

УДК 549.08

О.В. ГРУЩИНСЬКА, кандидат геологічних наук

Ю.Д. ГАЄВСЬКИЙ

І.О. ЄМЕЛЬЯНОВ

О.Р. БЄЛЄВЦЕВ, кандидат геологічних наук

ДГЦУ

Методи дослідження облагороджених діамантів

В статье обосновывается возможность использования ряда современных методов диагностики, таких как инфракрасная спектроскопия, оптическая спектроскопия, облучение с помощью ультрафиолета для определения облагораживания в природных бриллиантах.

The article studies the use of a number of modern diagnostic techniques, such as infrared spectroscopy, optical spectroscopy, and irradiation with ultraviolet light to determine the treatment in natural diamonds.

На сьогодні ювелірний ринок як України, так і світу в цілому заповнений діамантами різноманітної гами кольорів. У деяких випадках колір каменів має природне походження, в деяких утворений штучним шляхом, тому надзвичайно актуальною є проблема діагностики забарвлення діамантів за допомогою сучасного гемологічного обладнання. Як відомо, штучне забарвлення природних алмазів отри-

мують різними шляхами: опроміненням, опроміненням в комбінації з обробкою за високої температури, HPHT-методом (обробка за високих тиску і температури) тощо. У нашій 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».

Параметри експерименту. Дослідження облагороджених діамантів проводили на ІЧ-спектрометрі «Thermo Nicolet 6700 FTIR» за допомогою однохвильового оптичного мікроспектрометра та приладу «Diamond View».

Гемологічне дослідження. Для дослідження використовували колекцію облагороджених діамантів загальною кількістю 150 штук. Зразки облагороджених діамантів являли собою набір

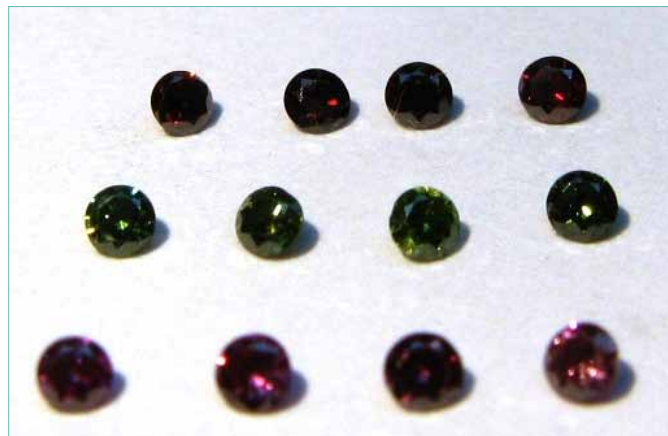
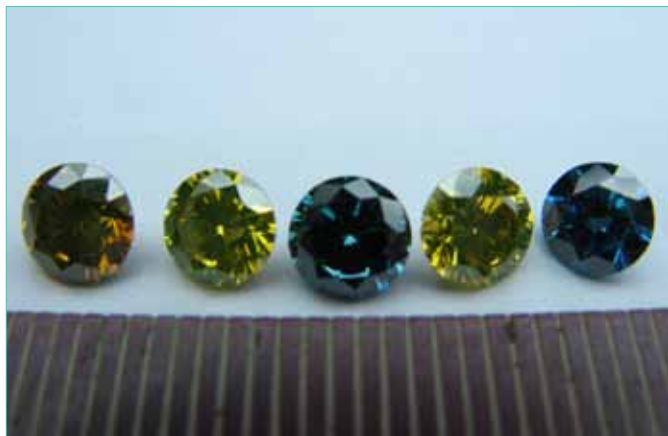


Рисунок 1. Зразки діамантів

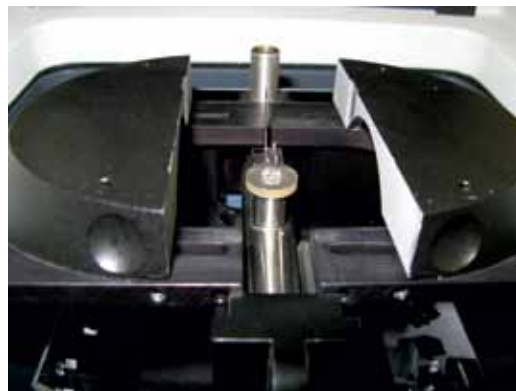


Рисунок 2. ІЧ-спектрометр «Thermo Nicolet 6700 FTIR» з приставкою «Collector II»



Рисунок 3. Забарвлені структури росту в облагороджених діамантах

ограничен вставок. Серед них найбільше вставок форми огранування Кр-57 (круглий діамант п'ятидесятигранний), маркіз, груша й ін. масою від 0,13 ct до 4 ct. Колір зразків – блакитний, блакитно-зелений, зелено-жовтий, темно-оранжевий, фіолетово-червоний, зелений (рис. 1).

