УДК 535.343.2

Е.А.ВАСИЛЬЕВ, *ведущий инженер, simphy12@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

E.A.VASILYEV, *leading engineer, simphy12@mail.ru*
National Mineral Resources University (*Mining University*), *Saint Petersburg*

РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ОГРАНЕННЫХ ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ

Показана возможность регистрации спектров поглощения в видимом и инфракрасном диапазонах ограненных драгоценных камней, в том числе в изделиях. Исследование проводилось на спектрометре инфракрасного и видимого диапазонов, оснащенном микроскопом, при работе в режиме отражения. Приведены примеры выявления признаков облагораживания, синтетического происхождения бриллиантов основных форм огранки без пробоподготовки или демонтажа из ювелирных изделий.

***Ключевые слова*:** алмаз, бриллиант, огранка, инфракрасная спектроскопия, идентификация драгоценных камней.

REGISTRATION OF THE FACETED GEMS ABSORPTION SPECTRA

There is shown the possibility of recording the visible and infrared absorption spectra in the faceted gems, including those in jewels. Investigation was carried out with the infrared/visible range spectrometer, equipped with a microscope working in the reflection mode. It is demonstrated the possibility to detect signs of treatment, synthetic origin of diamonds of the main shapes without any sample preparation or removing from jewels.

***Key words*:** diamond, brilliant, cutting, infrared spectrometry, gem identification.

Огранка драгоценных камней проводится с целью достижения блеска, игры камня, максимального отражения света в обратном направлении. Этот эффект достигается подбором углов между гранями для полного внутреннего отражения света. Вследствие внутреннего отражения применение методов оптической спектроскопии в геометрии «на просвет» при исследовании ограненных камней сильно затруднено и часто невозможно. Между тем оптическая спектроскопия широко применяется для идентификации драгоценных камней, для выявления признаков их облагораживания. Непрозрачность ограненных драгоценных камней может компенсироваться помещением камней в иммерсионную среду с близким коэффициентом преломления, например KBr, что неприменимо при исследовании камней в изделиях. Для исследования ограненных камней может быть использована техника диффузного отражения с соответствующими приставками [6, 10]. Эта техника требует индивидуального подбора ориентации камня, вследствие чего обладает низкой воспроизводимостью и не применима к камням в изделиях.

Исследование спектров поглощения может проводиться по регистрации спектра света, отразившегося в объеме камня в обратном направлении. Эта техника была впервые предложена в работе [9] и названа transflectance, так как объединяет методы абсорбционной, или просвечивающей (transmittance), и отражательной (reflectance) спектроскопии [5, 9]. Современные микроскопы,

применяемые для регистрации спектров поглощения в инфракрасном (ИК) диапазоне, имеют объективы с апертурой до 30 градусов, которая перекрывает диапазон углов между падающим и отраженным светом в ограненных драгоценных камнях. Соответственно объектив микроскопа, работающего в режиме отражения, может служить одновременно и конденсором осветителя и объективом при исследовании ограненных камней. Эта особенность современных приборов – оснащенных микроскопами спектрометров инфракрасного и видимого диапазонов открывает дополнительные возможности при исследования ограненных драгоценных камней, и в частности бриллиантов.

В настоящей работе исследованы возможности изучения бриллиантов методом спектроскопии поглощения в инфракрасном и видимом диапазонах с использованием микроскопа в режиме отражения. Бриллианты выбраны для исследования потому, что алмаз прозрачен в инфракрасном диапазоне, а наличие слабого собственного поглощения второго и третьего порядков позволяет на количественном уровне интерпретировать регистрируемые спектры [1]. Кроме того, именно для алмаза следы облучения, высокотемпературной обработки (HPHT), признаки искусственного происхождения эффективно выявляются методом спектроскопии поглощения в видимом и инфракрасном диапазоне [2, 3, 8].

Исследование проводилось на спектрометре Vertex 70 с микроскопом Hyperyon 1000 (Bruker). Этот спектрометр предназначен для измерений в видимом, ближнем ИК-диапазоне (400-1200 нм) и в среднем ИК-диапазоне (7000-500 $см^{-1}$). Спектры регистрировали со спектральным разрешением 4 $см^{-1}$, с усреднением по 32 сканам.

