

549.646:544.17:535.37

Ю.Д. ГАЄВСЬКИЙ

О.П. БЕЛІЧЕНКО, кандидат геологічних наук

І.О. ЄМЕЛЬЯНОВ

ДГЦУ

# Інструментальна діагностика рідкісного багат шарового гідротермального синтетичного смарагда

Проведено комплексне геммологічне дослідження багат шарового синтетичного изумруда з використанням інфрачервоної спектроскопії, рентгенофлуоресцентного аналізу та з використанням облучення УФ-хвилями при потужності приладу «DiamondView™».

The complex gemological examination of the multilayer synthetic emerald was conducted using the infra red spectroscopy, X-ray analysis and upon the UV-waves irradiation with the «DiamondView™» instrument.

**Вступ.** Синтетичний смарагд був вперше отриманий у Франції в 1888 році флюсовим методом з розчину в розплаві. Виробництво смарагдів методом гідротермального синтезу на затравці з берилу було розпочато в 1960 році в Австрії фірмою І. Лехлейтнера під торговою назвою «синтетичний смарагд Лехлейтнера», або «Емеріта». Нарощування смарагду з товщиною шару до 0,5 мм, так званого синтетичного смарагду-сендвічу, відбувалося на плоских затравках з берилу, а на вже огранених каменях вирощували покритий синтетичний смарагд. З 1965 року отримують синтетичний смарагд Лінде з включеннями фенакіту, який з'явився на ринку під торговою назвою «синтетичний смарагд сімеральд». У західній Австралії з 1977 року почали продавати синтетичні смарагди Бірона, які вирощували у вигляді прозорих кристалів масою до 100 каратів, і саме там випустили в продаж синтетичні смарагди пулу. Їх одержували на затравці зі смарагдів, які добувають

на шахті Пул [7]. У США з 1981 року в Нью-Джерсі виробляють синтетичний смарагд *регенті*, або *квінтісса*. У Японії методом гідротермального синтезу одержують синтетичний смарагд АГЕЕ [6]. З 1983 року смарагд синтезують в Естонії під торговою назвою «Вазарі-смарагд». У Росії в 1970 році в Новосибірську (Сибірське відділення АН СРСР) був розроблений оригінальний гідротермальний метод вирощування смарагдів з метою створення оптично чистих кристалів для використання в лазерній військовій техніці. Цей синтез гідротермального смарагду, вдосконалений російськими вченими на початку 80-х років ХХ століття, і став основою виробництва гідротермальних синтетичних смарагдів відомого виробника синтетичного каміння російсько-тайської компанії «Таїрус», на сьогодні найбільшого у світі виробника гідротермальних смарагдів. Останнім досягненням компанії є виробництво «смарагдів колумбійського кольору» [9, 11]. На українському ювелірному ринку гідро-

термальний синтетичний смарагд представлений в основному ювелірними вставками та сировиною виробництва КНР.

У жовтні 2013 року на експертизу в ДГЦУ було надано ограновану ювелірну вставку зеленого кольору.

**Мета роботи:** комплексне геммологічне дослідження наданого зразка.

**Методи дослідження.** Вставку було досліджено традиційними геммологічними методами, а також методом інфрачервоної спектроскопії (далі – ІЧ-спектроскопія), рентгенофлуоресцентного аналізу (далі – РФА) із застосуванням опромінення УФ-хвилями за допомогою приладу «DiamondView™».

**Геммологічне дослідження.**

Узагальнені характеристики каменя:

- **Маса каменя:** 1,67 ст.
- **Колір:** блакитно-зелений (рис. 1).
- **Показник заломлення:** 1,571 – 1,578 (вимірювання проводилося з боку площадки).
- **Двозаломлення:** 0,007.

• **Люмінесценція під час освітлення УФ-лампю 4 Вт (254 і 365 нм):** відсутня.

