Zur Bestimmung von GE POL Diamanten: erste Erkenntnisse

On the identification of GE POL diamonds: preliminary results

J.-P. CHALAIN, Basel, E. FRITSCH, Nantes und H. A. HÄNNI, Basel

Zusammenfassung

Dieser Artikel beschreibt die Resultate einer mikroskopischen und spektroskopischen Untersuchung an fünf GE POL Diamanten, die durch einen neuen Behandlungsprozess farbloser gemacht wurden.

Die GE POL Proben (E bis G Farbe) sind Diamanten vom Typ IIa. Den Untersuchungen sind die Resultate von zehn unbehandelten Typ IIa Diamanten gegenübergestellt. Im Handel sind die GE POL Diamanten üblicherweise mit einer Markierung "GE POL" an der Rundiste gekennzeichnet, welche sich jedoch leicht entfernen lässt. Gesucht wird nach einer Identifikationsmethode der behandelten Steine unabhängig von der Markierung. Unsere bisherigen Untersuchungen sollen in zwei Schritten ablaufen.

1) Da die meisten GE POL Diamanten als dem Typ IIa zugehörig beschrieben werden, können solche zuerst aufgrund ihrer Durchlässigkeit für kurzwelliges UV-Licht mit einer kurzwelligen UV-Lichtquelle (254 nm) und dem "SSEF IIa Diamond Spotter" an ihrer Fluoreszenz erkannt werden. Das Resultat wurde mit IR-Methoden überprüft.

2) Bei derart selektionierten farblosen Steinen wird mittels Raman Spektroskopie mit einer 514 nm Laser Anregung ein Fluoreszenz-Spektrum angeregt. Falls eine Lumineszenzbande bei 3760 cm^{-1} auftritt so belegt diese das Vorliegen einer kleinen Menge von N-V Zentren, welche mit der 637 nm Linie im Absorptionsspektrum zusammenhängen.

Wir betrachten dies als charakteristisch für diejenigen Diamanten, welche sich für den GE Prozess eignen, denn alle untersuchten Steine zeigten diese Bande. Ein farbloser bis leicht gefärbter Diamant des Typs IIa der N-V Zentren aufweist, kann daher ein potentieller GE POL behandelter Diamant sein. Die Beschaffung von Untersuchungsmaterial war sehr schwierig und das Interesse an einer Methode zur Erkennung gross. Unsere Beobachtungen müssen noch durch eine grosse Anzahl von Steinen statistisch bestätigt werden. Die vorliegenden Resultate können als ersten Schritt die Richtung für weitergehende Forschungen weisen.

Abstract

An identification method for GE POL treated diamonds in two steps is proposed. First, as almost all GE POL diamonds are type IIa near-colorless diamonds, they are separated from other diamonds of similar color using the „SSEF IIa Diamond Spotter" in connection with a short wave UV light unit (254 nm). This result can be checked by FTIR-spectrometry. Second, a Raman spectrum of these IIa stones is obtained using the 514 nm laser line of a Raman spectrometer. If a luminescence pattern at 3760 cm^{-1} is observed, this proves the presence of a small number of N-V centres in the stones. This is believed to be characteristic of the mate-

rial used for the GE process, as all studied GE POL diamonds exhibit this emission. All natural, i.e. non treated colourless IIa diamonds in comparison did not show an N-V feature. Hence, a near-colorless type IIa diamond showing a N-V center emission is likely to be a GE POL treated diamond. Further samples are necessary to confirm this preliminary criterion.

Einleitung

Seit März 1999 ist der Diamanthandel stark verunsichert durch eine neue Behandlungsmethode, durch welche sich Diamanten farblos bis beinahe farblos machen lassen. Dieser Farbverbesserungsprozess ist von General Electric (GE) USA entwickelt worden. Nach ihren Angaben soll die GE Behandlung nicht nachweisbar sein. Die so behandelten Steine sind auch bekannt als Pegasus Diamanten, da sie von Pegasus Overseas Limited (POL) vertrieben werden, und mit dem Label GE POL gekennzeichnet sind. POL ist eine Tochtergesellschaft von Lazare Kaplan International (LKI), einem bedeutenden „sight holder" von De Beers in New York (RAPAPORT TRADE ALERT, März 1999; JOHNSON et al. 1999).

In zwei kürzlich erschienenen Publikationen diskutiert SCHMETZER (1999a und b) Patent-Offenlegungen, die sich mit der Qualitätsverbesserung natürlicher Diamanten befassen.

Dank der Unterstützung der Herren R. Biehler aus München und R. Totah aus Genf, welche im Juni 1999 je einen GE POL Diamanten erwarben und dem SSEF zur Verfügung stellten, konnte diese Untersuchung begonnen werden (CHALAIN, 1999). Weitere behandelte Steine stammten von der Firma Gübelin (Luzern) und von der Deutschen Stiftung Edelsteinforschung (DSEF). Als Vergleich mit unbehandeltem Material haben wir zehn natürliche IIa Diamanten (farblos bis bräunlich) in gleicher Weise untersucht (Tab. 1).

Die vorliegenden Studie basiert bezüglich der behandelten GE POL Diamanten auf nur fünf Proben.