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. 2), вимірювання проводили за кімнатної температури у спектральному діапазоні 7000–400 cm^{-1} . Для отримання найкращих результатів для діамантів шляхом експерименту було обрано найоптимальнішу кількість сканувань у циклі вимірювання від 64 до 200 за роздільної здатності 1 cm^{-1} і 4 cm^{-1} .

У попередній роботі [2], присвяченій дослідженню облагороджених діамантів за допомогою методу ІЧ-Фур'є спектроскопії, було встановлено, що всі до-

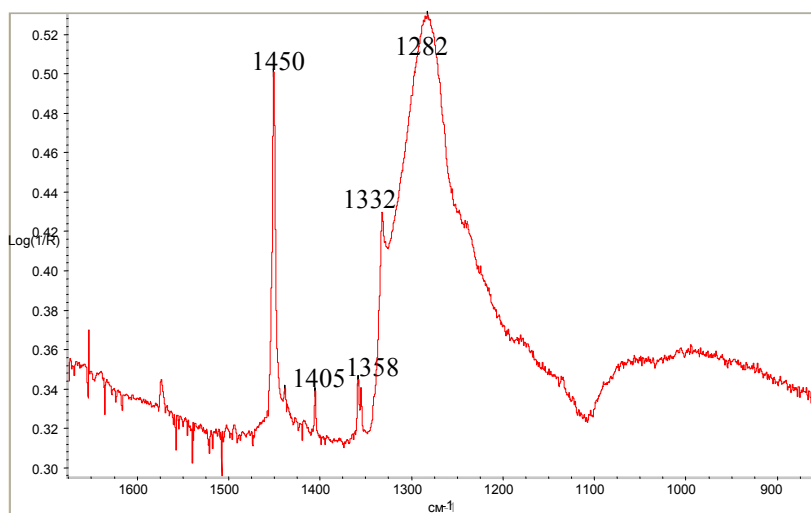


Рисунок 4. Облагороджені алмази типу IaA (пік 1282 cm^{-1}) жовто-оранжевого кольору

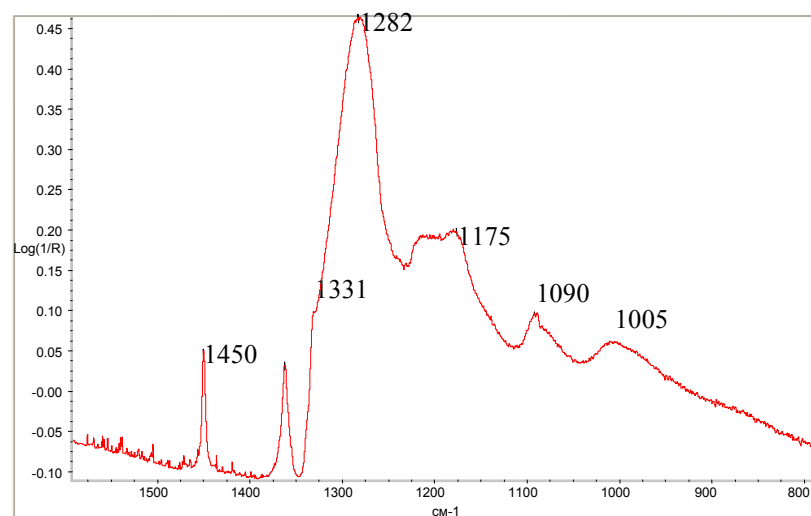


Рисунок 5. Облагороджені алмази типу IaAB (пік 1282 cm^{-1} , 1175 cm^{-1}) жовто-зеленого кольору

сліджувані 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} (H1a) і $4930\text{--}4934\text{ см}^{-1}$ (H1b). У діамантах жовто-оранжевого кольору сліди радіаційної обробки з наступним відпалом встановлюють за наявністю піків 1450 см^{-1} (H1a), $4930\text{--}4934\text{ см}^{-1}$ (H1b) і 5166 см^{-1} (H1c) [4, 5]. У діамантах зелено-жовтого і блакитно-зеленого кольору на облагородження вказувала присутність піку 1450 см^{-1} . Окрім цього, в деяких зразках діамантів, забарвлених у фіолетовий та зелено-жовтий колір, було виявлено так звані amber-піки 4065 см^{-1} , 4134 см^{-1} , 4165 см^{-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 (рис. 3).

