (Djevalith) – у Швейцарії і KSZ – у Німеччині. Найбільш досконалою імітацією алмазу на сьогодні є синтезований у 1996 році безбарвний синтетичний муасаніт. Він є повним аналогом карбіду кремнію (карборунду), що з 1893 року використовується як абразивний матеріал. Через непривабливий зовнішній вигляд і синій колір він не знайшов свого місця в ювелірній справі. Безбарвний муасаніт (хімічна формула – SiC) є синтетичним аналогом природного муасаніту, рідкісного мінералу, знайденого в 1904 р. Генрі Муасаном разом з мікроскопічно дрібними алмазами в каньйоні Диявола штату Арізона, США. Муасаніт за фізичними властивостями багато в чому подібний до алмазу, має високу твердість (9 1/4), його теплопровідність близька до алмазної, завдяки чому виникають труднощі при ідентифікації останнього, оскільки багато тестів для діагностики алмазів базуються на визначенні теплопровідності.

Властивості та способи ідентифікації найбільш популярних імітацій алмазів будуть наведені в таблиці нижче.

Отже, як бачимо, в ролі імітацій діамантів можуть використовуватися різні синтетичні камені, що, в свою чергу, передбачає різні способи їх ідентифікації (рис. 1). Наприклад, фіаніт, ітрій-алюмінієвий та галій-гадолінієвий гранати можна відрізнити від діамантів за густиною, яку визначають шляхом зважування на гідростатичних терезах або за допомогою важких рідин (у тому випадку, коли камінь знаходиться в незакріпленому стані). Іншими способами ідентифікації цих каменів, причому більш дієвими та надійними, є визначення їх теплопровідності, а в разі необхідності – віддзеркалювальної здатності. Для вимірювання цих показників ви-



Рисунок 1. Зразки найбільш популярних імітацій

користують різноманітні моделі діамантових індикаторів, зокрема "DUOTESTER" фірми "Presidium". Аналогічно до фіаніту та гранатів здійснюється ідентифікація фабуліту. Каміні з показником заломлення (N) нижчим від 1,800 (синтетична шпінель, штучне скло) ідентифікуються шляхом визначення їх оптичного характеру та величини N на гемологічному рефрактометрі, а також вивчення особливостей внутрішньої будови за допомогою мікроскопа.

Альтернативним методом для визначення імітацій алмазу є ІЧ-Фур'є спектроскопія. Внаслідок унікальних особливостей ІЧ-спектра алмазу відрізнити

природний алмаз від імітацій методом ІЧ-Фур'є спектроскопії є досить простим завданням.

Експеримент. Для досліджень з лабораторних колекцій ДГЦУ було відібрано ограновані вставки діамантів та синтетичні продукти (шпінель, лейкосапфір, циркон, фабуліт, ГГГ, ІАГ, фіаніт, муасаніт) загальною кількістю 100 зразків.

Гемологічне дослідження. До вимірювання зразків на ІЧ-Фур'є спектрометрі було виконано гемологічне дослідження зразків. Узагальнені характеристики наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Гемологічне дослідження діамантів та їх імітацій

Назва каменя	Хімічна формула	Маса, ct	Колір	Оптичний характер, величина двозаломлення, Δ	Показник заломлення, N	Густина, г/см^3
Діамант	C	0,1–1,25	Від безбарвного до жовтого	Ізотропний	Вище 1,800* (2,417)	3,52
Муасаніт	SiC	0,39–1,1	Безбарвний	Анізотропний 0,043	Вище 1,800 (2,648–2,691)	3,22
Фабуліт	SrTiO_3	0,7–0,8	Жовто-коричневий	Ізотропний	Вище 1,800 (2,409)	5,13
Ітрій-алюмінієвий гранат	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0,6–0,83	Безбарвний	Ізотропний	Вище 1,800 (1,833)	4,55
Галій-гадолінієвий гранат	$\text{Gd}_3\text{GaO}_{12}$	1–1,04	Безбарвний	Ізотропний	Вище 1,800 (2,030)	7,05
Фіаніт	ZrO_2	0,8–0,98	Безбарвний	Ізотропний	Вище 1,800 (2,088–2,176)	5,50–5,90
Циркон	ZrSiO_2	0,5–0,7	Безбарвний	Анізотропний, 0,059	Вище 1,800 (1,925–1,984)	4–4,70
Лейкосапфір	Al_2O_3	0,6–0,69	Безбарвний	Анізотропний, 0,008	1,762–1,770	3,99
Шпінель синтетична	MgAl_2O_4	0,5–0,6	Безбарвна	Ізотропна	1,728	3,65

1,800* – N , вищий за 1,800, неможливо виміряти на стандартному гемологічному рефрактометрі, значення, наведені в дужках, взято з довідника.