Sie beschreibt einerseits Einschlussbeobachtungen, die auf einer minutiösen Inspektion der Steine beruhen, und andererseits spektroskopische Untersuchungen. Sie muss auf jeden Fall durch eine umfassende Untersuchung an einem repräsentativeren Querschnitt von GE POL Diamanten vertieft werden. Dies trifft ganz speziell auf den spektroskopischen Teil der Untersuchung zu, wobei wir hier erste vorläufige Erkenntnisse präsentieren.

Für die untersuchten GE POL Diamanten bestehen Zertifikate des Gemmologischen Instituts von Amerika.

Zur Geschichte der GE POL Diamanten

Im März 1999 haben Lazare Kaplan (LKI) und General Electric (GE) zusammen eine Vereinbarung angekündigt, welche LKI für zehn Jahre (ab 1. April 1999) die exklusiven Vermarktungsrechte an den GE behandelten Diamanten zusichert. Diese Behandlung wird in verschiedenen Presseartikeln (vgl. HAMMER, dieses Heft) beschrieben als irreversibler Prozess zur Farbverbesserung und Helligkeitsteigerung, anwendbar bei ungefähr 1 % der Diamanten im Handel. Ausserdem wird vermerkt, dass diese Behandlungsmethode weder auf einer Bestrahlung, einer Rissfüllung, noch auf einer Oberflächenbeschichtung beruht. LKI hat zudem unterstrichen, dass diese Behandlung nicht nachweisbar sei. Um diese Erklärung zu belegen, hat LKI bestätigt, dass eine grosse Anzahl behandelter Diamanten an die wichtigsten gemmologischen Labors versandt wurden und dass diese die GE-Behandlung nie erkennen konn-

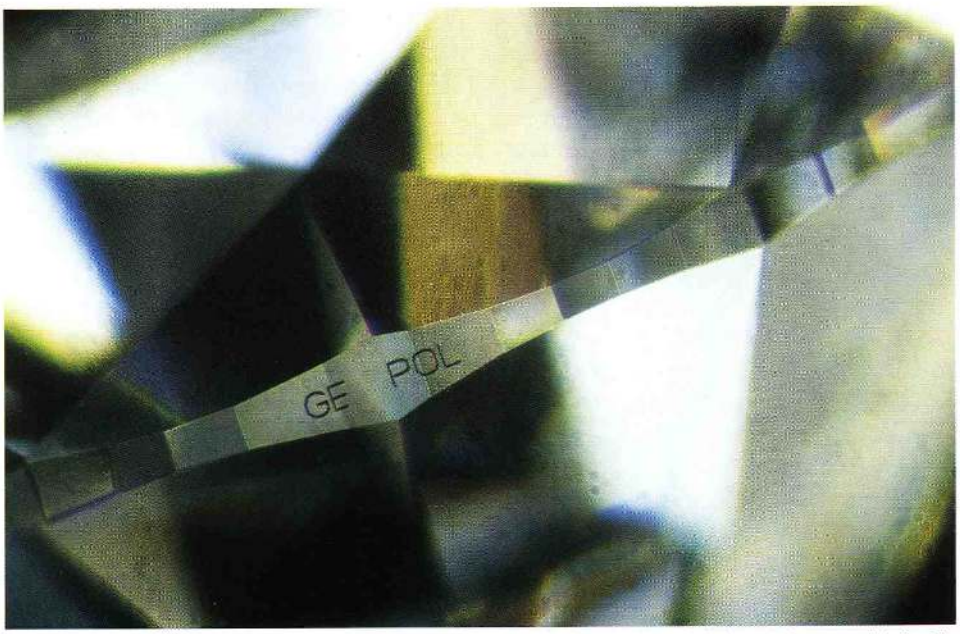

Abb. 1 GE POL Inschrift auf der facettierten Rundiste eines GE behandelten, farblosen Diamantes (Farbe E). Diese Inschrift ist mit einem Laser eingraviert worden und besteht aus den Initialen der amerikanischen Firma General Electric, welche den Prozess durchführt, und denjenigen der Firma Pegasus Overseas Limited in Antwerpen, welche diese Steine auf den Markt brachte.

Fig. 1 GE POL inscription on the girdle of a treated diamond. The faceted girdle of this diamond bears the laser inscribed letters of General Electric who performs the treatment and Pegasus Overseas Limited (Antwerp) who distributes the stones.

ten. Die Autoren bedauern, dass LKI bis heute nicht offengelegt hat, welche Labors ausser dem GIA solche Steine zur Prüfung erhalten haben.