Також на основі досліджень найбільш характерних піків у так званій однофоновій області облагороджені діаманти були класифіковані за генетичними типами. В облагороджених діамантах жовто-оранжевого кольору було виявлено такі піки: пік 1282 см^{-1} , який відповідає за приналежність досліджених алмазів до генетичного типу IaA (рис. 4), також в деяких зразках було діагностовано пік 1175 см^{-1} , який відповідає за приналежність досліджених алмазів до генетичного типу IaAB (A>B), так званого змішаного типу (рис. 5). Така сама картина спостерігається і в зразках жовто-зеленого та блакитно-зеленого кольорів. В облагороджених діамантах фіолетового кольору поряд з піком 1282 см^{-1} було визначено пік 1344 см^{-1} , що може свідчити про наявність суміші Ib+IaA [1] (рис. 7). Також серед фіолетових діамантів було діагностовано чисті зразки генетичного типу Ib (пік 1344 см^{-1}) (рис. 6).

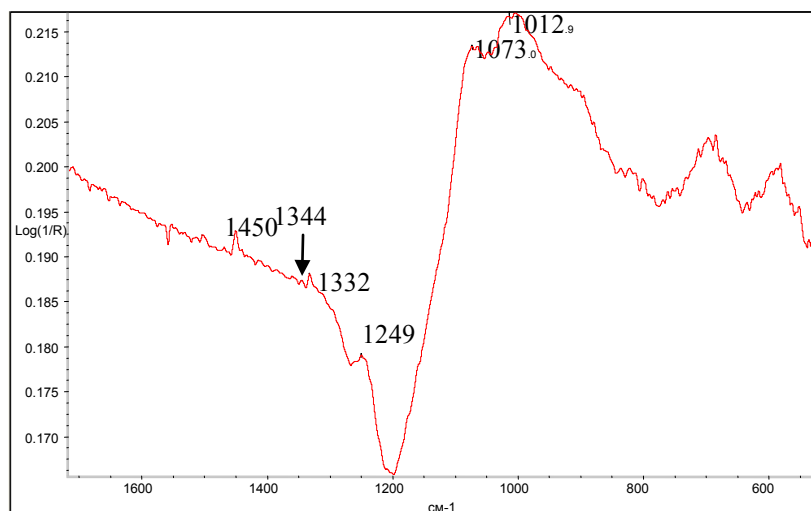


Рисунок 6. Облагороджені алмази типу Ib (пік 1344 см^{-1}) фіолетового кольору

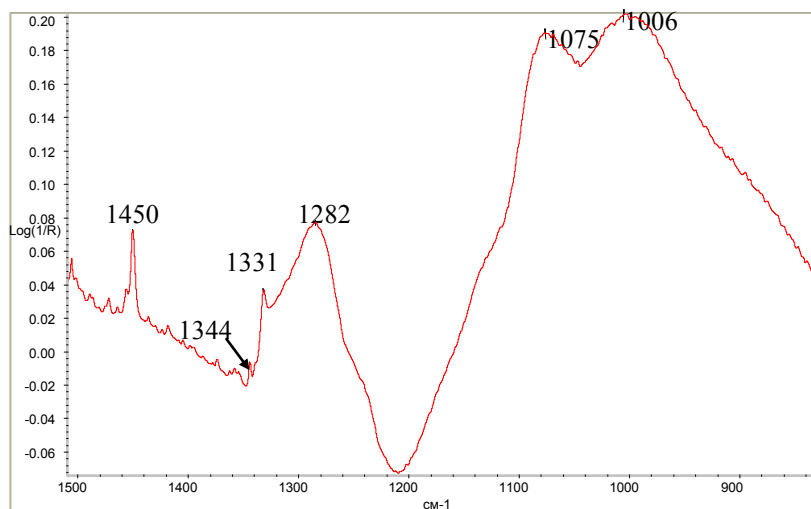


Рисунок 7. Облагороджені алмази змішаного типу Ib+IaA (пік 1282 см^{-1} , 1344 см^{-1}) фіолетового кольору



Рисунок 8. 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.

