

УДК 549.517:544.17:535.37

О.П. БЕЛІЧЕНКО, кандидат геологічних наук**Ю.Д. ГАЄВСЬКИЙ****ДГЦУ****К.І. ДЕРЕВСЬКА**, доктор геологічних наук**ННПМ НАНУ****І.О. ЄМЕЛЬЯНОВ****Ю.І. ЛАДЖУН**, кандидат геологічних наук**Л.Д. ФУГОЛЬ****ДГЦУ**

Фізико-хімічні дослідження синіх сапфірів

Авторами було проведено дослідження фізических і хімічних діагностических характеристик природних, синтетических і облагороженних синіх сапфіров методами ІК-Фурье спектроскопії, рентгенофлуоресцентного аналіза і при впливі облучення УФ-волнами з використанням приладу «DiamondView™».

The study of the physical and chemical diagnostic characteristics of natural, synthetic, treated blue sapphires was conducted by the authors using the methods of the F-IR spectroscopy, XRF analysis and upon irradiation of ultraviolet waves using the «DiamondView™» instrument.

Вступ. Синій сапфір є одним з найпопулярніших кольорових дорогоцінних каменів. У західній літературі цей камінь разом зі смарагдом, рубіном, сапфірами кольоровими, олександритом, шпінеллю і цаворитом входить до переліку «кольорового коштовного каміння високої вартості» – «high-value colored gemstones» (HVCG). Необхідно зазначити, що це каміння є важливим мінеральним ресурсом і робить значний внесок в економіку багатьох країн [4].

Родовища ювелірних синіх сапфірів, які постачають камені на світовий ринок, знаходяться в Австралії, Камбоджі, Китаї, Індії, М'янмі, В'єтнамі, Лаосі, Таїланді, на Шрі-Ланці, в Танзанії, Кенії, Нігерії, Малаві, на Мадагаскарі. І хоча основні родовища відомі, статистика з видобутку кольорового коштовного каміння не є коректною і значною мірою залежить від насиченості і потреб світо-

вого ринку. Статистичні дані щодо світового видобутку дорогоцінного каміння мають уривчастий характер і дуже суперечливі, що пояснюється відсутністю державного контролю у сфері видобутку коштовних каменів у більшості країн, недосконалістю митної статистики та іншими причинами. Статистику значною мірою спотворює величезний неврахований потік контрабандного товару, перш за все в африканських і азійських країнах.

У загальному балансі видобутку ювелірного сапфіру основне значення мають алювіальні та елювіальні розсипи. З цієї причини корінні сапфіроносні тіла, за рахунок яких утворюються вторинні родовища, досить довго були слабо висвітлені в геологічній літературі.

Є.Я. Києвленко виокремив п'ять генетичних класів первинних родовищ: магматичний, пегматитовий, пневмато-

літо-гідротермальний, метаморфогенний, розсипний [1].

У сучасній західній літературі розрізняють первинні родовища синіх сапфірів, пов'язані з базальтами (basaltic), і родовища іншого генезису (non-basaltic) [4].

Приблизно половину обсягу світового видобутку сапфірів (за масою) забезпечує Австралія. Родовища цієї країни почали інтенсивно розробляти наприкінці 60-х – початку 70-х років ХХ ст. під впливом різкого збільшення попиту на сапфіри у світі. Пізніше видобуток скоротився, однак Австралія зберегла лідерство у поставках сировини. Необроблену сировину вивозять переважно в Таїланд для обробки, а потім експортують у багато країн світу. Родовища синіх сапфірів Австралії належать до родовищ магматичного генезису і пов'язані з базальтами (basaltic origin).

Південно-Східна Азія. У М'янмі (Бірма) родовища корундів знаходяться в

так званому Могокському кам'яному поясі (Mogok Stone Tract) та розробляються з давніх часів. Родовища належать до пегматитового класу (non-basaltic origin). Значення країни як постачальника сапфірів на світовий ринок зменшилося після початку розробки родовищ на Мадагаскарі.

Родовища сапфірів у *Кашмірі* (Індія), відкриті ще упродовж 1882–1925 рр., практично повністю вироблені. Це родовища пневматоліто-гідротермального класу, пов'язані з глибокометаморфизованими докембрійськими породами серії Салкала, складеної гнейсами, мігматитами, гранулітами, амфіболовими та іншими кристалічними сланцями, а також магнезійними мармурами і кальцифірами (non-basaltic origin).