LKI kündigte an, die GE behandelten und geschliffenen Diamanten durch ihre Tochtergesellschaft Pegasus Overseas Limited (POL) in Antwerpen zu vermarkten, mit einem Verkaufsziel von 200 Mio US$ innerhalb von drei Jahren (RAPAPORT TRADE ALERT, 19. März 1999). Mit dem Hinweis, dass die Behandlung nicht nachweisbar sei, rechtfertigt LKI ihre Entscheidung, die behandelten Diamanten zum gleichen Preis wie unbehandelte Diamanten zu verkaufen. Aufgrund einer Übereinkunft zwischen dem Handel, dem Gemmologischen Institut von Amerika (GIA) und LKI werden alle GE behandelte Diamanten mit einem GIA Zertifikat versehen und auf der Rundiste mit der Laserinschrift „GE POL" gekennzeichnet (Abb. 1). Im Gegenzug zum Exklusivrecht für die Zertifizierung verpflichtete sich das GIA dazu, auf ihren Zertifikaten den weicheren Begriff „processed" zu verwenden, anstatt die Diamanten als behandelt (englisch: „treated") zu bezeichnen. Die CIBJO hat im Gegensatz dazu beschlossen, dass die GE POL Diamanten als behandelt ("treated") bezeichnet werden müssen (Pressemitteilung der CIBJO, Mai 1999). Eine detaillierte Beschrei-

Abb. 2 Der SSEF IIa Diamond Spotter ermöglicht in Kombination mit einem kurzwelligen UV-Licht die rasche Bestimmung von Diamanten des Typs IIa. Der zu untersuchende Diamant wird auf den SSEF IIa Diamond Spotter gelegt und direkt unter kurzwelliges UV-Licht (254 nm) gebracht. Der Schirm unter dem Diamant fluoresziert stark, falls der untersuchte Diamant transparent gegenüber kurzwelligem UV-Licht ist, das heisst, falls es ein Diamant vom Typ IIa ist.

Fig. 2 The „SSEF IIa Diamond Spotter" in connection with a short wave ultraviolet lamp allows the identification of IIa diamonds. The diamond to test is placed above the hole on top of the device and exposed directly to the 254 nm SW radiation. The screen under the stone will fluoresce strong green when the diamond is an UV short transmitter, i.e. IIa diamond.

bung der Entwicklung wird bei HAMMER (dieses Heft) gegeben.

Das Probenmaterial an Typ IIa Diamanten

Da die GE POL Diamanten grossmehrheitlich (nach MOSES et al. (1999) sind es 99%) als vom Typ IIa beschrieben werden, ist es für uns notwendig, mit einfachen Mitteln Typ IIa Diamanten auszusortieren und damit potentielle GE POL behandelte Steine von anderen Diamanten zu trennen. Im Labor wurde der Typ bisher zuverlässig aber aufwendig mittels IR-Spektroskopie (Stickstoffnachweis) oder UV-Spektroskopie (Lage der Absorptionskante) geprüft (ROBERTSON & al., 1934). Die Erkennung von Diamanten vom Typ IIa ist mit dem unten beschriebenen "SSEF IIa Diamond Spotter" (Abb. 2) einfacher.

Seit Oktober 1999 konnten von uns zahlreiche Diamanten vom Typ IIa, sowohl farblose als auch gefärbte, identifiziert werden. Einzelne Händler erlaubten uns, die Steine im Labor für einen Tag weiter zu untersuchen. Dabei konnten wir drei Gruppen ausscheiden. Gruppe 1 besteht aus sieben unbehandelten farblosen Diamanten mit

dem Farbgrad D (siehe Tab. 1). Solche Steine werden vom Handel manchmal mit der Herkunft "Golconda" assoziiert, obwohl IIa Diamanten von unterschiedlichen Minen stammen können. Gruppe 2 besteht aus drei unbehandelten braunen bis bräunlichen Diamanten. Gruppe 3 besteht aus den fünf GE POL Diamanten, welche den Kern dieser Studie darstellen (siehe Tab.1).

Ziel dieser Studie

Neben der Beschreibung der optischen Eigenschaften der untersuchten Diamanten liegt uns daran, die spektralen Merkmale darzustellen, zu vergleichen und der Diskussion auszusetzen. Für alle der 15 Diamanten wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt:

- mikroskopische Beurteilung,
- FTIR Spektrum zur Überprüfung seiner Typ IIa Zugehörigkeit,
- Raman Spektren. Bei Raumtemperatur wurden bei zwei Steinen an jeweils verschiedenen Orten einer Probe gemessen um sicher zu gehen, dass die gemessenen Eigenschaften homogen sind und unabhängig vom Ort des Messflecks.

Mit den Resultaten sollten erste charakteristische Unterschiede zwischen unbehandelten und GE POL behandelten Diamanten erkannt werden. Ihre allfällige Bestätigung als verwendbare Hinweis- oder Erkennungsmerkmale kann aufgrund der kleinen Anzahl von Proben erst dann erfolgen, wenn eine statistisch bedeutsame Menge von Diamanten auf diese Merkmale geprüft worden sind.

Gemmologische Untersuchungen

Die behandelten GE POL Diamanten zeigen keinerlei spezifischen Besonderheiten ihrer mit gemmologischen Geräten erfassbaren Merkmale (CHALAIN, 1999).