Параметри експерименту. Вимірювання проводилися на ІЧ-спектрометрі "Thermo Nicolet 6700 FTIR" на приставці "Collector II" (приставка дифузійного відбиття) (рис. 2, 2а) при кімнатній температурі у спектральному діапазоні $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Для отримання найкращих результатів для діамантів шляхом експерименту було обрано найбільш оптимальну кількість сканувань у циклі вимірювання – 600 при роздільній здатності 2 см^{-1} , а для синтетичних продуктів кількість сканувань у циклі вимірювання становила 100 при роздільній здатності 4 см^{-1} .

Оскільки синтетичні матеріали містять оксиди металів, це пояснює наявність сильних ліній абсорбції в тому діапазоні, де алмази ліній поглинання не мають. Тому спектри алмазів та імітацій будуть різко відрізнятися.

При діагностиці алмазу виявлено лінії поглинання азоту, який знаходиться в різноманітних позиціях кристалічної ґратки. На ІЧ-спектрі це виражено в наявності піків поглинання в першій фононній зоні. Класичні піки азоту: 1365 , 1332 , 1282 , 1050 , 1344 см^{-1} (рис. 3). Водночас, наприклад, у спектрі муасаніту не виявлено вищевказаних піків через незначну кількість чи відсутність азоту в кристалічній ґратці останнього (рис. 4). У разі відсутності азоту в кристалічній ґратці алмазу (зрідка) лінії поглинання будуть відсутні. Наявність в ІЧ-спектрі алмазу піків 3107 , 3237 , 2785 , 4165 свідчить про наявність у кристалічній ґратці водню (рис. 3).

Наявність хімічних зв'язків типу Al-O, Zr-O тощо зумовлює сильні коливання в кристалічній ґратці таких мінералів, як фіаніт, ІАГ, лейкосапфір, цим самим пояснюючи сильне поглинання в області $1700\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Слід зазначити, що ІЧ-спектри найбільш популярних імітацій досить часто дуже подібні, тому при ідентифікації останніх треба звертати увагу на область поглинання вище 1000 см^{-1} , а для деяких каменів вище 2000 см^{-1} . Найбільш характерні піки синтетичних замінників діаманту, що можуть бути також використані при діагностиці імітацій, показані на рисунку 4 (для кожної речовини