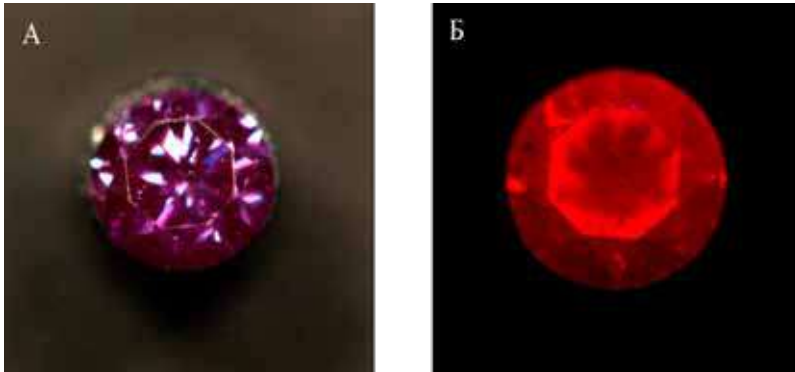


Рисунок 9. Зображення діаманта фіолетового кольору у видимому (А) та ультрафіолетовому (Б) світлі. Добре спостерігається сильна червона флуоресценція. Структури росту візуально відсутні

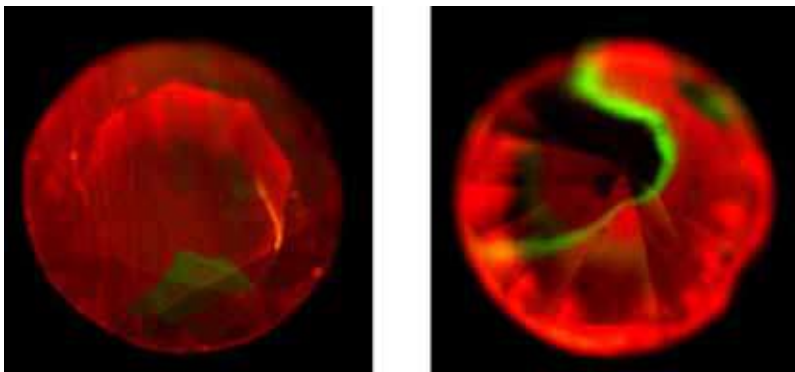


Рисунок 10. Зображення діаманта фіолетового кольору в ультрафіолетовому світлі. На фоні основного червоного кольору флуоресценції спостерігаються ділянки зеленого кольору

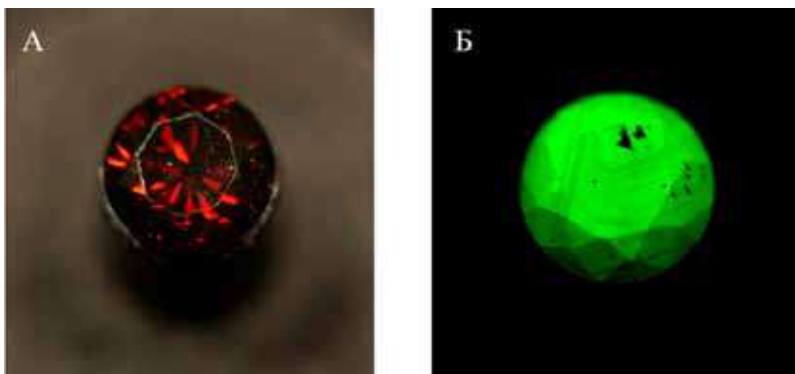


Рисунок 11. Зображення діаманта жовто-оранжевого кольору у видимому (А) та ультрафіолетовому (Б) світлі. Добре спостерігається сильна зелена флуоресценція і структури росту

Варто зазначити, що кількість А-центрів (1282 см^{-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 В-центрів (1175 см^{-1}), то вони відсутні або їх кількість дуже мала в жовто-оранжевих та фіолетових каменях. У великій кількості В-центри з'являються тільки в жовто-зелених каменях. Появу фіолетового кольору можна пов'язати зі стабільною наявністю в малих кількостях С-центрів (1344 см^{-1}).

