

Артюх Т.М., д.т.н., проф.

Золотарьов І.А.

Сучасні методи візуальної та інструментальної діагностики діаманту

Алмаз – чарівний камінь. Краса його зачаровує, полонить, підкоряє свідомість та душу. Блиск його сліпучий, походження таємниче, знахідки рідкісні. Великі кристали загадкового каменя – це неймовірна цінність. Великі камені, до яких заведено відносити алмази масою понад 100 карат, трапляються дуже рідко. І лише у VI і V ст. до н. в. алмази потрапили до Європи. У Музеї натуральної історії (Лондон) знаходиться бронзова грецька скульптура з округлим алмазом, її вік перевищує 2000 років. До 18 сторіччя джерелом більшості алмазів, у тому числі й історичних, була Індія. У 1714 р. алмази були знайдені в Бразилії, потім у Південній Африці. Бразилія останнім часом стала важливим постачальником на світовий ринок технічних алмазів (карбонадо), маса самого крупного з них – 3148 каратів. Пізніше алмази були знайдені в Лесото та Ботсвані. Значна кількість алмазів останнім часом надходить з оффшорних зон Південної Африки (ПАР, Намібія, Ангола). Це алмази високої якості, до 70 каратів. Розсипне родовище було знайдено в Заїрі (Конго) та Анголі. Алювіальні розсипи відомі в Центральнопівденноафриканській Республіці, Республіці Конго, Габоні. Невеликі родовища знаходяться в Гані, С'єрра Леоні, Республіці Берег Слонової Кістки, Ліберії, Малій Гвінеї, Сенегалі, Танзанії, Зімбабве. Крупними виробниками алмазів нині є Китай і Росія.

Цінність діаманта умовна і є результатом традицій споживчого міфу, і головне – умілої маркетингової політики "Де Бірс". Але в підтримці цього міфу і у збереженні високої вартості алмаза зацікавлені всі: від гірника, що розкриває кімберлітову трубку, до власниці розкішного кольє, яка також не бажає, щоб фамільні коштовності перетворились у нічого не варті "скельця".

Алмаз – самий твердий з усіх мінералів, не звичайний за своїми властивостями і самий звичайний за хімічним складом. Алмаз (від грецьк. "адамас" – неперевершений) – природний мінерал, який складається з кристалічного вуглецю, має щільне пакування атомів і у зв'язку з цим володіє високою густиною (3,51 г/см³).

При звичайних температурах алмаз хімічно інертний, навіть самі сильні кислоти на нього не діють, але з підвищенням температури алмаз набуває хімічної активності. Алмаз не змочується водою, але прилипає до жирних сумішей. Алмаз розчиняється (окиснюється) тільки в розплавлених натрієвій та калієвій селітрах і соді.

Справжній алмаз ніколи не приймає тепла руки людини, скільки б ви його не тримали в руці. Теплопровідність алмазу при кімнатній температурі більша за теплопровідність срібла, металокерамічних твердих сплавів, надтвердих сплавів. Вона в 2-5 разів вища за метали .

Високий показник заломлення (2,417) пояснює його яскравий, алмазний блиск. Від поверхні алмазу відбивається більше світла, ніж від будь-якого іншого природного безкольорового каменя, а в поєднанні з твердістю, винятково рівною поверхнею та високою якістю полірування граней підсилює чарівний "алмазний блиск", який притаманний тільки цьому каменю.

Алмаз є лідером серед усіх відомих дорогоцінних каменів за силою "гри світла", яка виявляється незвичайним мерехтінням світла під дією освітлення. Така сила "гри світла" залежить від алмазного блиску (зовнішній блиск), ефекту повного внутрішнього відбиття (внутрішній блиск) та кількості рефлексів відбиття. Алмази огранюють таким чином, що практично все світло, яке входить до каменя через площинку, відбивається від граней денця, як від ряду дзеркал (промені повинні падати на них під кутом, який перевищує критичний, для алмазу він дорівнює $24,5^\circ$), тому, якщо дивитися через гарно огранений діамант на світло, буде видно тільки крапку, яка світиться в калеті і нічого більше.

Білий промінь світла, який входить до алмазу, розщеплюється на кольоровий спектр, у результаті заломлення якого виникають спалахи чистих кольорів на більш дрібних гранях верху. Висока дисперсія алмазу в поєднанні з винятковою оптичною прозорістю та "грою світла" складає один з головних атрибутів його краси. Цікаво, що інші дорогоцінні камені, наприклад, рубіни, сапфіри – піддаються "хворобам". Вони втрачають свій колір та прозорість, і їх необхідно поновлювати через кожні сто років. Алмази не втрачають свого кольору і вигляду ніколи – вони невмирущі.

