

# Дослідження природних смарагдів

за допомогою інфрачервоної спектроскопії

Олена ГРУЩИНСЬКА,  
Юрій ГАЄВСЬКИЙ

*УДК 549.08. Обосновывается возможность использования инфракрасной спектроскопии для изучения признаков облагораживания в природных изумрудах.*

*There is possibility of using the infrared spectroscopy for determination the treatment features in natural emeralds.*

*Мета роботи:* виявлення ознак облагороджування в природних смарагдах за допомогою інфрачервоної спектроскопії (далі – ІЧ-спектроскопія).

Смарагд – мінерал групи берилу зеленого кольору, хімічна формула  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , за сучасною класифікацією віднесений до дорогоцінного каменю першого порядку. Є одним з найбільш цінних та дорогих коштовних каменів. Оскільки більшість природних смарагдів характеризується непривабливим кольором та чистотою, виникає потреба штучно облагороджувати ці камені, що, в свою чергу, впливає на їх ринкову вартість. Дана робота присвячена дослідженню природних смарагдів на наявність облагородження за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Слід зазначити, що згідно з чинним законодавством України [1] при торговельних операціях з дорогоцінним каменням, це стосується і смарагдів, у назві природного каменю з будь-якими зміненими характеристиками (наприклад, штучно облагородженими) повинне бути пояснення щодо суті змін чи форми втручання, наприклад, «смарагд облагороджений» тощо. До того ж існує і відповідальність за порушення цього правила, але на практиці дуже важко

контролювати весь товарообіг дорогоцінного каменю, тому на сучасному українському і світовому ринках багато смарагдів, що пройшли певні етапи облагородження, про які не завжди відомо кінцевому споживачу.

У процесі природного росту в смарагді виникає велика кількість дефектів, таких, як тріщинуватість, інколи вони виходять на поверхню каменю, і в такому випадку заповнення тріщин є класичним способом зміни прозорості каменю та покращення його кольору. Серед заповнювачів, які застосовують для покращення зовнішнього вигляду смарагдів, використовуються натуральні олії (сандалова олія, кедрова олія, олія гвоздики, олія кориці і т. ін.), парафін, деякі полімери, синтетичні смоли тощо. Дані матеріали мають коефіцієнт заломлення близький до коефіцієнта заломлення смарагду, тому зразок, оброблений такими матеріалами, набуває кращого вигляду, тобто зникають видимі дефекти та покращується зовнішній вигляд.

Ідентифікація даних заповнювачів можлива за допомогою застосування ІЧ-

спектроскопії. На базі Державного гемологічного центру України існує лабораторія із сучасним гемологічним обладнанням, де проблема точної ідентифікації речовин-заповнювачів може бути вирішена за допомогою інфрачервоного Фур'є спектрометра «Nicolet 6700» (далі – ІЧ-Фур'є спектрометр) зі спектральним діапазоном 9600–375 см<sup>-1</sup>.

**Експеримент.** Для дослідження було вибрано 20 природних смарагдів із лабораторної колекції ДГЦУ. До вимірювання зразків на ІЧ-Фур'є спектрометрі було виконано гемологічне дослідження зразків.

Узагальнені характеристики **гемологічного дослідження**:

- **Колір.** Колір смарагдів від блідо-зеленого до темно-блакитно-зеленого.
- **Показник заломлення.** Показник заломлення знаходиться в інтервалі 1,572-1,598.
- **Густина.** Густина зразків від 2,66 до 2,79 г/см<sup>3</sup>.
- **Люмінесценція.** Серед досліджуваних смарагдів приблизно 30% зразків характеризувалися явно вираже-

ною білою ультрафіолетовою люмінесценцією при опроміненні УФ-лампю з довжиною хвилі 365 нм. Люмінесценція локалізувалась у периметрі тріщин, що були заповнені сторонніми речовинами. Як відомо, це явище в природних необлагороджених зразках спостерігається рідко.