Дослідження діамантів за допомогою приладу «Diamond View»

В основу роботи приладу «Diamond View» (рис. 8) 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 (рис. 9). Інколи разом з червоною флуоресценцією зустрічаються ділянки (або зони) проявлення флуоресценції зеленого кольору (рис. 10). Структури росту спостерігаються фрагментарно, виражені погано.

Дослідження облагороджених діамантів жовто-оранжевого кольору. В ультрафіолетовому світлі люмінесценція таких каменів досить сильна. Розподілення люмінесценції рівномірне,

колір жовто-зелений (рис. 11). Іноді на фоні основного кольору спостерігаються смугасті ділянки (зони) червоного та зеленого кольорів (рис. 12). Структури росту або їх фрагменти в досліджуваних каменях проявлені добре (рис. 12).

Дослідження облагороджених діамантів жовто-зеленого кольору. Під час ультрафіолетового опромінення таких діамантів фіксується сильна флуоресценція зеленого кольору (рис. 13). Розподілення флуоресценції рівномірне зеленого кольору і нерівномірне зеленого та блакитно-зеленого кольорів. В усіх зразках спостерігаються чітко проявлені структури росту. Структурні лінії часто деформовані (рис. 14). 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. 15). Розподілення флуоресценції найбільш рівномірне з усіх досліджуваних алмазів. Проте в налаштуванні приладу для спостереження структур росту інтенсивність найвища. Структурні лінії чіткі, спостерігаються в усіх зразках, здебільшого спотворені, деформовані. У деяких випадках видно зростки двох кристалів алмазу (рис. 16).

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 «Spectra-Pro-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 (рис. 17) (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 $\Delta\lambda=1\text{ нм}$ у діапазоні 450–1000 нм відповідно за допомогою покрокової процедури зчиту-

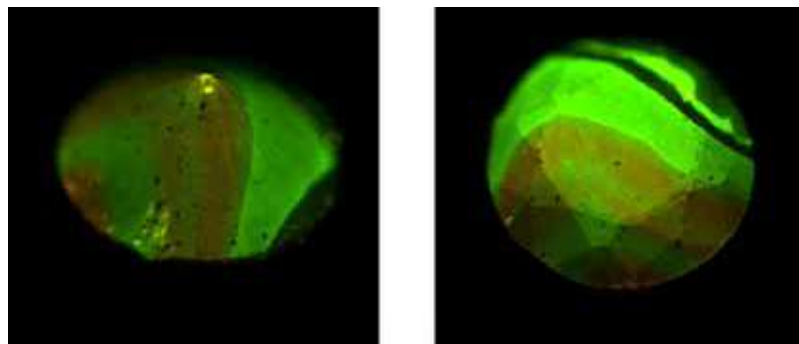


Рисунок 12. Зображення діаманта жовто-оранжевого кольору в ультрафіолетовому світлі. Проявлена зональність у розподілі кольорів люмінесценції

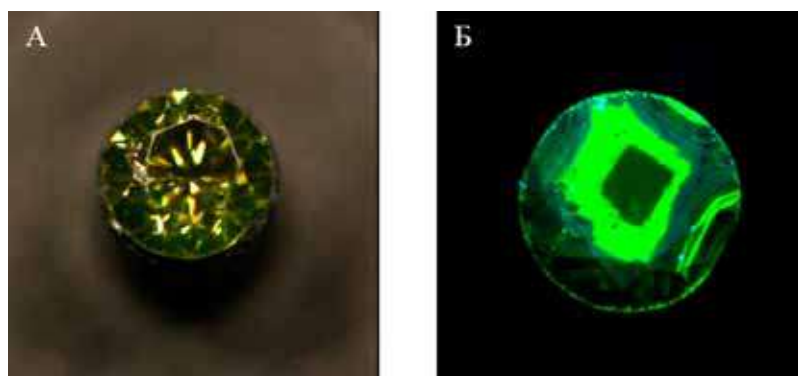


Рисунок 13. Зображення діаманта жовто-зеленого кольору у видимому (А) та ультрафіолетовому (Б) світлі. Спостерігається нерівномірно розподілена флуоресценція