Были исследованы бриллианты с формой огранки KP57: из природного алмаза массой 0,7 кар; синтетический голубой массой 0,15 кар; из природного алмаза после HPHT-обработки массой 0,65 кар; а также синтетические бриллианты огранки «принцесса» массой 0,57 кар и «радиант».

Бриллианты закреплялись на приборном столике микроскопа так, чтобы площадка была перпендикулярна оси объектива и ось бриллианта по возможности совпадала с осью объектива. Фокусировка – подбор вертикальной позиции образца, проводилась в режиме визуального наблюдения по достижению четкой и яркой картины отражения света в шипе. Окончательная фокусировка и подбор положения образца проводятся до достижения максимального сигнала на спектрометре в режиме проверки сигнала. Затем проводится регистрация спектра света, прошедшего через бриллиант, и отразившегося от его граней $I(\nu)$. В качестве спектра фона использовали спектр света, отразившегося от металлического зеркала $I_0(\nu)$. Дальнейшая обработка результатов проводится по спектру оптической плотности $D = \lg(I_0(\nu)/I(\nu))$. Для определения количественных характеристик расчет спектра поглощения проводится нормировкой алмаза в ИК-диапазоне по двухфононному поглощению как внутреннему стандарту. Расчет спектров оптической плотности алмаза в видимой и ближней ИК-области может проводиться на количественном уровне при определении пути света в образце по спектрам оптической плотности ИК-диапазона.

Бриллиант был подвергнут HPHT-обработке для удаления коричневой окраски. Коричневая окраска во многих случаях вызывается пластической деформацией, и высокотемпературный отжиг приводит к снижению концентрации дислокаций и, соответственно, обесцвечиванию кристаллов [3, 4]. В результате такого отжига в алмазе образуются азотно-вакансионные центры H3 с бесфононной линией при 503 нм и характерным фононным крылом и центр H2 с пиком при 986 нм (рис.1). Центры H3 достаточно часто встречаются в природных кристаллах, и не могут служить для однозначного выявления HPHT-обработки. Однако центры H2 в природных кристаллах обнаруживаются очень редко, причем в алмазах оранжевого цвета, поэтому их выделение в спектрах является надежным признаком облагораживания алмаза [4, 7].

Были изучены спектры поглощения исследованных бриллиантов в ИК-диапазоне (рис.2). Пересчет спектров оптической

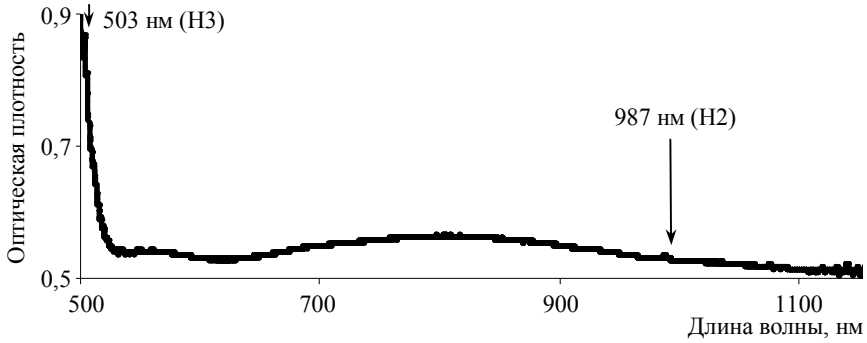


Рис.1. Спектр оптической плотности бриллианта с огранкой КР57 при комнатной температуре. Пик около 987 нм – это система H2, характерная для алмаза, подвергнутого HPHT-обработке

