

УДК 549.091.7:549.211

Е.А.Журба¹, Л.А.Иванова²

¹Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83;

²Институт земной коры СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128

МЕТОДЫ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ АЛМАЗОВ

Представлена краткая история облагораживания алмазов. Освещены методы различных покрытий, воздействия ионизирующего облучения, высоких температур и давлений (HPHT). Приведены способы улучшения чистоты лазерным высверливанием и заполнением трещин стеклообразными наполнителями. А так же методы идентификации обработанных алмазов.

Ключевые слова: алмаз, облагораживание, облучение, высокие температуры и давления, идентификация.

Библиогр. 10 назв. Ил. 1. Табл. 1.

E.A. Zhurba, L.A. Ivanova

Nathaniel Scientifically Irkutsk State Technical University; 664074, Irkutsk, Lermontov st. 83.

METHODS OF DIAMOND TREATMENTS.

Short history of processing of diamonds is presented. Methods of various coverings, influences of an ionizing irradiation, high-pressure high-temperature (HPHT) annealing are shined. Ways of improvement of clarity are resulted by laser drilling of inclusions and glass filling of cracks. And as methods of identification of the treated diamonds.

Key words: diamond, treatment, irradiation, HPHT, identification.

Bibliogr. 10 title. Illustr 1, tabl. 1.

Россия является одной из ведущих алмазодобывающих стран, однако большая часть добываемых алмазов непригодна для ювелирных целей. В связи с этим возрастает важность исследований, проводимых в рамках разработки методик и технологий облагораживания алмазов.

В настоящее время технологии облагораживания широко используются

в ювелирной промышленности [2]. Стоимость обработанного материала зачастую значительно повышается. Попытки изменения окраски алмазов начались с древнейших времен [10]. Еще со второго тысячелетия до н.э. в Индии и Греции стали применять специальные покрытия (краски) для усиления цвета и улучшения внешнего вида камня.

¹Журба Евгения Алексеевна, студентка факультета геологии, геоинформатики, геоэкологии, кафедра геммологии, тел.: (83952)405233.

Zhurba Eugenia Alekseevna, student Gemmology Department, tel.: (83952)405233.

²Иванова Лариса Александровна, старший научный сотрудник, тел.: (83952)427191.

Ivanova Larisa Aleksandrovna, doctor of geological and mineralogical sciences, E-mail:liva@crust.irk.ru

Постепенно методы покрытий совершенствовались. К XIV столетию для покрытия камня, визуально удаляющего из него любые внутренние недостатки, ис-

пользовались различные мастики, резина, льняное и миндальное масло, скипидар и ламповая сажа. Ламповая сажа с синей краской улучшали окраску желтых алма-

зов. Рецепт ламповой сажи использовался в течение нескольких столетий и описан в Лapidариях. В 18 веке с развитием химии получили применение перманганат калия и синий анилиновый краситель. Только начиная с XX века современные технологии пришли на смену этим вековым методам.

В 50-х годах XX в. в военных целях были разработаны покрытия для увеличения светопропускаемости оптических приборов (биноклей, прицелов, перископов и др.) – это тонкие пленки фторидов (CaF₂, BaF₂, MgF₂) в комбинации с окисью титана и защитным кварцевым слоем. Процесс нанесения покрытия проводится в вакуумной камере. Положительно заряженные ионы материала покрытия перетекают через камеру в газообразной форме и осаждаются на основание обрабатываемых поверхностей. В ювелирной отрасли метод использовали для «обесцвечивания» алмазов светло-желтых оттенков.

В 90-е годы появились первые цветные покрытия [9]. Алмазы покрывали кварцевой оболочкой, содержащей золото или серебро. Данный способ покрытия получил название метод Serenity. С помощью этой методики можно получить насыщенно голубые, зеленые, желтые, оранжевые и розовые окраски бриллиантов.

Идентификация алмазов с цветными покрытиями [10] не составляет особого труда, их можно определить по присутствию пятен, царапин, неравных цветных концентраций и т.д. Бесцветные же покрытия могут вызывать большие трудности при идентификации. Поверхностное покрытие можно обнаружить с помощью разрушительного метода диагностики, если это невозможно, то применимы электронная микроскопия и химический анализ. Простые краски могут быть удалены с помощью растворителя (спирт или ацетон). Оптические покрытия более стойкие, но подвержены воздействию кислот.

Один из современных методов обработки алмазов – это облучение. Попытки изменения окраски алмазов этим методом начались в XX столетии.

В настоящее время для облучения алмазов применяются различные типы воздействия [1, 8]: альфа-частицами, протонами, ядрами дейтерия и др. (в циклотронах и других линейных ускорителях), а также нейтронами (в ядерном реакторе) и электронами. Интенсивность окраски зависит от дозы облучения.

