

УДК 549.08:550.4.07

О.Р. Бєлєвцев, кандидат геологічних наук, заступник директора<sup>1</sup>

E-mail: belevtsev@gems.org.ua

О.О. Андрєєв, кандидат геологічних наук, провідний науковий співробітник<sup>2</sup>

E-mail: geotech@ukr.net

О.В. Груцинська, кандидат геологічних наук, керівник сектору організації навчальних заходів<sup>1</sup>

E-mail: leng@gems.org.ua

О.Л. Бункевич, провідний інженер кафедри мінералогії, геохімії та петрографії<sup>3</sup>

E-mail: alexius@univ.kiev.ua

<sup>1</sup>Державний гемологічний центр України

вул. Дегтярівська, 38–44, м. Київ, 04119, Україна

<sup>2</sup>Національний науково-дослідний реставраційний центр України

вул. Терещенківська, 9-б, м. Київ, 01004, Україна

<sup>3</sup>ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка

ул. Васильківська, 90, м. Київ, 03022, Україна

## Дослідження природних сапфірів з колекції ДГЦУ методом кількісного рентгенофлуоресцентного аналізу

(Рекомендовано доктором геологічних наук Сьомкою В.О.)

У статті наведені результати застосування розробленої кількісної методики визначення елементів-домішок у складі природних сапфірів методом рентгенофлуоресцентного аналізу. За результатами визначення вмісту елементів-домішок у складі сапфірів з колекції ДГЦУ отримано інформацію про їх генезис.

Ключові слова: рентгенофлуоресцентний аналіз, елементи-домішки, методика, вимірювання, дорогоцінне каміння, сапфіри.

Дослідження домішкового складу сапфірів з колекції ДГЦУ є продовженням роботи з впровадження розробленої «Методики визначення вмісту елементів-домішок у складі видів дорогоцінного та напівдорогоцінного каміння методом кількісного рентгенофлуоресцентного аналізу», розпочатої з дослідження рубінів [1].

Діагностика сапфірів передбачає проведення комплексного фізико-хімічного дослідження, до якого входить якісний (некількісний) аналіз домішкового складу [2] з метою з'ясування походження каміння (природне або синтетичне). Так само визначення кількісного вмісту домішкових елементів у сапфірах може бути інформативним для з'ясування генезису і регіону (країни) видобутку. Головною вимогою для цього є точний аналіз вмісту елементів з можливістю контролювання метрологічних характеристик методики та результатів вимірювання.

Розроблена методика кількісного визначення вмісту елементів Ti, V, Cr, Fe, Ga у складі корундів методом рентгенофлуоресцентного аналізу для виконання вимірювань на енергодисперсійному спектрометрі СЕР-01 [3] реалізує спосіб емпіричного калібрування, який базується на побудові градуальної залежності «інтенсивність – концентрація» для кожного із зазначених елементів на основі вимірювання комплексу стандартних зразків з відомим вмістом елементів-домішок (визначених зважуванням на точних вагах). Під час аналізу зразків каміння виконується перерахунок виміряної інтенсивності елемента (площі піку в рентгеновському спектрі) у масову частку елемента, використовуючи побудовані градувальні залежності. Було проаналізовано такі зразки сапфірів з колекції ДГЦУ: Кс-7, Кс-8, Кс-9, Кс-12, Кс-14, Кс-23, Ук-27, Ук-59, Ук-172.

Важливими метрологічними характеристиками під час кількісного вимірювання вмісту елементів-домішок є: нижня межа виявлення/визначення елемента, селективність (накладання піків у рентгеновському спектрі), непевність (похибка) результату вимірювання.

Мінімізація впливу селективності через накладання піків дифракції (від кристалічної структури) з піками характеристичного випромінювання елементів-домішок здійснюється шляхом проведення серії вимірювань зразка сапфіру в різних положеннях (відносно робочого вікна спектрометра) з подальшою обробкою тільки тих рентгеновських спектрів, у яких відсутні накладання (рис. 1).