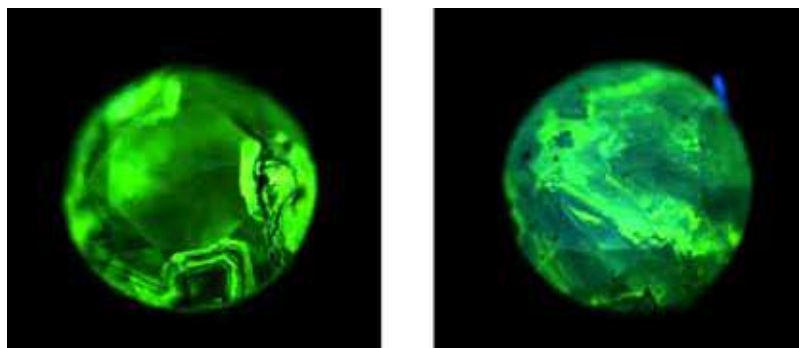


Рисунок 14. Зображення діаманта жовто-зеленого кольору в ультрафіолетовому світлі. Добре простежуються деформовані структури росту

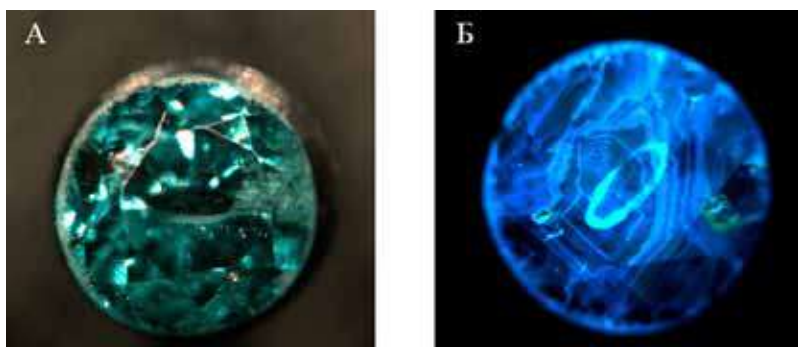


Рисунок 15. Зображення діаманта зелено-блакитного кольору у видимому (А) та ультрафіолетовому (Б) світлі. Спостерігається помірна флуоресценція. Добре проявлені структури росту

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}



Рисунок 16. Зображення в ультрафіолетовому світлі діаманта зелено-блакитного кольору, який є зростком двох кристалів



Рисунок 17. Мікроспектрофотометрична установка, створена на базі оптичного монохроматора «SpectraPro-275»

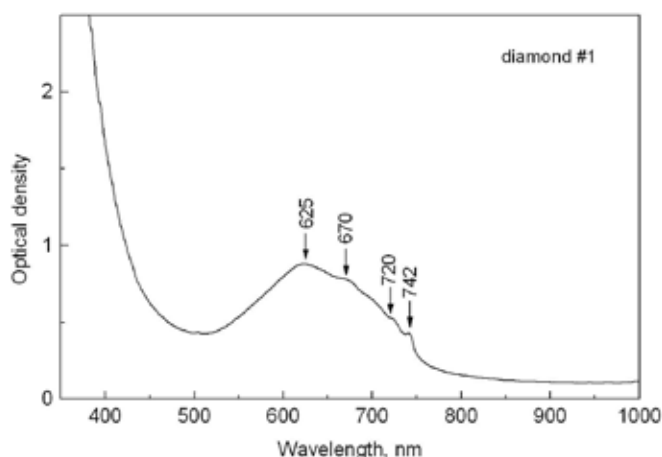


Рисунок 18. Спектр діаманта, облагородженого за допомогою радіації

вання (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 – безфононна лі-

нія, яка пов'язується з вакансією, що виникає внаслідок радіаційного опромінення (рис. 18).

Висновки

Отже, використання сучасних методів дослідження для встановлення ознак облагородження діамантів за кольором дозволило зробити такі висновки:

- Використання методу ІЧ-Фур'є спектроскопії дозволяє ідентифікувати діаманти, які були облагороджені 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).
- Також за допомогою оптичної спектроскопії було встановлено діагностичні ознаки радіаційної обробки діамантів.

Використана література

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., Бєлєвцев О.Р. Інструментальна діагностика облагороджених діамантів за допомогою інфрачервоної спектроскопії // Коштовне та декоративне каміння. – 2012. – № 2 (68). – С. 4–8.
3. Ємельянов І.О., Грущинська О.В., Бєлєвцев 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.