На *Шрі-Ланці* традиційним районом видобування є район Ратнапура. Відносно недавно відкрито родовища Kantale, Horana, Mihintalaya, Ragala і Vogantalawa. Родовища сапфірів пневматоліто-гідротермального класу, за умовами залягання та парагенезису мінералів сапфіроносна порода може бути віднесена до групи силікатних скарнів (non-basaltic origin).

У *Лаосі* сині сапфіри видобувають біля Ван Нуай Сай (північний Лаос). З 1890 р. цей район відомий як джерело високоякісного синього сапфіру. Також останнім часом ці родовища в лужних базальтах (basaltic origin) привернули увагу як джерело сапфірів для облагородження термообробкою.

Родовища сапфірів *Камбоджі* і *Таїланду* сконцентровані в Бірмансько-Малайській мезозойській складчастій області і належать до родовищ базальтового генезису (basaltic origin). Це родовища Pailin в Камбоджі та Kanchanaburi і Chanthaburi в Таїланді.

Ювелірний синій сапфір добувають у кількох провінціях *Китаю*, найвідоміші з них знаходяться в провінціях Шандонг (Shandong) і Юнань (Yunnan). Це родовища магматичного генезису, пов'язані з базальтами (basaltic origin).

Африка. Мадагаскар є одним з лідерів на світовому ринку видобутку сапфірів. Відкриття великих родовищ сапфірів почалося на початку 90-х рр. минулого століття, хоча перші повідомлення про сапфіри на острові з'явилися приблизно після 1650 року. У 1991 р. на півдні острова почалася розробка родовища Andranondambo, багатого на сапфіри, подібними за своїми якісними

характеристиками до каміння кашмірського походження. Розмірний діапазон видобутих каменів був досить широким, відомі ограновані сапфіри розміром більше 20 каратів. Наприкінці 1998 р. було відкрито новий район видобутку Ilakaka. З середини 90-х років XX ст. розробляється родовище Diego-Suares.

Родовища Мадагаскару належать як до родовищ магматичного типу, які пов'язані з лужними базальтами (basaltic origin) – Diego-Suares, так і до родовищ метаморфічного генезису (non-basaltic origin) – Ilakaka-Sakarana, Andranondambo.

Основні родовища *Кенії* – Garba Tula, Lodwar-Turkana мають магматичний генезис та пов'язані з лужними базальтами (basaltic origin).

У *Танзанії* сапфіри добувають разом з рубінами на родовищах Tunduru, Songea, Umba, Kalalani, Winza та інших. До 2001 р. видобуток сапфірів зростає, становлячи в середньому близько 12,5 млн каратів. Надалі показники виробництва мали різку тенденцію до зниження, пов'язану зі зменшенням інтересу до товару танзанійського походження і переміщенням дилерів та торговців зі Шрі-Ланки і Таїланду на Мадагаскар. Родовища Танзанії залягають у гіпербазитах і належать до групи типових корундових плагіоклазитів (non-basaltic origin).

Сапфіри в *Нігерії* відомі з 1968 р., їх видобувають у вторинних розсипних родовищах, пов'язаних з лужними базальтами (basaltic origin), – Jos, Kaduna.

У *США*, штат Монтана, зараз розробляють родовище сапфірів Yogo Gulch, пов'язане з лужними основними лампрофірами (basaltic origin).

Обробка сапфірів у країнах видобутку, за винятком Шрі-Ланки, розвинена слабо. Зокрема, на Мадагаскарі, що виробляє значну кількість сапфірів, налічується декілька підприємств з огранювання сапфірів. Найбільшими центрами обробки сапфірів є Таїланд, Індія та Шрі-Ланка. Останнім десятиліттям тайські виробники звернули особливу увагу на розвиток технологій облагородження, і в поєднанні з традиційно високою якістю огранювання це перетворило Таїланд на світовий центр, куди везуть каміння з усього світу для обробки. У результаті Таїланд став провідним постачальником кольорових каменів і увійшов до п'ятірки провідних країн за сумарною кількістю огранова-

них алмазів і кольорових каменів поряд з Ізраїлем, Бельгією, США та Індією.

Відомості ДГЦУ щодо експортно-імпортних операцій українського ювелірного ринку свідчать, що частка Таїланду в поставках сапфірів синіх на ринок у 2012–2013 рр. становила близько 90 %, частка інших країн, в основному Індії і Гонконгу, – до 10 %. Необхідно зазначити, що якісний асортимент сапфірів синіх, представлених на ринку України, змістився в сторону дешевих каменів низької якості, облагороджених каменів та синтетичних різновидів.