Более распространено в настоящее время облучение алмазов нейтронами и электронами высоких энергий (таблица 1), эти частицы имеют высокую проникающую способность, поэтому приобретаемая алмазом окраска равномерно распределяется во всем объеме камня.

Как известно, в алмазе азот образует около двух десятков отвечающих за окраску различных центров (дефектов) [6]. К основным дефектам структуры относятся: дефект C – изолированные атомы азота, дефект A – пара атомов азота в соседних

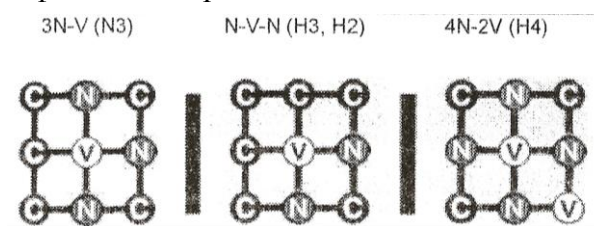


Рис.1. Схематическое изображение некоторых дефектов структуры алмаза
узлах кристаллической решетки, дефект В1 – четыре атома вокруг вакансии, дефект N3 - образован тремя замещающими атомами азота и вакансией (рис.1), дефекты H3 и H2 – являются парой атомов азота (дефект А), связанных незаряженной и отрицательно заряженной вакансией соответственно и дефект H4 – образуется при захвате вакансии дефектом В1.

Таблица 1.

Изменение окраски алмазов в зависимости от облучения.

Тип алмаза	Ia	Iб	IIa	IIб
------------	----	----	-----	-----

Метод				
Нейтронное облучение	Зеленый	Зеленый	Зеленый	Зеленый
Нейтронное облучение + нагревание	Янтарно-желтый	-	Коричневый	Пурпурно-красный
Облучение электронами	Зеленый	Синий или зеленовато-синий	Синий или зеленовато-синий	-
Облучение электронами + нагревание	Янтарно-желтый	Пурпурно-красный	Коричневый	-

По общепринятой физической классификации алмазы подразделяются на четыре типа:

II a – малоазотистые алмазы. Основные классификационные признаки: отсутствие поглощения в инфракрасной области спектра, ярко выраженный край фундаментального поглощения в ультрафиолетовой области спектра при 225 нм. Алмазы этого типа достаточно редки.

II b – голубые полупроводниковые алмазы – наиболее редко встречаемые в природе. Содержат еще меньше азота, чем алмазы II a. Голубая окраска и полупроводниковые свойства обусловлены примесью бора. Форма вхождения бора – изолированный атом в позиции замещения;

I a – наиболее распространенный тип природных алмазов (до 98%), содержащих до 0,3 атомных процентов азота. Наиболее часто встречаемыми формами вхождения примесного азота являются дефекты А и дефекты В1;

I b – редко встречающиеся в природе алмазы (менее 0,2%). Составляют большинство синтетических алмазов. Содержат дефекты С как примесь замещения в количестве до 0,05 атомных процентов. Полоса поглощения, связанная с дефектами С, начинается в видимой области, около 500 нм, и усиливается в сторону коротких длин волн, обуславливая желтую окраску алмазов данного типа.

При облучении происходят столкновения между используемыми частицами и атомами углерода, которые создают новые вакансии в атомной решетке, выбивая атомы углерода из их нормальных положений. Эти вакансии дают широкую полосу поглощения в видимой и близкой к инфракрасной областях спектра с максимумом в

741 нм, известном как группа GR1 (изолированная нейтральная вакансия, возникающая при облучении алмазов любого типа, приводит к сине-зеленому окрашиванию).

Нагревание большинства облученных алмазов выше 500°C в инертной атмосфере изменяет сине-зеленые цвета на коричневые, оранжево-желтые до желтых окрасок и розовые до красных. При облучении нейтронами алмазов типа IaA и IaB с последующим отжигом в атмосфере NaCl при 800°C можно получить бриллианты интенсивной фантазийной зеленой окраски (метод βНТ) [7].

При облучении протонами алмазы коричневого и желтоватого цвета приобретают равномерную зеленую окраску, которая связана с образованием окна пропускания в области 500-600 нм за счет увеличения поглощения в красной области спектра (система GR1).

Искусственно облученные алмазы представляют сложность в идентификации. Например, окраска сине-зеленых алмазов может быть связана с ионизирующей радиацией в естественных условиях. Несмотря на большую работу за прошлые пять десятилетий в определении природы окраски не всегда возможно окончательно установить, является ли зеленая окраска алмаза природной или получена в результате облучения. Наиболее эффективны в диагностике структурно-спектроскопические методы.