Sowohl die zehn unbehandelten IIa Diamanten wie auch die fünf GE POL Diamanten wurden mit dem SSEF IIa Diamond Spotter untersucht. Dieses neue, von den Autoren entwickelte einfache Instrument ermöglicht eine rasche Bestimmung von Diamanten des Typs IIa und von Diamanten vom Typ IaB, einem sogar noch selteneren Typ (siehe Abb. 2). Das Prinzip dieses kleinen Gerätes beruht auf dem Umstand, dass sich Diamanten vom Typ IIa gegenüber kurzwelligem UV-Licht (254 nm) transparent verhalten, im Gegensatz zu den Diamanten vom Typ I. Das Instrument enthält einen kleinen Schirm, der auf kurzwelliges UV-Licht sehr empfindlich reagiert und hell aufleuchtet. Der zu untersuchende Diamant wird auf dem SSEF IIa Diamond Spotter plaziert und von oben mit kurzwelligem UV-Licht beschienen. Falls der Schirm stark grünlich fluoresziert, handelt es sich beim untersuchten Stein um einen Diamanten vom Typ IIa. Falls der Schirm keine Fluoreszenz zeigt, handelt es sich um einen Diamanten eines anderen Typs. Auf diese Weise konnten die unbehandelten wie auch die behandelten Diamanten vom Typ IIa leicht erkannt werden. Die FTIR- und UV-spektroskopischen Untersuchungen bestätigten diesen Befund (siehe unten).

Mikroskopische Untersuchungen

Es wurden die gleichen optischen und mikroskopischen Merkmale gefunden, wie sie von MOSES et al. (1999) beschrieben wurden. Unter Auflicht lässt sich feststellen, dass es aufgrund der Art und der geringen Tiefe der Markierung einfach ist, die Laserkennzeichnung "GE POL" meist ohne einen messbaren Gewichtsverlust wegzupolieren, wenn das Gewicht mit handelsübliche Karatwaagen gemessen wird. Das erschwert eine Identifikation eines GE POL

Diamanten massiv. Aber auch wenn diese Kennzeichnung an einem einzelnen ungefassten GE POL Diamanten einfach zu erkennen ist, so kann dies im Falle nebeneinander gefasster Steine in einem Schmuckstück sehr schwierig werden.

Die Betrachtung zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern hat bei allen fünf GE POL ein überkreuzt „faserig" schraffiertes Muster parallel zu den Oktaederflächen gezeigt. Diese leichte anomale Spannungsdoppelbrechung wird in Amerika manchmal „tatami strain" genannt.

Die Atollstrukturen rund um alle Einschlüsse deuten darauf hin, dass die GE POL Diamanten eine Hitzebehandlung erfahren haben. Analoge Strukturen sind in zahlreichen Publikationen als charakteristische Merkmale erhitzter Korunde beschrieben worden (u.a. NASSAU, 1981; HÄNNI, 1982; KAMMERLING et al., 1990). Die beobachtete Atollstruktur ist das Resultat einer lokalen Expansion eines Kristalleinschlusses während der Erhitzung, gefolgt durch eine partielle Ausheilung bei dessen Abkühlung. Kristalleinschlüsse in nicht-erhitzten Diamanten sind zwar oftmals von Spannungsmustern umgeben, welche allerdings selten vergleichbare Heilungsmerkmale aufweisen.

Aufgrund der Abwesenheit charakteristischer Defekte und Risse entlang der Rundiste an den untersuchten GE POL Diamanten vermuten wir, dass die GE Behandlung an Rohsteinen durchgeführt wird. Diese Vermutung wird bestärkt durch zahlreiche Pressemitteilungen zu diesem Thema (siehe z.B. RAPAPORT TRADE ALERT, 19. März 1999).

Bei hohen Temperaturen expandieren Einschlüsse in Richtung des geringsten mechanischen Widerstandes. Wir nehmen an, dass während einer Hochtemperatur/Hochdruck Behandlung aufgrund der spezifischen physikalischen Bedingungen die entstehenden inneren Verformungen des Diamantgitters rund um die expandierenden Einschlüsse allmählich wieder abgebaut werden (d.h. Verminderung der Spannungsdoppelbrechung), begleitet von der Entstehung obengenannter Atolle.

Spektroskopische Untersuchungen an den GE POL Diamanten

Infrarot Spektrometrie (FTIR)

Die IR-Absorptionsspektren der GE POL Diamanten wurden mit einem Philips PU9800 Fourier Transform Infrarot (FTIR) Spektrometer aufgenommen, mit einer Auflösung von 2 cm^{-1}. Von allen 15 Proben des Typs IIa wurden je 200 scans akkumuliert und daraus der Verlauf der IR Absorptionskurven berechnet.

Die GE POL Diamanten zeigen eine vollständige Transmission im Spektralbereich zwischen 1000 und 1400 cm^{-1}, in welchem Stickstoff-Absorptionen auftreten können. Dies belegt, dass die Stickstoffkonzentration der untersuchten Proben unter der Nachweisgrenze dieser Methode liegen. Daraus lässt sich folgern, dass die GE POL Diamanten vom Typ IIa sind. Nach COLLINS (1999) lässt sich anhand des horizontalen Verlaufs der Absorptionskurve eine Spurenkonzentration von Stickstoff von nur etwa 10^{24} m^{-3} abschätzen.

Durch die Untersuchung mit dem FTIR konnte die Zugehörigkeit der Steine zum Typ IIa gezeigt und das Resultat der Selektionierung mit dem SSEF IIa Diamond Spotter verifiziert werden.

Als Besonderheit zeigte GE POL 002 eine schwache Absorption bei 3107 cm^{-1}. Diese Absorption wird zurückgeführt auf die Anwesenheit einer geringen Menge Wasserstoff im Diamant. Eine solche Absorption in Typ IIa Diamanten ist ungewöhnlich und

Tabelle 1. Eigenschaften von unbehandelten und behandelten GE POL Diamanten vom Typ IIa

Table 1. Properties of non-treated and treated GE POL diamonds of type IIa.