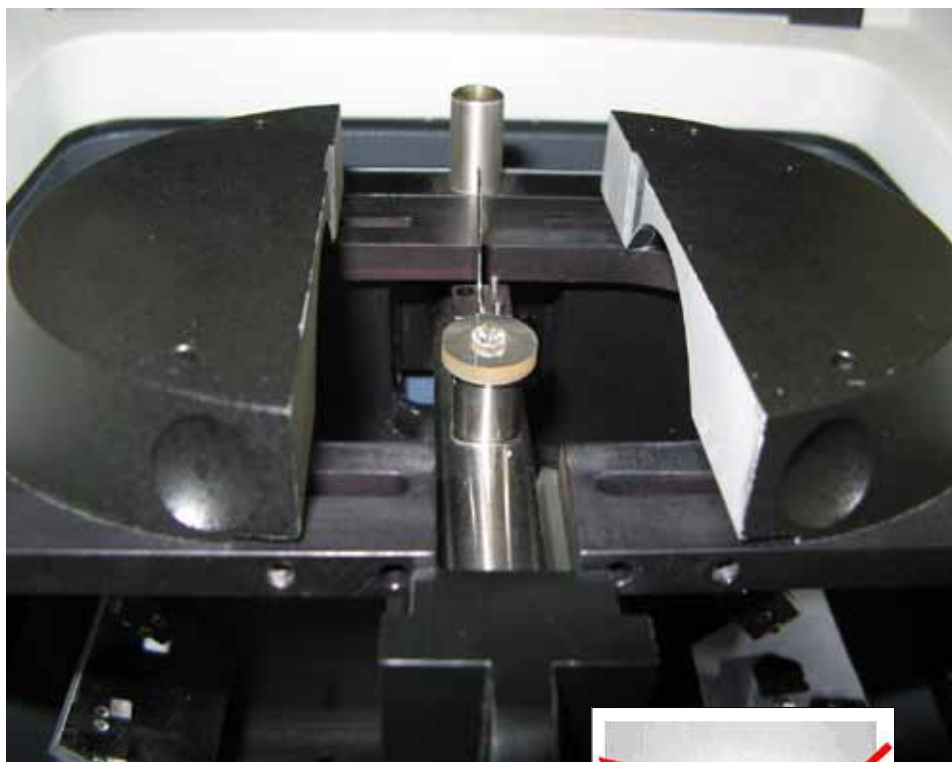


Рисунок 2. Приставка "Collector II" (на столику встановлено один з досліджуваних зразків)



Рисунок 2а. Проходження ІЧ-променя через досліджуваний зразок

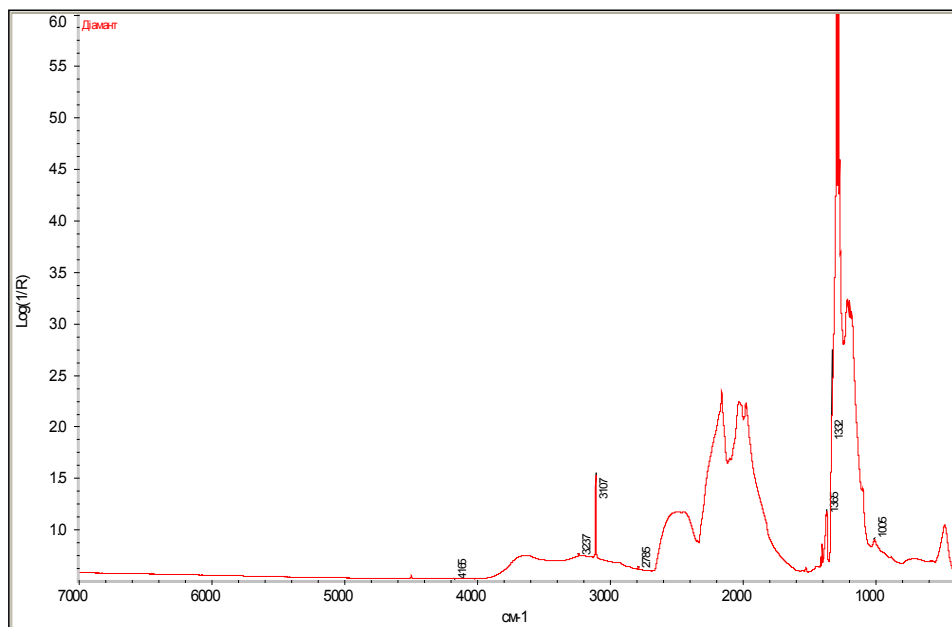


Рисунок 3. Спектр діаманту з характерними піками азоту і водню

окремо). Якщо є еталонні зразки спектрів найбільш популярних імітацій, не виникає проблем в ідентифікації останніх.

Висновки. ІЧ-Фур'є спектроскопія є альтернативним методом для визначення імітацій алмазу. Завдяки унікаль-

ним структурним особливостям алмазу застосування ІЧ-спектроскопії дає можливість швидкої діагностики природних алмазів та їх імітацій.