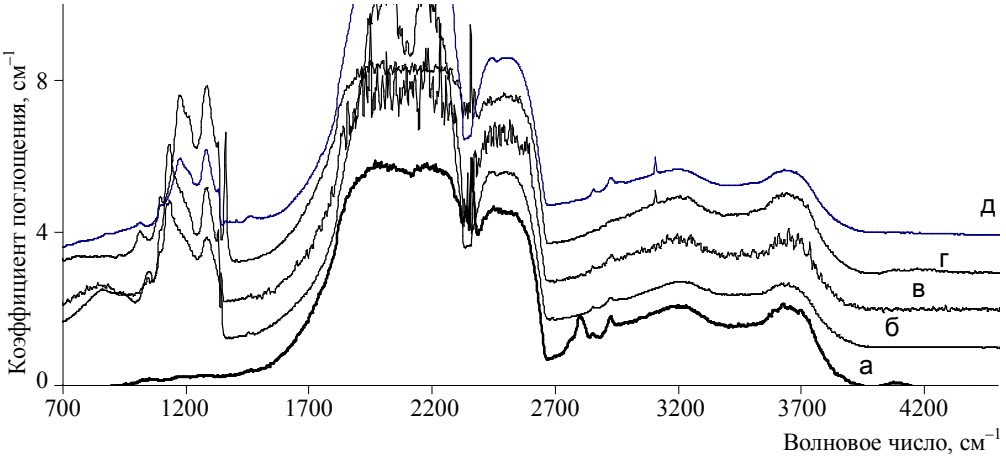


Рис.2. Спектр поглощения исследованных бриллиантов: а – синтетический, с примесью бора (КР57); б, в – синтетические («принцесса», «радиант»); г, д – природные (КР57). Спектры сдвинуты для наглядности

плотности в спектры поглощения проводили по двух- и трехфононной области [1]. В природных алмазах выявляются характерные системы поглощения азотных дефектов A, B1, B2 [1]. Спектры поглощения синтетических алмазов отличаются тем, что в них регистрируется система поглощения C, индуцируемая одиночными атомами азота, самыми низкотемпературными из ряда основных азотных дефектов A, B1 и C [1]. В природных алмазах эта система встречается в кристаллах технического качества, с поликристаллическим или волокнистым внутренним строением. В голубом бриллианте регистрируется система поглощения с максимумами при 2810, 2936 см$^{-1}$, характерными для безазотных алмазов с примесью бора – нескомпенсированного акцептора. В природе такие кристаллы очень редки, среди алмазов из месторождений России не отмечены.

При проведении исследований методом комбинированной – абсорбционно-отражательной спектроскопии следует учитывать искажения, возникающие в спектре вследствие: 1) отражения света от площадки бриллианта; 2) большого оптического пути света в камне. При исследовании мелких (менее 0,1 кар) бриллиантов на детектор попадает значительная часть света, отразившегося от площадки, что приводит занижению регистрируемой оптической плотности тем большему, чем больше поглощение. При исследовании кристаллов массой более 0,5 кар накладывается аппаратурное ограничение на максимальное значение регистрируемой оптической плотности. Так, для круглого бриллианта массой 0,8 кар оптический путь света будет около 8 мм, и если максимальное значение регистрируемой спектрометром оптической плотности составляет 4, то соответствующее максимальное значение

коэффициента поглощения 5 $см^{-1}$. В случае алмаза такое максимальное значение коэффициента поглощения вполне достаточно для его диагностики, выявления признаков искусственного происхождения, радиационного облучения или HPHT-обработки.

По-видимому, для большинства бриллиантов фантазийных огранок можно подобрать условия регистрации спектров оптической плотности с высоким отношением сигнал/шум. Предложенный способ пригоден для диагностики и исследования не только алмаза, но и иных минералов. В отличие от алмаза, другие драгоценные камни имеют сильные полосы поглощения в диапазоне 500-1500 $см^{-1}$, и при исследовании кристаллов их оптическая плотность больше предельного регистрируемого прибором значения. Диагностика таких камней может проводиться по полосам поглощения второго и третьего порядков, в диапазоне 1500-4000 $см^{-1}$, а также по характеристическим полосам в видимом диапазоне. Вследствие высокой оптической плотности и большого пути света в кристалле интенсивно окрашенные образцы могут быть частично непрозрачны в видимом диапазоне.

Таким образом, для идентификации ограненных драгоценных камней, в том числе бриллиантов, может применяться методика комбинированной – абсорбционно-отражательной спектроскопии в видимом и инфракрасном диапазонах. Методика реализуется на стандартных оборудованных микроскопами спектрометрах, позволяет проводить идентификацию драгоценных камней, в том числе в ювелирных изделиях, без демонтажа, выявлять признаки их искусственного происхождения или облагораживания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Природные и синтетические алмазы / Г.Б.Бокий, Г.Н.Безруков, Ю.А.Клюев, М.А.Налетов, В.И.Непша. М.: Наука, 1986. 222 с.