No	Gewicht (ct.)	Form und Schliffart	Farbe	N-V Zentren (3760cm^{-1}/637 nm)	andere Bänder (cm^{-1})
Gruppe 1: unbehandelte farblose IIa Diamanten					
ma048	0.486	Navette, modif. Brillant	D	keine	3076
ma354	3.54	Navette, modif. Brillant	D	keine	3073
ma202	2.02	Navette, modif. Brillant	D	keine	keine
pea175	1.751	Tropfen, modif. Brillant	D	keine	5966
pea180	1.808	Tropfen, modif. Brillant	D	keine	keine
ma161	1.613	Tropfen, modif. Brillant	D	keine	keine
Gruppe 2: Unbehandelte bräunlich bis braune Typ IIa Diamanten					
rd465	4.650	rund, Rosenschliff	L (braun)	liegen vor	4276
ma583	5.838	Navette, modif. Brillant	M-Q (braun)	liegen vor	794, 4284, 2065
rou903b2	9.03	roh, flach	leicht braun	liegen vor	5960
Gruppe 3: GE POL Typ IIa Diamanten					
GE POL 001	0.75	runder Brillant	E	liegen vor	keine
GE POL 002	0.56	Navette, modif. Brillant	F	liegen vor	794, 2073
GE POL 003	0.79	Tropfen, modif. Brillant	E	liegen vor	794
GE POL 004	0.94	oval, modif. Brillant	D	liegen vor	keine
GE POL 005	0.72	runder Brillant	G	liegen vor	786

wurde bisher nur bei dieser Probe registriert.

Spektroskopie im ultravioletten Bereich (UV), im sichtbaren (VIS) und nahen Infrarot (NIR) Bereich

Der Spektralbereich von 200 nm bis 800 nm (UV-VIS) wurde mit einem UVIKON Spektrophotometer in einer Auflösung von 0.5 nm und mit einer Scangeschwindigkeit von 20 nm/min aufgenommen. Dazu wurden die Proben GE POL 001 und 005 mit flüssigem Stickstoff auf ca. -130° C abgekühlt. Es wurde keinerlei spezifische Absorption gemessen.

Die Absorptionsspektren im nahen Infrarot-Bereich (700 - 1100 nm) wurden mit einem Varian Cary 500 Scan Spektrometer aufgezeichnet. Die Probe wurde in einer Glaszelle auf ca. -130° C abgekühlt und gemessen. Wir entdeckten keinerlei Absorptionsmaxima bei 986 nm (H2 Zentrum), wie es von gewissen Hochtemperatur/Hochdruck behandelten Farbdiamanten beschrieben worden ist (REINITZ & MOSES, 1997; BÜRKI et al., 1999).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Fehlen einer Absorptionsbande im Bereich 200 - 1100 nm nicht sehr erstaunlich ist. Einerseits, weil alle untersuchten GE POL Steine farblos sind, das heisst allfällige Absorptionen in diesem Bereich sehr schwach sein müssen. Andererseits, weil alle vom Typ IIa (d.h. praktisch Stickstoff-

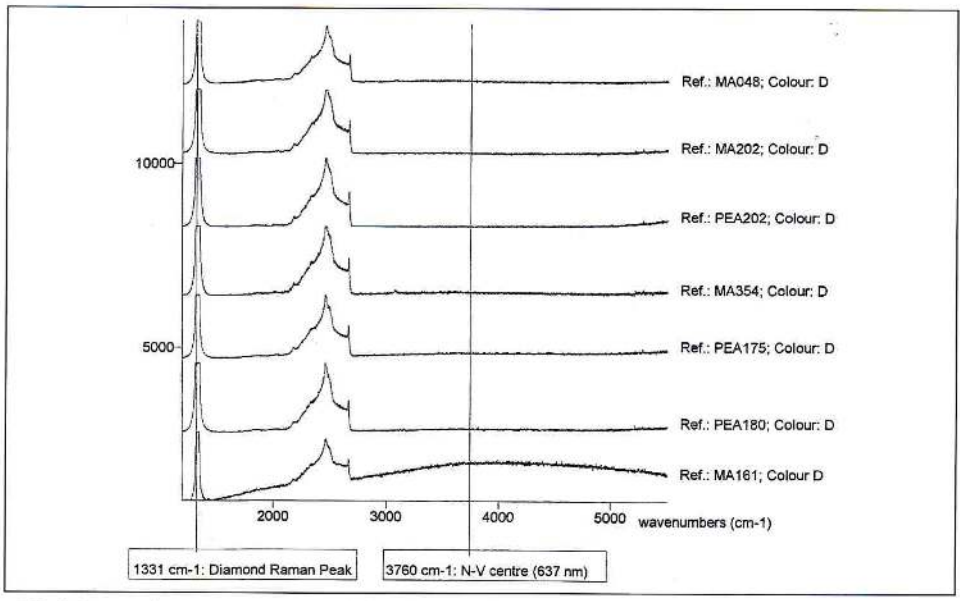

Abb. 3 Raman-Spektren von sieben farblosen Typ IIa Diamanten vom Typ IIa. Es liegt keine Emissionsbande bei 3760 cm^{-1} vor.