• **Мікроскопія.** Під час вивчення каменя в імерсійному мікроскопі було виявлено, що він складається з чотирьох пластин різної товщини (рис. 2). Межі між цими пластинами добре видно через забруднення, яке накопичується під час процесу нарощування (рис. 3). У разі підключення полярископу в одній із частин цього смарагду стало добре видно так звані шевроноподібні структурні лінії (рис. 4). Цей малюнок є класичною ознакою методу гідротермального синтезу смарагдів. На жаль, не вдалося дослідити цей малюнок в інших складових частинах каменя. У зв'язку з цим можливо припустити, що щонайменше одна з центральних частин каменя є природною за генезисом. Також під час вивчення під мікроскопом були виявлені включення фенакіту (рис. 5) та в деяких частинах каменя присутні вуалеподібні двофазні включення.

Отже, наданий зразок виявився багатошаровим гідротермальним синтетичним смарагдом.

**Дослідження методом ІЧ-Фур'є спектроскопії.** Дослідження проводилося відповідно до «Методики діагностики дорогоцінного каміння методом ІЧ-Фур'є спектроскопії», затвердженої наказом ДГЦУ від 21.12.2012 № 149/12-1.

**Параметри експерименту.** Вимірювання проводилися за допомогою спектрометра моделі «Nicolet 6700» виробництва «ThermoFisher Scientific» за кімнатної температури. Було використано приставку «Collector II» в спектральному діапазоні 7000–400 см<sup>-1</sup>. Кількість сканувань у циклі вимірювання – 576 за роздільної здатності 4 см<sup>-1</sup>. Замірювання проводилися зі сторони павільйону каменя.



Рисунок 1. Синтетичний смарагд

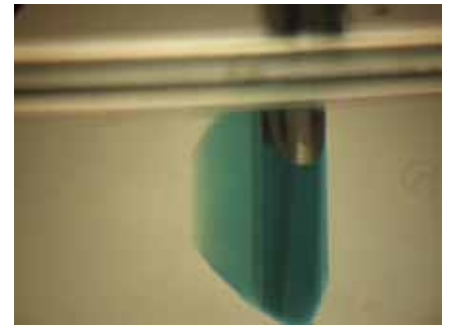


Рисунок 2. Багатошарова складова синтетичного смарагду

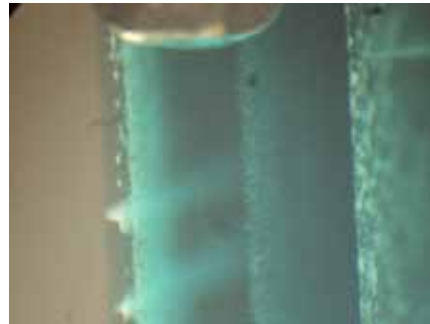


Рисунок 3. Забруднення на межі між пластинами у синтетичному смарагді

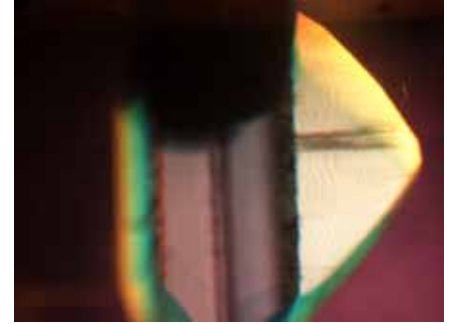


Рисунок 4. Шевроноподібні структурні лінії у синтетичному смарагді

У результаті аналізу отриманих ІЧ-спектрів виявлено такі закономірності:

- встановлено виразну серію піків в інтервалі 3013–2613 см<sup>-1</sup> (рис. 6), які, як відомо з літературних джерел [1], пов'язані з наявністю домішок сполуку елементу Сі в структурі мінералу і викликані особливостями гідротермального синтезу цих каменів. Ці піки можуть служити діагностичною ознакою для такого методу;