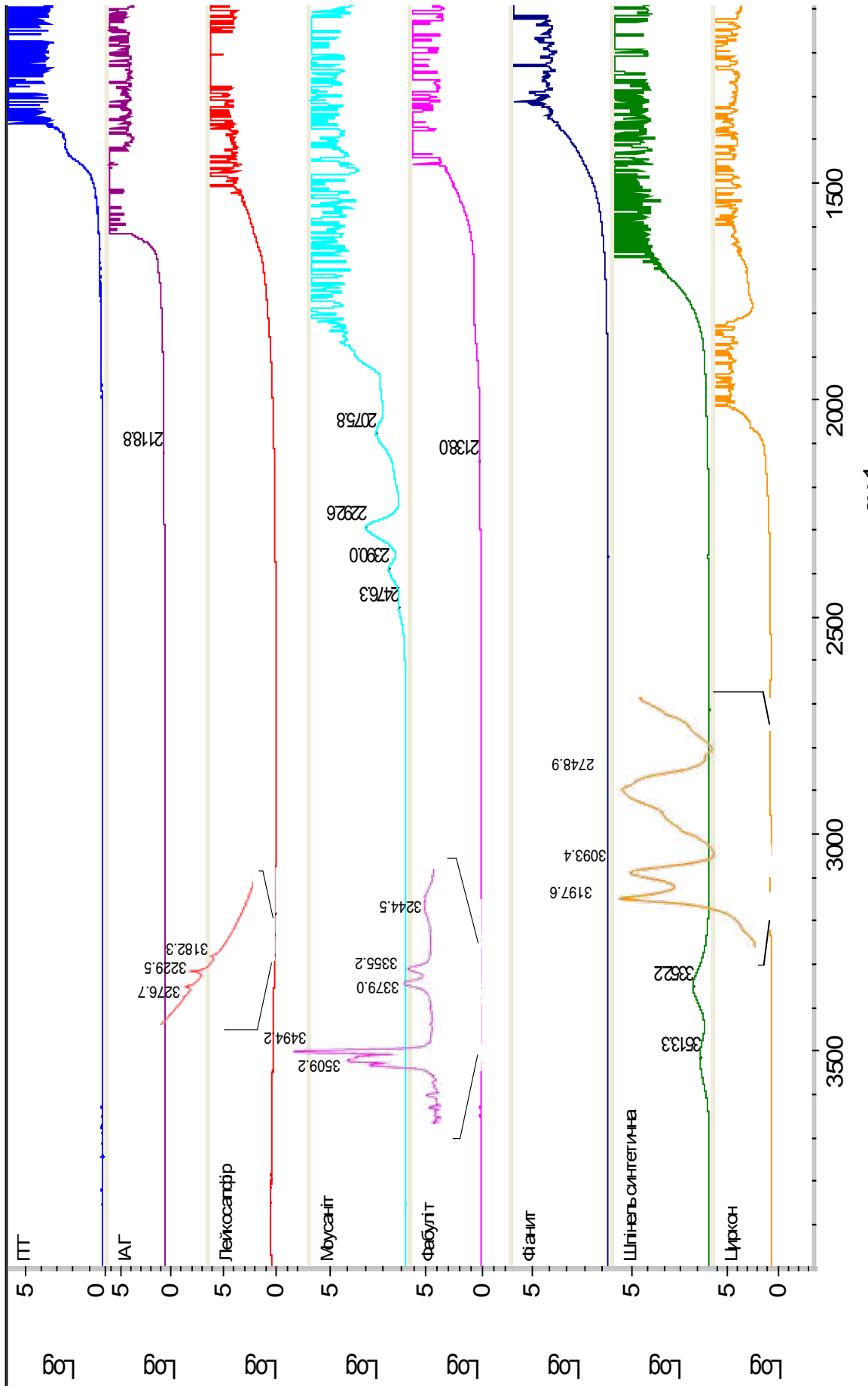


Рисунок 4. Спектри імітацій діаманту з винесеними характерними піками

Використана література

1. Верена Патель-Тайсен. Все про оцінювання діамантів: Практичний посібник Вид. 9, перер. та доп./ Пер. з англ.// Вид. Т.В. Капюжна. – Донецьк-Дніпропетровськ: АРТ-ПРЕСС, 2008. – 324 с.: іл.
2. Шуман В. Драгоценные и полудрагоценные камни/ Пер. с нем. - М.: БММ АО, 2006. – 312 с.: ил.
3. Pimthong Thongnorkuna, Sanong Ekgasit. FTIR Spectra of faceted diamonds and diamond simulants. Applied Spectroscopy, Vol. 59, Issue 9, pp. 1160-1165 (2005)
4. T. Hainschwang. Diamond-treatments, synthetic diamonds, diamond simulants and their detection. by GEMLAB Establ., FL-9491 Ruggell (2001)