- **Мікроскоп.** При дослідженні смарагдів на іммерсійному мікроскопі були виявлені традиційні для такого типу мінералів внутрішні включення: двофазні газопо-рідкі та трифазні включення, мінеральні включення біотиту, кальциту, магнетиту. Виявлено чужорідні заповнювачі білого та жовтуватого кольору, що локалізувались у периметрі тріщин.

### ІЧ-Фур'є спектрометрія

**Параметри експерименту.** Вимірювання проводилось при кімнатній температурі в спектральному діапазоні 7000-400 см<sup>-1</sup>, кількість сканувань у циклі вимірювання – 64 при роздільній здатності 4 см<sup>-1</sup>. За допомогою даного приладу були виконані вимірювання 20 зразків природних смарагдів.

Вимірювання проводились на приставці розсіяного відбиття «Collector II», яка забезпечує отримання спектра з огранених смарагдів різних видів та форм огранювання.

У процесі роботи були отримані якісні спектри досліджуваних зразків, які умовно були поділені на дві групи – смарагди без слідів облагороджування (далі – еталонні) та облагороджені смарагди. Порівнюючи отримані результати з даними провідних закордонних дослідників [2, 3, 4, 5], найбільш інформативною спектральною областю для дослідження смарагдів на наявність облагородження такого виду є область між 2400 та 3200 см<sup>-1</sup>. Область навколо 3000 см<sup>-1</sup> використовується для визначення органічних хімікатів або полімерів, таких, як епоксидні смоли, резини тощо. Піки, які можуть бути виявлені в інтервалі між 2900 та 3000 см<sup>-1</sup>, вказують на наявність органічного матеріалу. Отже, еталонні необлагороджені зразки будуть відрізнятися відсутністю явно виражених піків в області між 2400 та 3200 см<sup>-1</sup> (рис. 1).