- в іншому інтервалі ІЧ-спектра 5100–5500 см<sup>-1</sup> зафіксовано пік 5273 см<sup>-1</sup> та симетрично розташовані



Рисунок 5. Мінеральне включення фенакіту в синтетичному смарагді

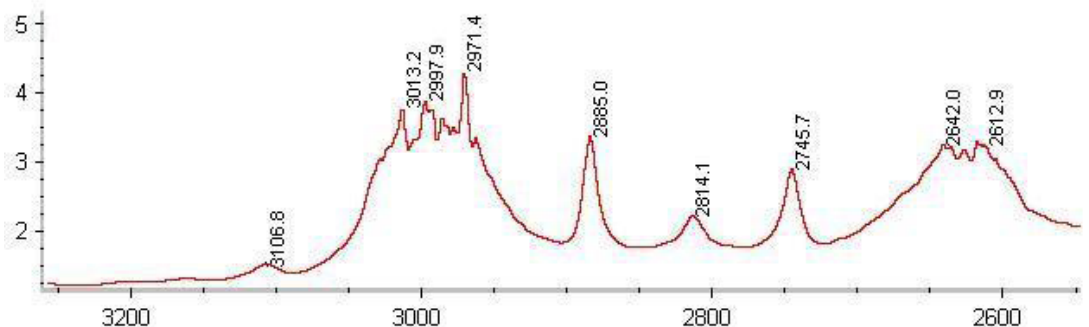


Рисунок 6. Інфрачервоний спектр сполуку Сі у синтетичному смарагді

піки 5454 і 5105  $\text{cm}^{-1}$ , які пов'язують з наявністю  $\text{H}_2\text{O}$  I типу та  $\text{H}_2\text{O}$  II типу відповідно [7].

**Дослідження методом РФА.** Вивчення зразка проводилося методом якісного РФА відповідно до «Методики діагностика дорогоцінного каміння та його замінників методом рентгенофлуоресцентного аналізу», затвердженої наказом ДГЦУ 25.01.2013 № 6/13-1, з використанням енергодисперсійного спектрометра «Elvax», інтервал досліджень від Na до U.

У результаті аналізу отриманих спектрів рентгенівського випромінювання виявлено, що у зразку присутні домішки Cr, V, Fe у співвідношенні  $\text{Cr} > \text{V} > \text{Fe}$ . Також знайдено Na у невеликій кількості, що досить незвично для синтетичного каменя.

Отримані результати були зіставлені з іншими дослідженнями гідротермальних синтетичних смарагдів [1, 5, 6, 7, 8, 9]:

Торгова марка гідротермального синтетичного смарагду	Співвідношення домішок Cr, V, Fe
Досліджуваний синтетичний смарагд	$\text{Cr} > \text{V} > \text{Fe}$
Biron hydrothermal synthetic emerald (Австралія) [7]	$\text{V} > \text{Cr}$
Chinese Hydrothermal Synthetic Emerald (Китай) [8]	$\text{Cr} > \text{V}^* = \text{Fe}^*$
Malossi Hydrothermal Synthetic Emerald (Італія) [1]	$\text{Cr} > \text{Fe}^* = \text{V}^*$
Tairus hydrothermally-grown synthetic emerald (Росія–Таїланд) [9]	$\text{V} > \text{Cr} > \text{Fe}$
AGEE hydrothermal synthetic emeralds (Японія) [6]	$\text{V} > \text{Cr} > \text{Fe}^*$
Lechleitner synthetic sandwich emerald (Австрія) [5]	$\text{Cr} > \text{Fe} > \text{V}^*$

\* Кількість V та Fe дуже невелика або елементи відсутні.