Fig. 3 Raman spectra of seven Type IIa near colourless diamonds. No emission is observed at 3760 cm^{-1}

frei) sind. Stickstoff ist ja zumeist verantwortlich für die gelbliche Färbung (d.h. Absorption im sichtbaren Spektralbereich) in Diamanten vom Typ I und verknüpft mit dem H2 Zentrum.

Raman Spektroskopie

Mit Hilfe der Raman Spektroskopie lassen sich neben dem dominierenden Diamantpeak, eine scharfe Bande bei 1332 cm^{-1}, verschiedene weitere Fluoreszenzbänder mit geringerer Intensität beobachten (YUAN, 1999). Die Lagen von Banden im Raman-Spektrum (cm^{-1}) können direkt umgerechnet werden in Positionen im UV-VIS Spektrum (nm), wenn die Wellenlänge des anregenden Lasers (in unserem Falle 514 nm = 19.436 cm^{-1}) bekannt ist:

$$\lambda = \frac{10.000.000}{V_O - V_\Delta}$$

mit λ = Wellenlänge in nm, V_O = Laseranregung in Wellenzahl (cm^{-1}) und V_Δ = Ramanshift in Wellenzahl (cm^{-1}).

Das Raman-System ist ausgestattet mit einem CCD Detektor, welcher mittels Peltier-Effekt gekühlt wird. Mit 25 mW wird ein ionisierter Argon-Laser (grüner Laser, 514 nm) erzeugt. Während einer Messung ist das Raman-Mikroskop samt Probe mit schwarzem Stoff eingehüllt, um Artefakte von externen Lichtquellen zu vermeiden.

In einer vorgängigen Studie bezüglich der Methode (CHALAIN et al., 1999) wurden die Ramanspektren von 62 Diamanten mit einem Raman Renishaw System 1000 aufgenommen. Es handelte sich dabei vor allem um Diamanten vom Typ I sowie einen Diamanten vom Typ II.

Die untersuchten GE POL Diamanten zeigen ein Band bei 3760 cm^{-1} im Raman Spek-

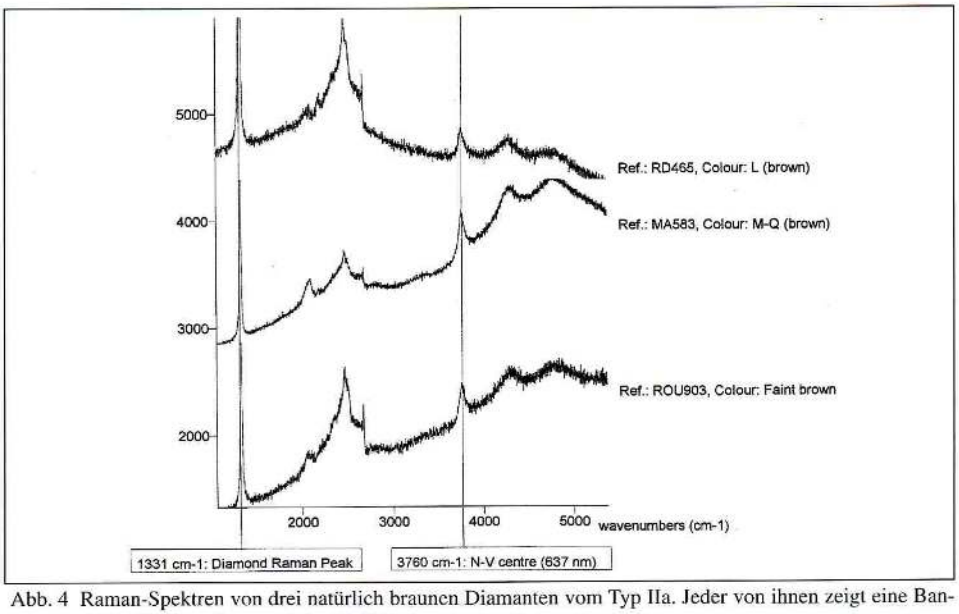

Abb. 4 Raman-Spektren von drei natürlich braunen Diamanten vom Typ IIa. Jeder von ihnen zeigt eine Bande bei 3760 cm^{-1} was auf den N-V Zentren in den Steinen beruht.

Fig. 4 Raman spectra of three natural brown type IIa diamonds. Each of them shows an emission at 3760 cm^{-1} which is due to the N-V centres in the stones.