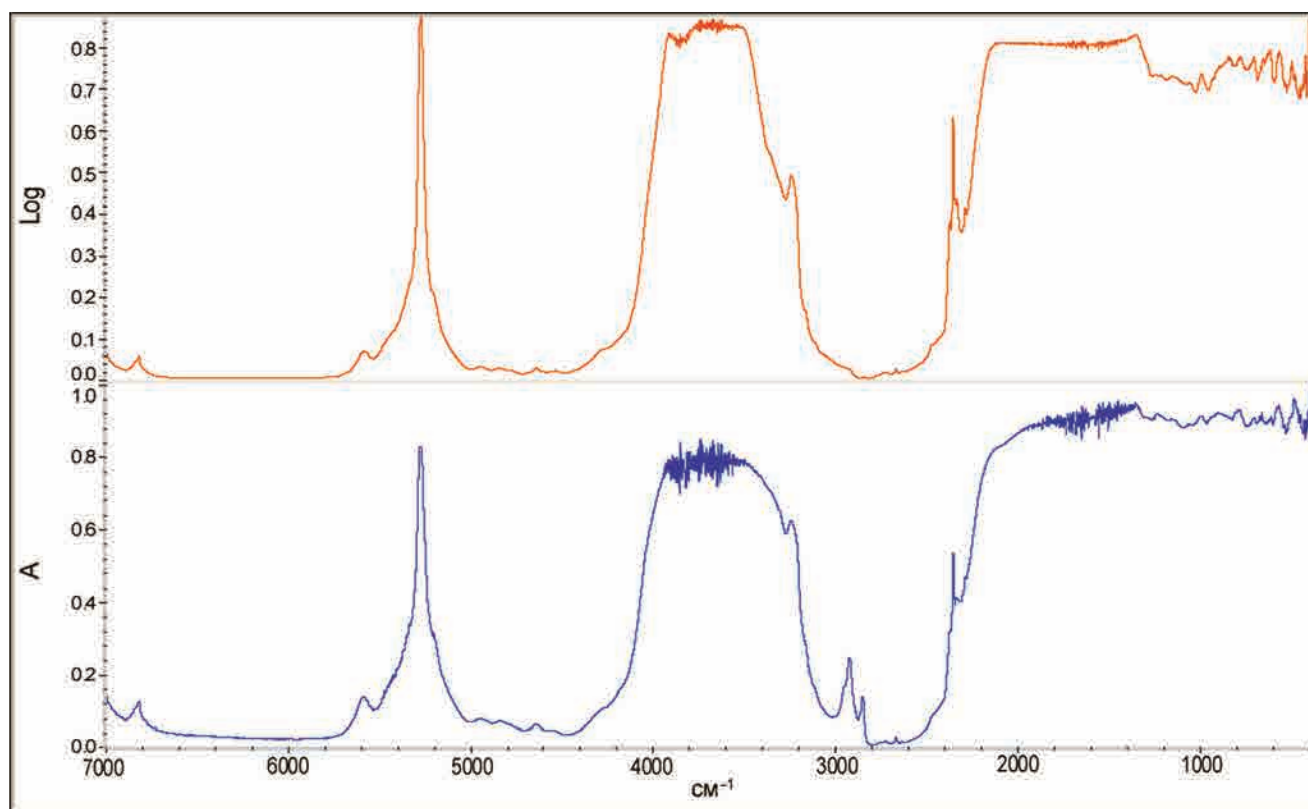


Рис. 1. Порівняння необлагородженого (червоний спектр) та облагородженого (синій спектр) смарагдів

Серед отриманих спектрів облагороджених смарагдів за наявності відповідних піків було виділено дві групи зразків. До першої групи умовно було віднесено зразки з наявністю подвійного піка з числовими характеристиками 2925/2854  $\text{cm}^{-1}$ , до другої групи було віднесено зразки з наявністю потрійного піка з числовими характеристиками 2957/2926/2855  $\text{cm}^{-1}$ .

На рис. 2 в облагородженому смарагді в області між 2800 та 3000  $\text{cm}^{-1}$

спостерігається поява подвійного піка (2925/2854  $\text{cm}^{-1}$ ), він ідентифікований за допомогою порівняльної бібліотеки Polymer Sample Library як полімерний заповнювач з торговою назвою «Alkyd resin». Спектр даної речовини також представлено на рис. 2. З рисунку видно, що, крім інформативної області навколо спектрального діапазону 3000  $\text{cm}^{-1}$ , який ми використовували для порівняння, в спектрі даного заповнювача також існують інтенсивні піки

в області нижче за 2000  $\text{cm}^{-1}$ , але ця область у смарагді повністю поглинена, тому для порівняння ми її не використовували.

На рисунку 3 у смарагді в області між 2800 та 3000  $\text{cm}^{-1}$  присутній потрійний пік 2957/2926/2855  $\text{cm}^{-1}$ , ідентифікований за допомогою іншої порівняльної бібліотеки HR Thermo Nicolet Sampler Library як полімерний заповнювач з торговою назвою «Epoxy resin».