**Дослідження синтетичного смарагда за допомогою приладу «DiamondView™».** Метод базується на вивченні флюоресценції та структур росту під час опромінення УФ-хвилями (225 нм). Досліджений зразок синтетичного смарагду проявляє флюоресценцію різної інтенсивності в червоному або рожевому тонах (рис 7). Припускаємо, що інтенсивне світіння павільйону каменя в червоному кольорі присутнє завдяки досить великій домішці Cr при малій кількості домішки Fe у камені.

#### Висновки.

На експертизу в ДГЦУ було надано ограновану ювелірну вставку зеленого кольору, яка в результаті детального гемологічного дослідження виявилася рідкісним на українському ювелірному ринку багатошаровим гідротермальним синтетичним смарагдом.

Під час вивчення каменя в імерсійному мікроскопі встановлено, що камінь складений з 4 шарів, частина яких є гідротермальним синтетичним смарагдом, природа інших не визначена. Таку багатошаровість можна порівняти із синтетичними смарагдами, які вирощував у 60-х роках ХХ сторіччя І. Лехлейтнер [10]. Ці камені називалися «сендвіч-смарагдами» і склалися з декількох шарів природних та синтетичних смарагдів [3]. Зараз на ювелірному ринку подібні синтетичні смарагди зустрічаються дуже рідко через високу собівартість цього методу синтезу, що підкреслює важливість дослідження таких рідкісних каменів. Під час дослідження ІЧ-спектра зразка виявлена виразна серія піків домішки Сі в інтервалі 3013–2613  $\text{cm}^{-1}$ . Якісний РФА свідчить про присутність елементів домішок – Cr, V, Fe у співвідношенні  $\text{Cr} > \text{V} > \text{Fe}$ , що є незвичайною комбінацією домішок для гідротермальних смарагдів. Під час опромінення зразка короткохвильовим джерелом УФ-світла добре помітна неоднорідність інтенсивності випромінювання шарів, що складають досліджуваний об'єкт.



Рисунок 7. Флюоресценція в червоному або рожевому тонах у багатошаровому синтетичному смарагді

Використана література

1. Машковцев П.И. Автореферат диссертации на тему «Структура и электронное состояние собственных дефектов и примесей в кристаллах кварца, берилла и КТА по данным электронного парамагнитного резонанса и оптической спектроскопии». – Новосибирск. – 2009.
2. Adamo I., Pavese A., Prosperi L., Diella V., Merlini M., Gemmi M., David A. Characterization of the New Malossi Hydrothermal Synthetic Emerald // Gems & Gemology. – 2005. – Volume 41. – No. 4. – P. 328–338.
3. Gubelin E.J., Koivula J.I. Photoatlas of Inclusions in Gemstones, ABC Edition. – 1992. – 532 p.
4. Flanigen E.M., Breck D.V., Mumbach N.R., Taylor A.M. Characteristics of synthetic emeralds. – Am. Mineral. – 1967. – v. 52. – No. 5/6, – P. 744–773.
5. Hanni H.A. A contribution to the separability of natural and synthetic emeralds // J. Gemmology. – 1982. – v. 18. – No. 2. – P. 138–144.
6. Hanni H.A., Kiefert L. AGEE hydrothermal synthetic emeralds // JewellerySiam. - Oct/Nov. - 1994 (Issue). – P. 81–85.
7. Kane R.E., Liddicoat R.T.Jr. The Biron hydrothermal synthetic emerald. // Gems&Gemology. – 1985. – v. 21. – P. 156–170.
8. Schmetzer K., Kiefert L., Bernhardt H., Beili. Z., Characterization of Chinese Hydrothermal Synthetic Emerald // Gems & Gemology. – 1997. – Vol. 33. – No. 4. – P. 276–291.
9. Schmetzer K., Schwarz D., Bernhardt H.-J., Hager T. A new type of Tairus hydrothermally-grown synthetic emerald, coloured by vanadium and copper // Journal of Gemmology. – 2006. – Vol. 30. – No. 1/2. – P. 59–74.
10. <http://studiopjj.blogspot.ru>
11. <http://tairus.ru>