Дослідження світового ринку свідчить, що особливо сильний вплив на ринок має практика облагородження каменів. Виснаження родовищ, які традиційно постачають високоякісні сині сапфіри, за умови збереження високого попиту на них, призводить до того, що низькосортні камені за допомогою методів облагородження намагаються зробити прибутковими. Застосування методу термічної обробки, пізніше широке впровадження методу берилієвої дифузії дозволило багаторазово збільшити пропозицію сапфірів ювелірної якості за рахунок залучення в обіг технічних категорій сировини.

Аналіз ринку України свідчить, що більшість природних сапфірів синіх є термообробленими, зустрічаються термооброблені сині сапфіри із заповненням кобальтовим склом та дифузійно оброблені сині сапфіри.

Отже, значне збільшення кількості синтетичних і облагороджених синіх сапфірів зумовило актуальність та необхідність поглибленого їх вивчення з застосуванням новітніх наукових приладів і методів досліджень.

Методи досліджень. У 2013 році відділом експертизи дорогоцінного каміння було проведено дослідження хімічних і фізичних діагностичних характеристик природних, синтетичних й облагороджених синіх сапфірів методами ІЧ-Фур'є спектроскопії та рентгенофлуоресцентного аналізу в лабораторії ДГЦУ. Новим напрямом фізичних досліджень є дослідження мінералів під час опромінення УФ-хвилями за допомогою приладу «DiamondView™». Було досліджено природні сапфіри сині походженням з Афганістану, Шрі-Ланки, Танзанії, Зімбабве, Мадагаскару, Австралії, Таїланду (рис. 1) та синтетичні сині сапфіри (рис. 2), синтезовані методами Вернейля і Чохральського.

ІЧ-спектроскопія. Мета дослідження – виявлення характерних особливостей інфрачервоних спектрів (далі – ІЧ-спектрів) природних і синтетичних синіх сапфірів різного генезису та природних облагороджених синіх сапфірів.

Дослідження синіх сапфірів методом ІЧ-Фур'є спектроскопії проводилося відповідно до «Методики діагностики дорогоцінного каміння методом ІЧ-Фур'є спектроскопії», затвердженої наказом ДГЦУ від 21.12.2012 № 149/12-1. Вимірювання виконували за допомогою спектрометра моделі «Nicolet 6700» виробництва «ThermoFisher Scientific». Для аналізу сапфірів використовували приставку дифузійного відбиття «Collector II» і приставку конденсатора пучка променів «Condenser».

Об'єкти дослідження. Зразки сапфірів в кількості 23 штуки, з яких 18 штук – природні сапфіри сині походженням з Афганістану – 1 шт., Шрі-Ланки – 8 шт., Танзанії – 1 шт., Мадагаскару – 1 шт., країна походження не визначена – 7 шт. та синтетичні сині сапфіри (метод Вернейля) – 5 шт.

Маса зразків від 0,11 до 37,05 ст.

У процесі роботи було отримано якісні спектри досліджуваних природних і синтетичних синіх сапфірів.

У результаті аналізу отриманих ІЧ-спектрів виявлено такі закономірності:

1. Внаслідок дослідження природних сапфірів синіх було виявлено піки 3309, 3365, 3186 і 3323 см^{-1} , які пов'язують з наявністю домішки групи ОН у структурі мінералу (рис. 3) [3].

2. В ІЧ-спектрі природного нетермообробленого сапфіру синього метаморфічного генезису (Шрі-Ланка) виявлено широку зону поглинання у діапазоні 3700–3000 см^{-1} та серію піків 2342, 2276 см^{-1} . Аналогічні зони поглинання виявлено в нетермообробленому сапфірі синьому з колекції ДГЦУ. Зона поглинання у діапазоні 3700–3000 см^{-1} більше за все пов'язана з наявністю ОН-групи в природному сапфірі [6].

3. В одному з природних нетермооброблених сапфірів синіх (країна походження Шрі-Ланка) виявлено піки 3698 і 3621 см^{-1} , також піки 2084 і 1921 см^{-1} (рис. 4). Ці серії піків пов'язують відповідно з мінералами каоліном і бемітом [6, 11]. Зазначені мінерали зустрічаються у вигляді включень у природних синіх сапфірах та руйнуються внаслідок термообробки.