Алмаз (твердість 10) більше ніж у 5 разів твердіший за сапфір (твердість 9), а сапфір тільки на 30% твердіший за топаз (твердість 8). Алмаз у 90 разів твердіший за кварц (твердість -7, прийнята за 100%). Можна сказати, що алмаз на стільки твердіший за сталь, на скільки сталь твердіша за масло.

Унікальна властивість алмазу "зникати" в полум'ї при високих температурах була доведена ще в XVII в Р. Бойлем, Г. Аверані, К. Тарджіоно. Алмаз згорає в повітрі при температурі $850-1000^\circ\text{C}$, у струмі чистого кисню при $t=720-800^\circ\text{C}$. А при нагріванні до $2000-3000^\circ\text{C}$ без доступу кисню алмаз перетворюється на графіт, температура плавлення алмазу близько 4000°C . Незважаючи на виняткову твердість,

алмаз під дією сильного удару легко розколюється за площинами, які розташовані паралельно до граней октаедра, він має чотири напрямки спайності. Алмаз не має подвійного заломлення, але окремі зони кристалів двозаломлюються, внаслідок присутності всередині крапель рідкої вуглеводної кислоти, яка зумовлює виникнення біля неї внутрішньої напруги. Колір алмазу залежить від домішок азоту, нікелю (жовтий), Mn (рожевий), а також Si, Al, Mg, F, Ni та пов'язаний зі змінами в кристалічній структурі під дією зовнішніх факторів.

Природа класично виготовляє алмаз у формі октаедра (восьмигранника). Після ограні алмаз отримує назву діаманта. Цінність діаманта визначається за правилом чотирьох "К".

1. Каратність.
2. "Клериті" (прозорість, або чистота).
3. "Колор" (колір).
4. "Кат" (огранювання).

Високо цінуються безкольорові алмази без відтінку, за винятком блакитного, і без дефектів – так звані "діаманти чистої води". Враховуючи унікальні властивості алмазу загальна їх частина використовується в техніці. У 1999 р. обсяг видобутих алмазів розподілився порівну між двома групами споживачів – для технічних цілей та ювелірного виробництва – по 55,6 млн карата (ct) та мав вартісну оцінку в 7,253 млрд доларів США.

Діагностика алмазу здійснюється інструментальними й органолептичними методами.

Найбільш важливими, у значному ступені визначними, естетичними перевагами алмазу, які спостерігаються при візуальному огляді, є:

- прозорість;
- складний ефект "алмазного блиску";
- дисперсія;
- мерехтіння вогню – "гра світла".

1. Візуальна оцінка даних властивостей здійснюється за допомогою таких характеристик:

Підсилений "алмазний блиск". Від поверхні алмазу відбивається більше світла, ніж від будь-якого іншого безкольорового каменя. У справжніх алмазів яскравим блиском спалахує верхня грань, а нижня світиться металевим блиском.

Спостереження відбиття без викривлення. Висока твердість алмазу надає можливість створити чіткі, рівні ребра та ідеально відполіровану поверхню, внаслідок цього при нахилі діаманта на його поверхні можна спостерігати відбиття форми предмета без викривлень.

Повна відсутність зображення предмета крізь діамант. Якщо дивитися через діамант, який знаходиться в лапчастій об'ємній каблучки на пальці руки, то побачити їх неможливо, через повне внутрішнє відбиття.

Ілюзія значно меншої товщини каменя. При перегляді через площинку високий показник заломлення створює ілюзію значно меншої товщини каменя, ніж є насправді.

Спалахи чистих кольорів спектра. Під дією променя білого світла діамант внаслідок дисперсії займається спалахами чистих кольорів спектра на більш дрібних гранях верхівки. Ці кольорові іскри в алмазі в поєднанні з винятковою прозорістю каменя є однією з головних діагностичних ознак.

Додаткові діагностичні ознаки, що встановлюються органолептично.

Наявність найфів. При експертизі якості за допомогою лупи можливо виявити невеликі поверхні необроблених природних граней алмазу – найфів на боковинці.

Включення графіту. Найбільш розповсюдженими включеннями є виблискуваті цятки графіту або інших форм вуглецю.

Масляна плівка на поверхні. Алмаз добре змочується жирами, тому після того, як діамант брали руками, на його поверхні залишається масляна плівка.