2. *Collins A.T.* Optical centres produced in diamond by radiation damage // New diamond and frontier carbon technology 2007. V.17. N 2. P.47-61.

3. *Collins A.T.* Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high temperature treatment / A.T.Collins, H.Kanda, H.Kitawaki // Diamond Relat. Mater. 2000. V.9. P.13-122.

4. *Collins A.T.* Colour of diamond and how it may be changed // Journal of Gemmology. 2001. V.27. N 6. P.341-359.

5. *Ekgasit S.* Transflectance Spectra of Faceted Diamonds Acquired by Infrared Microscopy / S.Ekgasit, P.Thongnopkun // Applied spectroscopy, 2005. V.59. N 9. P.1160-1165.

6. Natural, untreated diamonds showing the A, B and C infrared absorptions («ABC diamonds»), and the H2 absorption/ T.Hainschwang, F.Notari, E.Fritsch, L.Massi // Diamond Relat. Mater. 2006. V.15. P.1555-1564.

7. Observation of the H2 defect in gem-quality type ia diamond / P.R.Buerki, I.M.Reinitz, S.Muhlmeister, S.Elen // Diamond Relat. Mater. 1998. V.8. P.1061-1066.

8. The Gemological Properties of Russian Gem-Quality Synthetic Yellow Diamonds / J.E.Shighley, E.Fritch, J.I.Koivula, N.V.Sobolev, I.Y.Malinovsky, Y.N.Pal'yanov // Gems and Gemology. 1993. V.29. N 4. P.228-248.

9. *Thongnopkun P.* FTIR Spectra of faceted diamonds and diamond simulants/ P.Thongnopkun, S.Ekgasit // Diamond Relat. Mater. 2005. V.14. P.1592-1599.

10. *Tretyakova L.I.* A combine spectroscopic method for non-destructive gem identification / L.I.Tretyakova, N.B.Reshetnyak, Y.V.Tretyakova // Journal of Gemmology. 1997. V.25. N 8. P.532-539.

REFERENCES

1. *Bokiy G.B*, *Bezrukov G.N.*, *Klyuev U.A. et al*. Nature and synthetic diamonds. Moscow: Nauka, 1986. 222 p.

2. *Collins A.T.* Optical centres produced in diamond by radiation damage // New diamond and frontier carbon technology. 2007. V.17. N 2. P.47-61.

3. *Collins A.T.*, *Kanda H.*, *Kitawaki H.* Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high temperature treatment // Diamond Relat. Mater. 2000. V.9. P13-122.

4. *Collins A.T.* Colour of diamond and how it may be changed // Journal of Gemmology. 2001. V.27. N 6. P.341-359.

5. *Ekgasit S.*, *Thongnopkun P.* Transflectance Spectra of Faceted Diamonds Acquired by Infrared Microscopy // Applied spectroscopy, 2005. V.59. N 9. P.1160-1165.

6. *Hainschwang T.*, *Notari F.*, *Fritsch E.*, *Massi L.* Natural, untreated diamonds showing the A, B and C infrared absorptions (“ABC diamonds”), and the H2 absorption/ // Diamond Relat. Mater. 2006. V.15. P.1555-1564.

7. *Buerki P.R.*, *Reinitz I.M.*, *Muhlmeister S.*, *Elen S.* Observation of the H2 defect in gem-quality type ia diamond // Diamond Relat. Mater. 1998. V.8. P.1061-1066.

8. *Shighley J.E.*, *Fritch E.*, *Koivula J.I.*, *Sobolev N.V.*, *Malinovsky I.Y.*, *Pal'yanov Y.N.* The Gemological Properties of Russian Gem-Quality Synthetic Yellow Diamonds // Gems and Gemology, 1993. V.29. N 4. P.228-248.

9. *Thongnopkun P.*, *Ekgasit S.* FTIR Spectra of faceted diamonds and diamond simulants // Diamond Relat. Mater. 2005. V.14. P.1592-1599.

10. *Tretyakova L.I.*, *Reshetnyak N.B.*, *Tretyakova Y.V.* A combine spectroscopic method for non-destructive gem identification // Journal of Gemmology. 1997. V.25. N 8. P.532-539.