Рисунок 1. Природні сині сапфіри



Рисунок 2. Синтетичні сині сапфіри

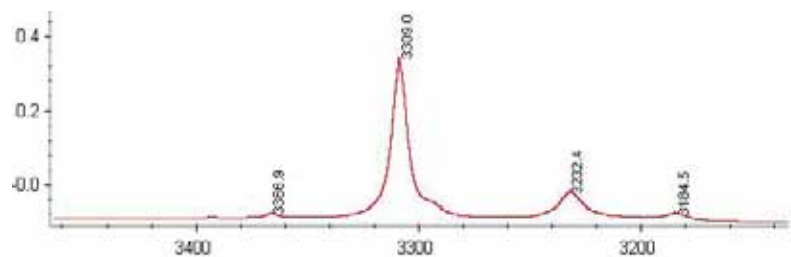


Рисунок 3. Інфрачервоний спектр природного синього сапфіру

4. У синтетичних сапфірах синіх, вироблених методом Вернейля, було виявлено характерні серії піків: 3308, 3365, 3230, 3183 см^{-1} ; 3309, 3231, 3184 см^{-1} ; 3309, 3232, 3186 см^{-1} (рис. 5). Наявність цих серій піків пов'язують з присутністю групи ОН, яка з'являється в таких корундах під час синтезу [3].

5. У синтетичних сапфірах синіх, вироблених за допомогою гідротермального методу синтезу, було виявлено

характерні серії піків: 3008–2932, 2740, 2445, 2400, 2262–2019 см^{-1} (рис. 6).

Таким чином, проведені дослідження ІЧ-спектрів природних нетермооброблених синіх сапфірів і синтезованих методом Вернейля сапфірів дають можливість визначити діагностичні особливості їх ІЧ-спектрів. Оскільки вивчені літературні дані щодо досліджень ІЧ-спектрів термооброблених синіх сапфірів є досить суперечливими, найпер-