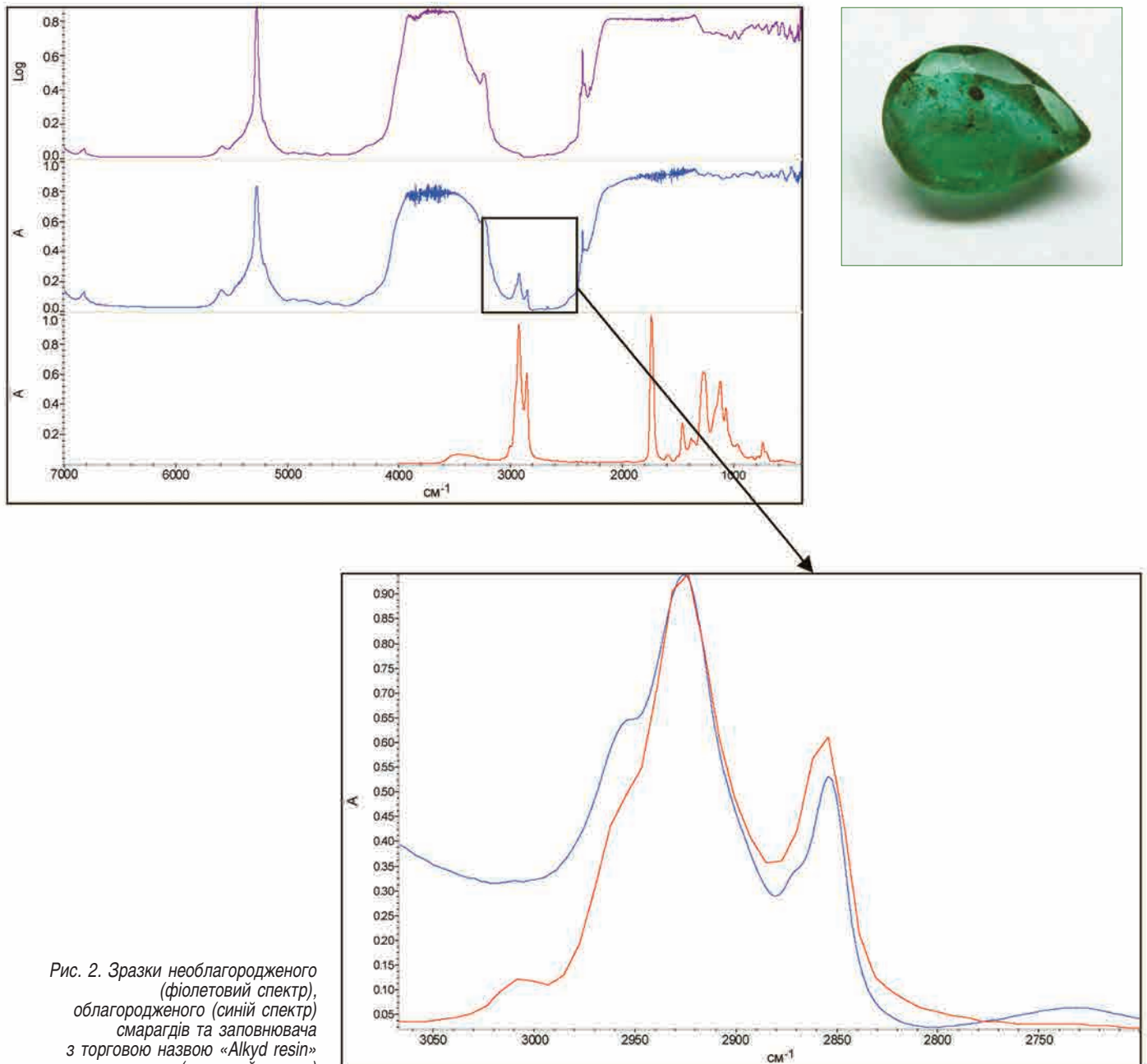


Рис. 2. Зразки необлагородженого (фіолетовий спектр), облагородженого (синій спектр) смарагдів та заповнювача з торговою назвою «Alkyd resin» (червоний спектр)