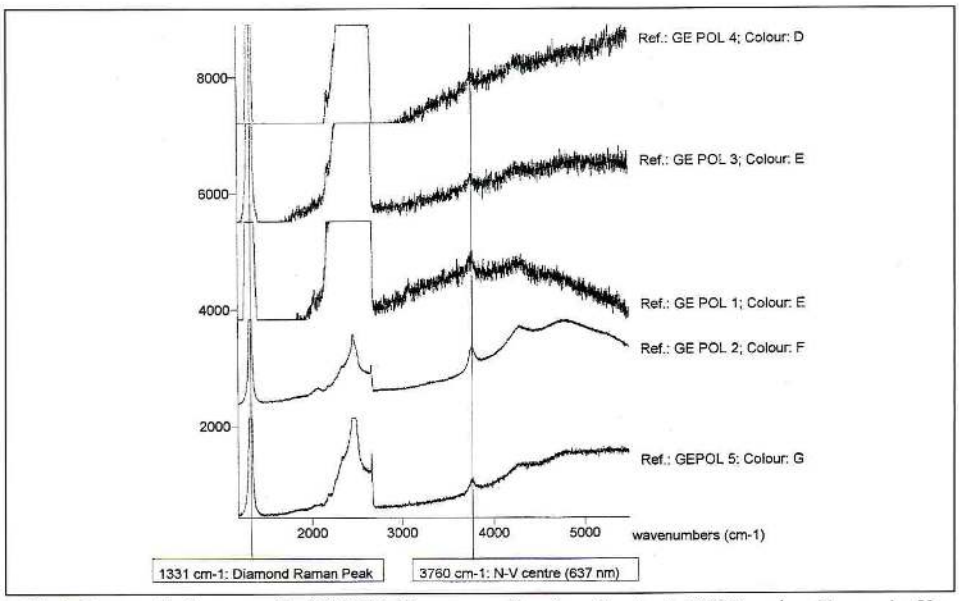

Abb. 5 Raman –Spektren von fünf GE POL Diamanten; alle zeigen Banden bei 3760 cm^{-1} und lassen das Vorhandensein von N-V Zentren erkennen.

Fig. 5 Raman spectra of five GE POL diamonds. All of them show the 3760 cm^{-1} band which prove the presence of N-V centres.

trum (Abb. 5). Dieses entspricht einer Emissionsbande im sichtbaren Spektralbereich bei ungefähr 15674 cm^{-1} (d.h. bei 637 nm). Dieser Bande zugeordnet wird das N-V Zentrum, eine Verknüpfung eines einzelnen Stickstoffatoms (N) mit einer Kohlenstoff-Leerstelle (englisch: vacancy, V) (COLLINS, 1982). N-V ist charakteristisch für künstlich gefärbte, rosafarbene Diamanten vom Typ Ib. Es entsteht in diesem Falle während der Hitzebehandlung, welche Diamanten vom Typ Ib nach ihrer Bestrahlung durchlaufen (COLLINS, 1982). Dass GE POL Diamanten N-V Zentren zeigen, ist erstaunlich, sind es doch alles Diamanten vom Typ IIa, die sozusagen keinen Stickstoff enthalten dürften (unterhalb der Nachweisgrenze wie mittels IR-Spektroskopie gezeigt). FRITSCH (1998) hat jedoch dargestellt das dieses N-V Zentrum auch in natürlich rosafarbenen Diamanten vom Typ IIa auftreten kann, was auf einen sehr geringen Stickstoffanteil hinweist.

Die Anzahl der bisher untersuchten GE POL Diamanten ist zu gering, um die Bedeutung dieses spektroskopischen Kriteriums zur sicheren Unterscheidung von unbehandelten und GE POL Diamanten definitiv zu beurteilen. Immerhin zeigt auch der von YUAN (1999) untersuchte GE POL Diamant dieses N-V Zentrum.

Resultate

Die hier untersuchten Diamanten vom Typ IIa lassen sich in drei Gruppen einteilen, wovon zwei unbehandelte Steine umfassen, und eine die behandelten GE POL Diamanten. Alle ihre Eigenschaften sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Gruppe 1: Unbehandelte farblose Diamanten

7 Diamanten mit D Farbe wurden mit IR-Spektrometrie und nach ihrem Verhalten im dem SSEF IIa Diamond Spotter dem Typ IIa zugeordnet. Keine dieser Proben zeigte Spuren von N-V Zentren (Abb. 3). In PEA 180 und MA 202 wurde erstmals in Typ IIa Diamanten die Anwesenheit von Wasserstoff festgestellt mittels FTIR anhand des C-H Absorptionsspeak bei 3107 cm^{-1}. Bisher wurde diese C-H-Absorption nur in Diamanten vom Typ I beschrieben (WOODS & COLLINS, 1983).

Gruppe 2: Unbehandelte bräunliche bis braune Diamanten

Infrarot-Untersuchungen zeigten, dass die 3 braunen, unbehandelten Proben ebenfalls dem Typ IIa zugeordnet werden können. Das Verhalten im SSEF IIa Diamond Spotter bestätigte den Sachverhalt. Die Steine hatten Farben zwischen Farbgrad L und leicht braun. Ihre Raman-Spektren zeigten deutliche Fluoreszenzbanden bei 3760 cm^{-1} und schwache Banden bei 2060 cm^{-1}. Die erste entspricht dem N-V Zentrum und konnte in allen drei Proben registriert werden. Die Bande bei 2060 cm^{-1} gehört zu einer Emission bei 17351 cm^{-1} (574.9 nm) welche bekannt ist als Begleiter der 637 nm Linie (COLLINS, 1982) (Abb. 4).

Gruppe 3: Behandelte GE POL Diamanten

Die 5 untersuchten GE POL Diamanten konnten aufgrund ihres IR-Spektrums (und ihrem Verhalten im SSEF IIa Diamond Spotter) als IIa Diamanten erkannt werden. Sie wiesen Farben zwischen D und G auf. Auch diese Diamanten liessen im Raman Spektrum N-V Zentren erkennen. In Abb. 5 sind ihre Spektren nach zunehmendem Farbgrad geordnet.