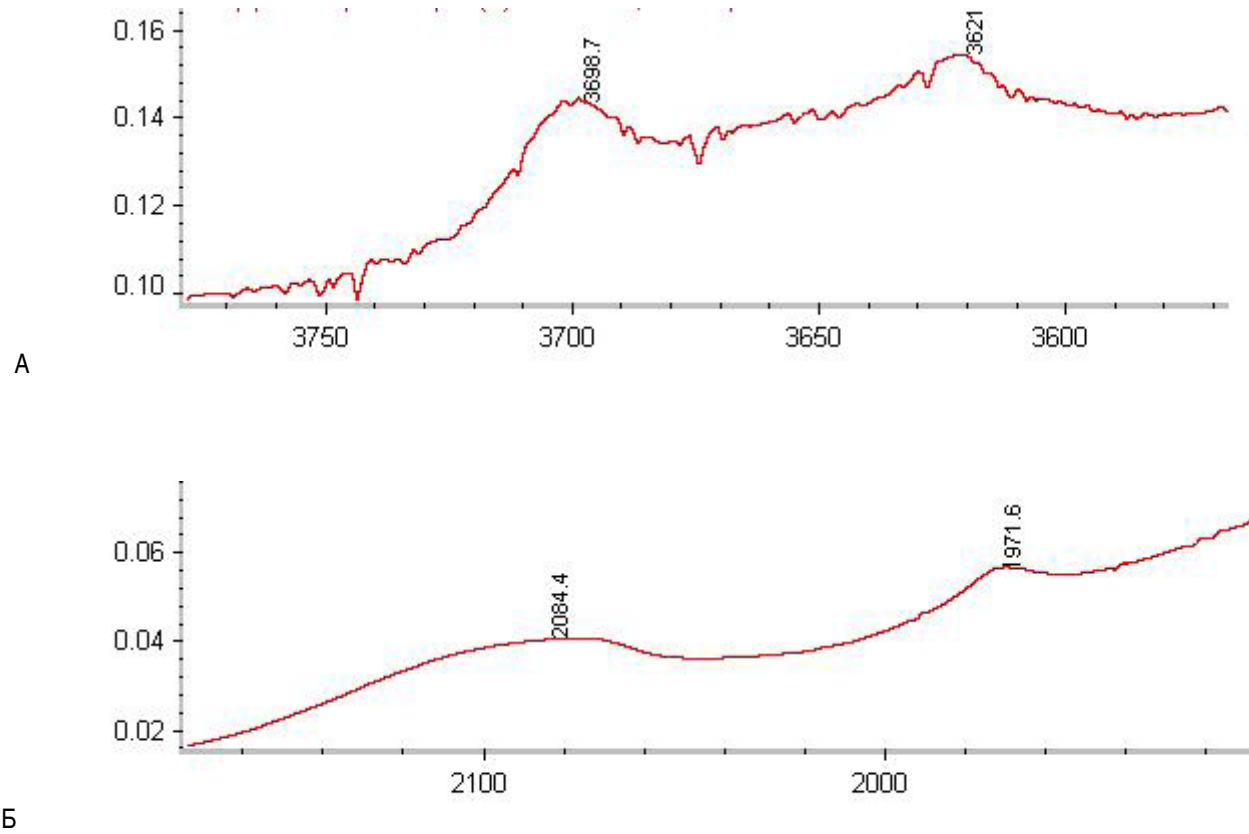


Рисунок 4. Інфрачервоний спектр каоліну (А) та беміту (Б) в необлагородженому природному сапфірі

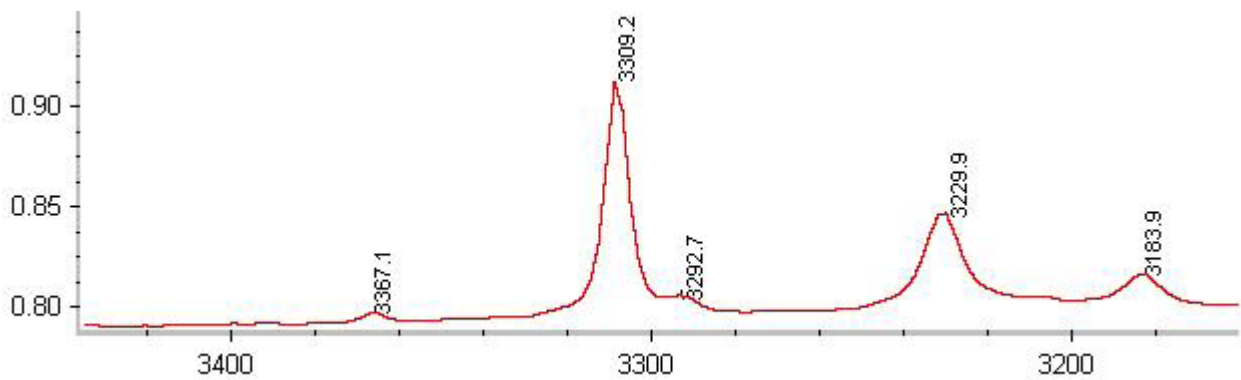


Рисунок 5. Інфрачервоний спектр синтетичного сапфіру, вирощеного методом Вернейля

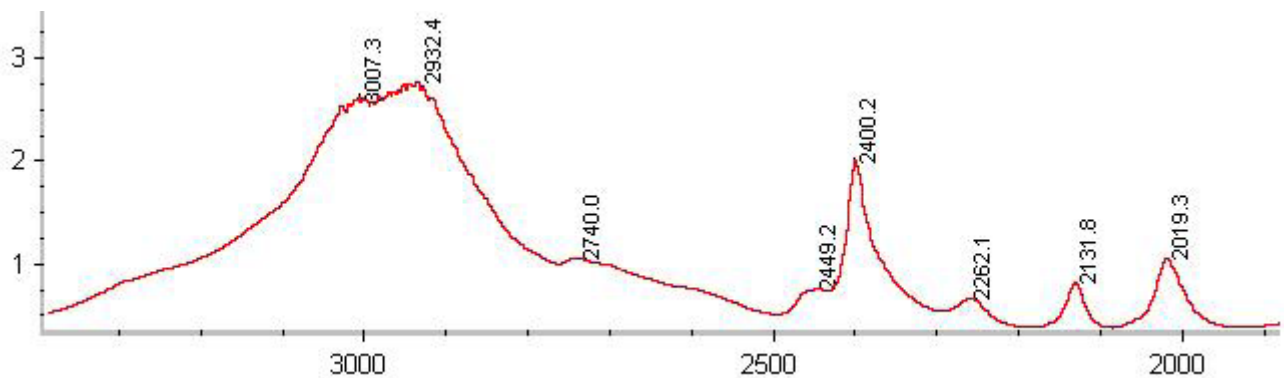


Рисунок 6. Інфрачервоний спектр гідротермального синтетичного сапфіру

спективнішим напрямком їх діагностики є розробка та використання комплексних критеріїв, які б враховували результати всього комплексу гемологічних досліджень.