Алмаз завжди залишається холодним. Якщо камінь стає теплим у руці, то це – не алмаз.

Діамант не пітніє. Якщо дихнути на камінь, – він "спітнів" і необхідно декілька хвилин зачекати, щоб він повернув свій прозорий вигляд, то це не діамант.

Викривлення прямої смуги. На білому папері накресліть пряму смугу, покладіть на неї діамант, якщо зображення смуги не викривиться – то у вас імітація діаманта. Справжній діамант обов'язково "зламає" смугу.

Інструментальна діагностика алмазу

Твердість – 10 за шкалою Мооса. Легко дряпає корунд. Для визначення справжнього алмазу ювеліри користуються гострозаточеним алюмінієвими та магнієвими олівцями або голкою зі сталі. Якщо провести ними по блискучій грані алмазу, то на ній не залишиться ніякого сліду, тоді як на скляній стразі, або інших

каменях, з'явиться срібляста смуга, яку добре видно в лупу. На звичайних каменях, якщо провести по них шкуркою-нульовкою залишаються смуги.

Показник заломлення – 2,42. Крім алмазу існують ще 3 камені (природні), які мають високий показник заломлення на рефрактометрі: циркон (1,926–1,985), демантоїд (1,89), сфен (1,90–2,03). Усі три камені на рефрактометрі покажуть граничну величину – 1,8. Але циркон – безкольоровий, а демантоїд – ізотропний. У зв'язку з великим подвійним заломленням циркону та сфену під лупою в них видно сильне роздвоєння граней денця, в демантоїді (зеленому гранаті, типові включення у вигляді "кінського хвоста".

Флуоресценція. Більшість справжніх алмазів люмінесціює при 366 Нм. Синтетичні алмази люмінесціюють при короткохвильовому випромінюванні (254 Нм). Зазвичай діаманти люмінесціюють блакитним кольором, інколи рожевим. За правилами ІДС, в експертному висновку вказують тільки інтенсивність люмінесценції, а не колір. Але на практиці вказують частіше й інтенсивність світіння (слабке, сильніше, чітке, сильне) і колір люмінесценції. Колір люмінесценції та його інтенсивність є дуже важливою додатковою діагностичною ознакою, оскільки всі діаманти мають різні характеристики даних показників. Деякі діаманти зовсім не мають люмінесценції. Наприклад, якщо через 20 років необхідно відтворювати експертизу з метою встановлення факту підміни, то колір діаманта може дати зміни залежно від того, яким джерелом освітлювання користується експерт. У лампах денного світла і променях денного світла знаходиться різна частка ультрафіолетових променів, які і зумовлюють зміну групи кольору. З метою вияву істини, камені піддають люмінесценції, яка не змінюється і дає достовірну інформацію.

Наявність різної інтенсивності люмінесценції дрібних каменів одного ювелірного виробу або її відсутність у деяких свідчить, що ці камені можливо є діамантами.

Якщо ми спостерігаємо рівний за інтенсивністю колір люмінесценції, то радше це імітації діамантів. Явище фосфоресценції відмічено тільки для синтетичних алмазів.

В Америці діаманти, які мають флуоресценцію, продаються за ціною на 15% нижчою за інших, в країнах Азії вищою на 15-20%.

Густина (питома вага) – $3,515 \text{ г/см}^3$. Маса імітацій діаманта, яка відповідає 1 карату за геометричними параметрами справжнього діаманта складає відповідно: 1,45 кт – титанат стронцію; 1,30 кт – ітрий-алюмінієвий гранат; 1,60 кт – кубічний оксид цирконію.

Маса діаманта розраховується за формулою Шарфенберга [40]:

$$M = D^2 \cdot H \cdot K,$$

де D – діаметр боковинки;

H – висота;

$K = 0,0061 - 0,0064$ – коефіцієнт, що залежить від товщини боковинки діаманта.

Дана залежність маси від геометричних параметрів виявлена, виходячи з густини діаманта, яка дорівнює $3,515 \text{ г/см}^3$. Якщо ми маємо не діамант, а імітацію, то справжня маса (зважена на каратних вагах) та розрахункова будуть різними. Наприклад: маємо овальний прозорий камінь з брильянтовим огранюванням, високою боковинкою, параметри якого дорівнюють $D = 6,63$; $H = 4,28$; $D = 6,92$. За формулою Шарфенберга отримуємо розрахункову масу: $M = 6,63 \times 6,92 \times 4,28 \times 0,0064 = 1,256 \text{ кг}$. Справжня маса складає – $1,909$, що засвідчує, що досліджуваний камінь не є діамантом.