В настоящее время широко распространен метод облагораживания алмазов НРНТ (High Pressure High Temperature) – обработка при высоком давлении и высокой температуре [10]. Продажи алмазов со стойкой окраской прошедших обработку НРНТ начались в 1999 году, хотя метод

появился в 60-х. При данной обработке алмазы выдерживаются при давлении около 7 ГПа и температуре 1900-2300 К в течение 30 минут или более с использованием аппаратуры, применяемой при синтезе монокристаллов алмаза.

Обработку НРНТ используют для изменения окраски либо для удаления коричневых оттенков в алмазах, затушевывающих действительные окраски камня [3]. Как известно коричневая окраска связана с пластическими деформациями в кристалле. Воздействие высоких температур и давлений направленно на удаление этих деформаций, вследствие чего происходит «отжиг» коричневого цвета. С помощью данной обработки можно получить широкий спектр окрасок: от желто-зеленых до розовых.

Для придания алмазам черного цвета используется термообработка при низком давлении.

Для идентификации алмазов, обработанных данными методами, необходим комплекс структурно-спектроскопических методов, а также цветная и спектральная катодолюминесценция и электронно-парамагнитный резонанс.

Улучшения чистоты бриллиантов добиваются лазерным высверливанием включений и заполнением трещин с помощью стеклообразных наполнителей [4,5]. До применения лазера для удаления включений алмазы проваривали в кислоте (начало XX в.), в 60-х годах стали проводить процесс глубокого кипения под давлением, но эти процессы удаляли темные включения достигающие поверхности, не затрагивая запечатанных в камне. В 70-х годах получила широкое распространение лазерная обработка. Для высверливания используется инфракрасный лазер, которым в алмазе проделываются очень тонкие отверстия (менее 0,2 мм в диаметре). Поскольку алмаз прозрачен для лазерного луча, для начала процесса высверливания на поверхность алмаза наносится темное покрытие из энергопоглощающего вещества (чернила). После этого лазер прожигает тонкое отверстие к включению. Как только место включения достигнуто, алмаз прова-

ривают в кислоте, чтобы отбелить и растворить включения.

За лазерным высверливанием, как правило, следует заполнение образовавшейся полости свинцовым стеклом. Метод был разработан в 80-х годах, алмазы заполняются стеклом в вакууме, чтобы эвакуировать воздух из достигающих поверхности трещин. Из-за низкой температуры плавления стекла, может использоваться обычное лабораторное оборудование. Недостатком обработки является то, что цвет наполнителя нежелательно влияет на окраску алмазов, так как свинцовые стекла чаще всего обладают желтым оттенком. Обработка устойчива в нормальных условиях к изнашиванию, но из-за низкой температуры плавления обработанный камень может быть поврежден во время ремонта.

Стоимость алмазов с искусственно измененной окраской, значительно ниже стоимости природных цветных алмазов, поэтому очень важной задачей является идентификация подобных камней. При идентификации алмаза важно помнить, что часто различные способы обработки могут использоваться в комбинации друг с другом.

Для всех типов обработки идентификация с использованием стандартных геммологических методов становится все более трудной. Работа на современном алмазном рынке продолжает требовать постоянной бдительности и помощи профессиональной геммологической лаборатории.

Библиографический список

1. Викторов М.А., Копчиков М.Б. Протонное облучение природных и синтетических алмазов. //Вестник Московского Университета. Сер. 4. Геология. 2005. №5. –С. 60-68.
2. Викторов М.А., Копчиков М.Б. Обработка природных алмазов при высоких давлениях и температурах (НРНТ). //Вестник Московского Университета. Сер. 4. Геология. 2006. №3. –С. 45-49.
3. Винс В.Г. Изменение цвета коричневых природных алмазов под действием вы-

соких давлений и температур.

//Записки всероссийского минералогического общества. 2002. №4. –С. 111-117.

4. Козьменко О.А. Способ очистки алмаза. //Патент Российской Федерации № 2285070 от 11.10.2004.
5. П. Рид «Геммология». М.: Мир. 2003. –366 с.
6. Природные алмазы России. //под ред. Кваскова В.Б. М.: Полярон. 1997. –304 с.
7. Хачатуров С.А. и др. Новые интенсивные фантазийные зеленые алмазы. //Минералогические музеи. Материалы

IV Международного симпозиума по истории минералогии, геммологии, кристалломорфии и кристаллогенезису. СПб Россия. 2002. –С. 345.

8. Элуэлл Д. Искусственные драгоценные камни. М.: Мир. 1981. –176 с.
9. Andy H. Shen et al. Serenity coated colored diamonds: Detection and Durability. //Gems and Gemology. 2007. № 1. –Р. 16-34
10. Thomas W. Overton, James E. Shigley. A History of Diamond Treatments. //Gems and Gemology. 2008. №1. –Р. 32-55.

Рецензент: доктор геолого-минералогических наук, профессор Р.М. Лобацкая