Дослідження хімічних властивостей синіх сапфірів (природних, синтетичних, облагороджених) проводилося методом якісного рентгенофлуоресцентного аналізу (далі – РФА).

Мета дослідження – виявлення характерних особливостей спектрів рентгенівського випромінювання природних і синтетичних синіх сапфірів.

Хімія елементів-домішок у поєднанні з традиційними методами гемологічних досліджень, такими як мікроскопія, дозволяє визначити тип родовища, з якого походить сапфір, але не конкретне родовище [8, 10].

У сучасній гемологічній літературі розрізняють сапфіри сині з корінних родовищ двох типів «basaltic» – магматичного генезису і «non-basaltic» – метаморфічного генезису. К. Смітом запропоновано виділяти третю групу сапфірів – метаморфічно-магматичних, які мають гемологічні характеристики і характерні особливості зовнішнього вигляду, типові для метаморфічних або магматичних джерел, але за хімізмом не відповідають класичним типам цих родовищ [7].

Вивченню хімічних властивостей синтетичних синіх сапфірів присвячені роботи К. Шмецера [5], В. Томаса [9] та інших. Досліджені ними синтетичні сині сапфіри містять до 99,4–99,9 мас. % Al_2O_3 і дуже незначну кількість елементів-домішок (в основному Ti, V, Cr, Fe, Cu, Ni, Mn). На відміну від природних сапфірів, синтетичні містять дуже незначну кількість Ga, в багатьох різновидах синтетичних синіх сапфірів Ga взагалі відсутній.

Робота виконувалася відповідно до «Методики діагностика дорогоцінного каміння та його заміників методом рентгенофлуоресцентного аналізу», затвердженої наказом ДГЦУ № 6/13-1 від 25.01.2013. Вимірювання проводили в лабораторних умовах за допомогою спектрометра енергій рентгенівського випромінювання «SER-01» моделі «ElvaX-Light» (далі – спектрометр ElvaX).

Об'єкти дослідження. Було проведено дослідження 42 зразків синіх сапфірів, відібрано для узагальнення 24 зразки – 19 природних сапфірів, країни

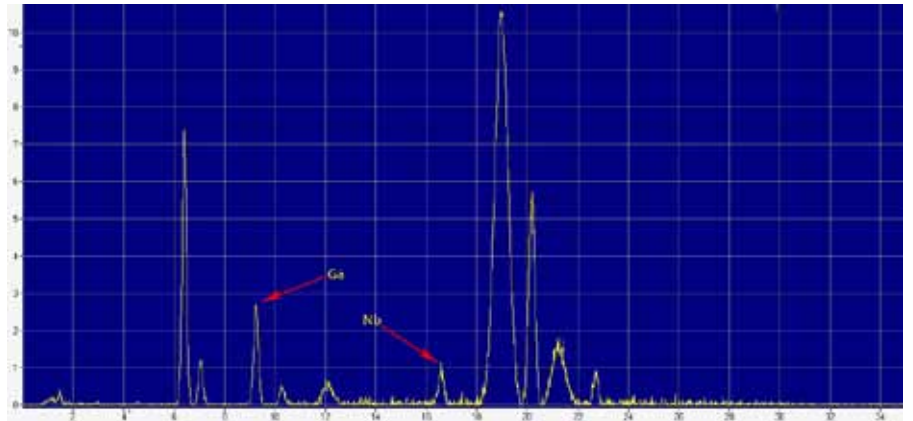


Рисунок 7. Елементи Ga та Nb у спектрі рентгенівського випромінювання природного сапфіру