Виходячи із залежності, що $1,256 - 3,52 \rightarrow 1,909 - x$

$$x = \frac{1,909 \cdot 3,52}{1,256} = 5,35.$$

Тому визначувана густина каменя складає $5,35$. Наш досліджуваний камінь знаходиться в діапазоні між $5,1$ (фабуліт) та $5,5$ (кубічний оксид цирконію).

Колір – безкольоровий чистий та з відтінками, дуже рідко фантазійний – зелений, рожевий, синій, жовтий, чорний, сірий. Різниця між алмазами, які піддалися опроміненню, та природними "фантазійними" визначається в спектроскопі за смугами поглинання. Фотометричні вимірювання алмазу вперше було проведено в 1966 році проф. Ф. Шлосмахером та Б. Березонісом, які встановили, що головне поглинання алмазу відбувається при довжині хвилі 416 Нм ("кейпспектр"), який відповідає за жовтий відтінок [40]. Єдиний колір, який дуже рідко трапляється в природі та не отримано синтетичним шляхом, – це червоний. Тому найдорожчий алмаз – це рожевий. Другий колір за рідкістю –зелений. Але колір природний зелений ближче до сіро-зеленого. Опромінені камені мають чистий зелений або блакитно-зелений колір. У природних зелених каменях трапляється зональність, а у синтетичних опромінених – однорідність за кольором. Зелені і рожеві алмази в природі опромінені, тому спектри поглинання як природних, так і опромінених алмазів однакові.

Єдиними природними алмазами, колір яких змінюється залежно від вмісту елементів – домішок – це жовті і коричневі алмази (азот) та сині алмази (бор). В усіх інших алмазів колір змінюється шляхом викривлення атомної кристалічної ґратки (пояснюється її дефектністю).

Подвійне заломлення. Майже всі алмази володіють подвійним заломленням, яке обумовлено внутрішньою напругою і дає картину яскраво забарвлених плям, які змінюються темними смугами.

Особливо чітко цей ефект виявляється в діаманті в напрямку боковинки. Аномальне подвійне заломлення також мають синтетична шпінель та скло.

Прозорість у рентгенівських променях. Виняткова прозорість алмазу у рентгенівських променях, у порівнянні з іншими імітаціями, дає змогу легко визначити алмаз за допомогою рентгенівських установок.

Теплопровідність. Серед інших відомих матеріалів алмази володіють найвищою теплопровідністю, яка в 2-5 разів перевищує теплопровідність міді і срібла – кращих металевих провідників тепла – при температурі 300 К.

Суттєвий вплив на теплопровідність при температурі 300 К чинять домішки азоту у вигляді точкових дефектів. У природних алмазів, що містять парамагнітний азот, теплопровідність значно змінюється в максимумі, але при температурах порядку 300 К та вище ця домішка невеликої концентрації суттєво не впливає на теплопровідність.

Більшість синтетичних алмазів містять азот у вигляді атомарної домішки заміщення. Концентрація парамагнітного азоту в них може змінюватися в широких межах: теплопровідність синтетичних кристалів у максимумі переважає значення, які отримані для найчистіших алмазів [52].

В алмазів, які піддались опромінюванню, спостерігається зниження теплопровідності; теплопровідність опромінених алмазів поновлюється після високотемпературного обпалювання. Теплопровідність алмазу визначається спеціальним прибором, за допомогою якого алмаз відрізняється від імітацій.

Включення. Більша частина алмазів має включення, які за складом є мінералами. До більшості відомих включень алмазу можна віднести чорні включення магнетиту та графіту, темно-чорні зерна хромової шпінелі та піропу, зеленого діопсиду та енстатиту, а також безкольорові кристали алмазу. У синтетичних алмазах включення – це залишки металевого розплаву у вигляді пилинок, стрижнів, голок, включень нерегулярної форми та кубооктаєдрів. Під дією світла, яке крізь них проходить, вони мають чорний колір, непрозорі. При світлі, що падає зверху, виявляються їх блиск, як від срібла та золота. Розпізнання природи їх появи можливо за допомогою експрес-методу: магніту, який притягує діаманти, до складу яких входять металеві включення,

або використовуючи метод феромагнітного резонансу. Це є додатковою діагностичною ознакою і засвідчує, що ми маємо справу з виробом синтетичного походження.