Schlussfolgerungen

Die auf N-V Zentren beruhende Fluoreszenzbande, welche im Raman-Spektrum bei 3760 cm^{-1} auftritt wird mit dieser Stu-

die als ein potentielles spektroskopisches Kriterium vorgeschlagen, um GE POL Diamanten zu erkennen. Das Merkmal wurde bei unbehandelten Steinen nur in braunen und rosa Diamanten gefunden, welche das Rohmaterial für GE POL darstellen. Wir nehmen an dass die Behandlung zwar die Farbe löscht, nicht aber die N-V Zentren. Wir betrachten N-V Zentren vorerst als Relikte, die bei der Löschung der Defekte der plastischen Deformation erhalten blieben.

Tritt das N-V Zentrum in einem farblosen Diamanten auf, so sehen wir dies vorerst als Hinweis auf einen GE POL behandelten Stein. Mit anderen Worten, das Vorliegen von N-V Zentren steht nicht im Einklang mit der Tatsache, dass die Steine farblos sind und weist auf behandelte GE POL Diamanten hin. Natürliche farblose IIa Diamanten zeigten bisher keine N-V Zentren. Eine statistische Absicherung dieses Merkmals muss allerdings noch folgen.

Obwohl den Labors von den Produzenten Unterstützung bei der Untersuchung der GE POL Diamanten zugesichert wurde, konnte unsere Gruppe bisher nur mit grossen Schwierigkeiten einzelne Steine organisieren.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei R. BIEHLER, R. TOTAH, GÜBELIN AG, und DSEF für GE POL Diamanten welche wir messen durften. Weiter danken wir unseren Kollegen Dr. LORE KIEFERT, Dr. MICHAEL S. KRZEMNICKI und Herrn PETER GIESE für ihre Unterstützung und Mitarbeit.

Literatur

BUERKI, P.R., REINITZ, I.M., MUHLMEISTER, S. & ELEN S. (1999): Observation of the H2 defect in gem-quality type Ia diamond. - Diamond and Related Materials **8**, 1061-1066.

COLLINS, A.T. (1999): Things we still don't know about optical centres in diamond. - Diamond and Related Materials **8**, 1455-1462.

FRITSCH, E. (1998): The nature of diamonds. - HARLOW, G.E. (ED.) Cambridge University Press & American Museum of Natural History, Cambridge, UK, 38-40.

HAMMER, V.M.F. & STEFAN, J. (2000): Mit High-Tech ins nächste Jahrtausend. - Z. Dt. Gemmol. Ges. **49**,

HÄNNI, H.A. (1982): Caractéristiques des corindons chauffés et traités par diffusion. - Journal Suisse des Horlogers et Bijoutiers Orfèvres, Mai 1982.

JOHNSON, M.L., KOIVULA, J.I., McCLURE, S.F. & DeGHIONNO, D. (1999): Gem News: A review of „GE-processed" diamonds. - Gems & Gemology **35**, 2, 144-145.

KAMMERLING, R. C., KOIVULA, J.I. & KANE, R. (1990): Gemstone enhancement and its detection in the 1980s. - Gems & Gemology **26**, 1, 32-49.

MOSES, T. M., SHIGLEY, J. E., McCLURE, S. F., KOIVULA J. I. & VAN DAELE, M. (1999): Observations on GE-processed diamonds: A photographic record. - Gems & Gemology **35**, 3, 14-22.

NASSAU, K. (1981) Heat treating ruby and sapphire: Technical aspects. - Gems & Gemology, **17**, 3, 121-131.

REINITZ, I. & MOSES, T. (1997): Gem Trade Lab Notes: Treated-color yellow diamonds with green graining. - Gems & Gemology **33**, 2, 136.

ROBERTSON, R., FOX, J.J. & MARTIN, A.E. (1934): Philosophical Transactions. Vol. A 232, London, 463-535.

SCHMETZER, K. (1999): Behandlung natürlicher Diamanten zur Reduzierung des Gelb- oder Braunsättigung. - Goldschmiede Zeitung **97**, 5, 47-48.

SCHMETZER, K. (1999) Clues to the process used by General Electrics to enhance the GE POL diamonds. - Gems & Gemology **35**, 4, 187-190.

WOODS, G.S. & COLLINS, A.T. (1983): Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type Ia diamond. - J. Phys. Chem. Solids **44**, 5, 471-475.

YUAN, J.C.C. (1999) Diamond Researching. - Solstar International Inc. Internal Report, NY (USA).
Anmerkung: Alle erwähnten Pressemitteilungen können auf dem Internet eingesehen werden unter http://www.diamonds.com

Bei der Schriftleitung eingegangen am 8. Februar 2000.

Anschriften der Verfasser:

JEAN-PIERRE CHALAIN und Prof. Dr. HENRY A. HÄNNI
SSEF Swiss Gemological Institue, Falknerstrasse 9, CH-4001 Basel. E-mail: gemlab@ssef.ch
Prof. EMMANUEL FRITSCH
Laboratoire de Physique Cristalline, Institut des Matériaux Jean Rouxel, BP 32229, F-44322 Nantes.