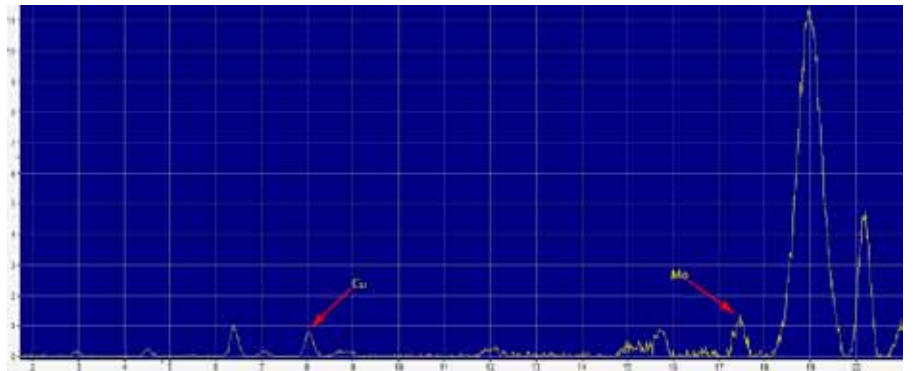


Рисунок 8. Елементи Mo, Cu у спектрі рентгенівського випромінювання синтетичного сапфіру, вирощеного методом Чохральського

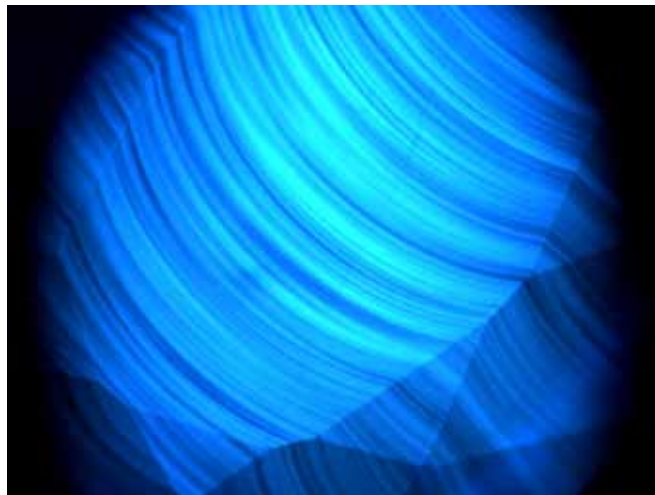


Рисунок 9. Структури росту в синтетичному сапфірі, вирощеного методом Вернейля

походження – Австралія (2 шт.), Шрі-Ланка (5 шт.), Таїланд (8 шт.), Зімбабве (1 шт.), не визначено країну походження – 3 шт., також 5 синтетичних (методи синтезу – Чохральського і Вернейля).

Маса зразків від 0,10 до 9,28 ст.

У результаті аналізу отриманих спектрів рентгенівського випромінювання виявлено такі закономірності:

1. Результати досліджень підтверджують наявність Ga в усіх природних зразках та його відсутність у синтетичних сапфірах. Менш діагностичними

ознаками природних сапфірів синіх можуть бути Nb, Zr, Ca (рис. 7). Поява мікродомішок цих елементів скоріш за все пов'язана з наявністю включень мінералів циркону, колумбіту в природних сапфірах синіх.

3. Синтетичний сапфір синій, вирощений за допомогою методу Чохральського, має домішки Mo, Cu. (рис. 8). Частина зразків, вирощених методом Вернейля, мають домішки V. Необхідно зазначити, що V відсутній у досліджених природних сапфірах, крім одного зразка зі Шрі-Ланки.

Спектри рентгенівського випромінювання досліджених зразків унесено в довідкову базу спектрів РФА коштовного каміння ДГЦУ.

У 2013 році в лабораторії ДГЦУ вперше було проведено дослідження природних та синтетичних сапфірів синіх за допомогою приладу «DiamondView™», що базується на вивченні флуоресценції та структур росту в цих мінералах під час опромінення УФ-хвилями (224 нм).

Мета роботи – визначення природи походження (природний/штучний) мінералів групи корунду та аналіз діагностичних можливостей приладу для виконання цього завдання.

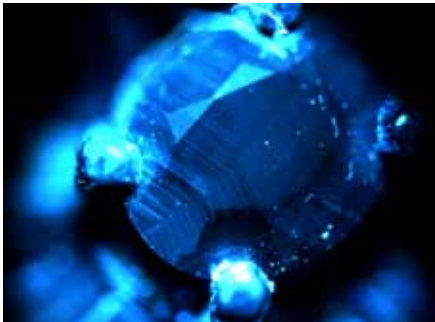


Рисунок 10. Структури росту в природному сапфірі

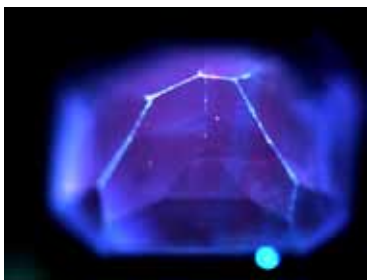


Рисунок 11. Структури росту і червона люмінесценція в природному синьому сапфірі

Об'єкти дослідження – 56 синтетичних і 15 природних зразків мінералів групи корунду. Результати досліджень узагальнені авторами в роботі [2], де наведено характеристику приладу, детально описано методику досліджень, охарактеризовано досліджувані зразки корундів та зроблено узагальнення.