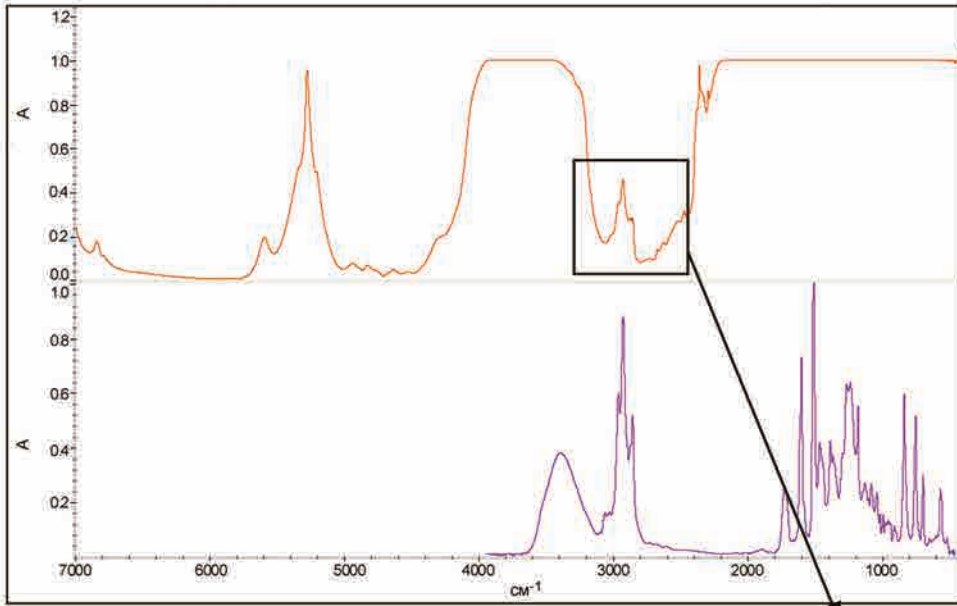
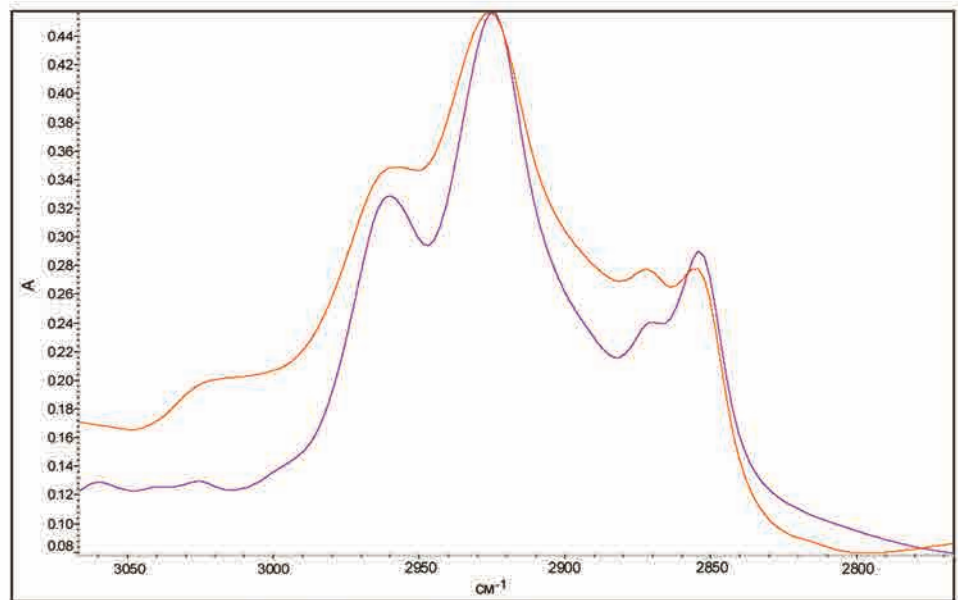


Рис. 3. Облагороджений смарагд (червоний спектр) та заповнювач з торговою назвою «Ероху resin» (фіолетовий спектр)



Таким чином, в результаті проведених досліджень природних смарагдів були виявлені заповнювачі, які традиційно використовуються для покращення якості природних смарагдів. Дослідження, що проводились на ІЧ-Фур'є спектрометрі «Nicolet 6700», показали високу ефективність ІЧ-спектроскопії в поєднанні з традиційними методами гемологічних досліджень. Результати проведених досліджень корелюються з результатами досліджень провідних закордонних ге-

мологічних лабораторій (GIA, SSEF). Проте для успішного вирішення подібних задач необхідне створення спеціальної бази даних еталонних спектрів мінералів та речовин.

#### Література

1. Дорогоцінні метали і дорогоцінне каміння. Законодавчі та нормативно-правові акти/ Під ред. Мельника В.П. та ін. – К.: СПД Мархотко Р.В., 2008. – 374 с.
2. Armstrong D.W., Wang X., Beesley C.R., Rubinovitz R. Rapid spectroscopic discrimination

between natural and synthetic emeralds, rubies and alexandrite.2000. P.26–34.

3. Armstrong DW, Wang X, Beesley CR. Analysis of fissure-filled emeralds and rubies by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Anal Lett* 2000; 33:111–23.
4. Mary L. Jonson, Shane Elen, Sam Muhlmeister. On the identification of various emerald filling substances//*Gems and gemology*, Vol.35, No.2, P.82–107.
5. Hainschwang T. The identification of clarity enhancements of emeralds. 2002 by GEMLAB Establ., FL-9491 Ruggell.