Підсумовуючи проведену роботу, можна зробити такі висновки:

1. Зразки синтетичних синіх сапфірів майже завжди проявляють інтенсивну флуоресценцію в блакитно-білих або зеленуватих тонах. Структури росту або їх фрагменти простежувалися практично в усіх зразках синтетичних синіх сапфірів (рис. 9).

2. У зразках природного походження, незважаючи на велику потужність УФ-лампи приладу, флуоресценція майже відсутня. Структури росту в природних каменях у деяких випадках фіксувалися повністю, інколи спостерігалися фрагменти структур, іноді не фіксувалися взагалі (рис. 10). Проте необхідно зауважити, що в одному зразку синього сапфіру (країна походження невідома) виявлено одночасно інтенсивну флуоресценцію в блакитному та червоному тонах, що є рідкісним явищем для природного необлагородженого синього сапфіру [12]. Флуоресценція червоного кольору, на нашу думку, з'явилася у зв'язку з наявністю в камені досить суттєвої домішки Cr та лампи великої потужності в приладі «DiamondView™» (рис. 11).

Сукупність отриманих результатів свідчить, що спектроскопічні дослідження природних і синтетичних синіх сапфірів вдало доповнюються дослідженнями їх хімічного складу. Отже, можна впевнено говорити про велику перспективу комплексного застосування ІЧ-спектроскопії і РФА-аналізу для з'ясування походження (природне/штучне), а в окремих випадках і типу родовища коштовних каменів.

Потенційно не менш інформативними є і дослідження флуоресценції та структур росту природних і синтетичних корундів під час опромінення УФ-хвилями, що в комплексі з результатами інших фізичних і хімічних досліджень цих мінералів дозволить розширити можливості лабораторії ДГЦУ щодо визначення природи походження мінералів групи корунду.

Використана література

1. Киевленко Е.Я., Сенкевич Н.Н., Гаврилов А.П. Геология месторождений драгоценных камней. – М.: Недра, 1984. – 279 с.
2. Ємельянов І.О., Беліченко О.П. Дослідження синтетичних корундів за допомогою приладу «Diamondview™» – нові можливості в діагностиці синтетичного дорогоцінного каміння // Від мінералогії до геохімії, 2013. – с. 293-297. – <http://museumkiev.org/Geology/conf/fersman.pdf>.
3. Beran A., Rossman G. OH in naturally occurring corundum // European Journal of Mineralogy. – 2006. – 18 (4). – P. 441, за винятком 447.
4. Giuliani G., Ohnenstetter D., Fallick A., Groat L., Feneyrol J. Geographic origin of gems linked to their Geological History // InColor. – 2012. – No. 19 – P. 16 – 27.
5. Schmetzer K., Peretti A. Some diagnostic features of Russian hydrothermal synthetic rubies and sapphires // Gems and Gemology. – 1999. – V.35., N.1. – P. 17–28.
6. Schwarz D., Pardieu V. Rubies and sapphires from Winza, central Tanzania // Gems and Gemology. – 2008. – Vol. 44. – No. 4. – P. 322–347.
7. Smith C. Inside Sapphires // Rapaport Diamond Report. – 2010. - V. 33, No. 07. – P. 123–132.
8. Sutherland F. L., Hoskin P. W. O., Fanning C. M., Coenraads R. R. Models of corundum origin from alkali basaltic terrains: a reappraisal // Contr. Mineral. Petrology. – 1998. – 133. – P. 356–372.
9. Thomas V.G., Mashkovtsev R.I., Smirnov S.Z., Maltsev V.S. Tairus hydrothermal synthetic sapphires doped with nickel and chromium // Gems and Gemology. – 1997. – V. 33, No. 3. – P. 188–202.
10. Uher P., Giuliani G., Szakall S., Fallick A., Strunga V., Vaculovic T., Ozdin D., Greganova M. Sapphires related to alkali basalts from the Cerova Highlands, Western Carpathians (southern Slovakia): composition and origin // Geol. Carpath. – 2012. – 63, 1. – P. 71–82.