Результати визначення вмісту Ti, V, Fe, Cr, Ga у сапфірах з колекції ДГЦУ, усереднених за декількома вимірами, наведені в таблиці 1. Отримані дані ранжувалися відповідно до характеристик похибки та нижньої межі визначення: значення, вищі межі визначення

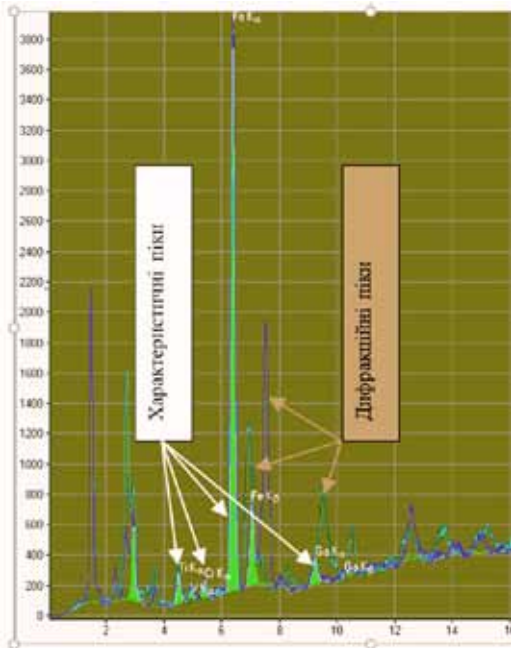


Рисунок 1. Накладання дифракційних і характеристичних піків. Рентгенівські спектри зразка сапфіру (Ук-59) у двох різних положеннях під час вимірювання

(виділені жирним шрифтом), мають відносну похибку 30 %, у значень, нижчих межі визначення (виділені курсивом), – похибка може багатократно збільшуватися. Значення, наведені зі знаком «<», є нижчими за межу виявлення.

Таким чином, сапфіри з колекції ДГЦУ характеризуються високим вмістом титану, високим та середнім вмістом заліза, галію та низьким вмістом хрому, ванадію. Генетична інтерпретація

Таблиця 1. Результати визначення вмісту Ti, V, Fe, Cr, Ga (вагові %)

Номер зразка	Ti	V	Ga	Fe	Cr
Кс-7	0,05	0,002	0,027	0,49	<0,005
Кс-8	0,06	<0,002	0,022	0,58	0,005
Кс-9	0,06	0,01	0,027	0,42	0,005
Кс-12	0,05	0,003	0,022	0,77	0,005
Кс-14	0,06	<0,002	0,027	1,06	<0,005
Ук-172	0,06	<0,002	0,014	0,42	<0,005
Кс-23	0,11	0,005	0,035	0,15	<0,005
Ук-27	0,08	0,01	0,005	0,16	<0,005
Ук-59	0,10	0,01	0,013	0,35	0,012

результатів визначення домішкового складу здійснюється шляхом прямого порівняння отриманих значень з опублікованими відомостями досліджень сапфірів з відомих родовищ або використання більш узагальнюючого підходу – дискримінаційних діаграм, які розроблялись на статистично обґрунтованих закономірностях розподілення домішкових елементів у складі сапфірів з різним генезисом та районами видобутку.

Відсутність відомостей вмісту домішкового магнію звужує можливість для застосування такого підходу. Однак викладені результати на діаграмі Fe-Cr-Ga (рис. 2а) [4] та діаграмі  $Cr_2O_3/Ga_2O_3 - Fe_2O_3/TiO_2$  (рис. 2б) [5]

класифікує генезис досліджених сапфірів як магматичний («базальтовий»). Причому за розподілом домішок на діаграмі  $Cr_2O_3/Ga_2O_3 - Fe_2O_3/TiO_2$  більшість досліджених сапфірів з колекції ДГЦУ збігаються з групою, яка об'єднує східно-австралійські (родовище Barrington) та камбоджійські (родовище Pailin)

«базальтові» сапфіри, відрізняючи їх від «метаморфічних» сапфірів (родовище Barrington) Австралії. До того ж зразки Кс-23, Ук-27, Ук-59, які мають сірий та фіолетовий відтінки, демонструють дещо інший розподіл елементів-домішок.

Отримані результати дослідження домішкових елементів у складі сапфірів з колекції ДГЦУ характеризують розроблену «Методику визначення вмісту елементів-домішок у складі видів дорогоцінного та напівдорогоцінного каміння методом кількісного рентгенофлуоресцентного аналізу» як достатньо прецизійну для класифікаційних побудов з метою з'ясування походження природних корундів.

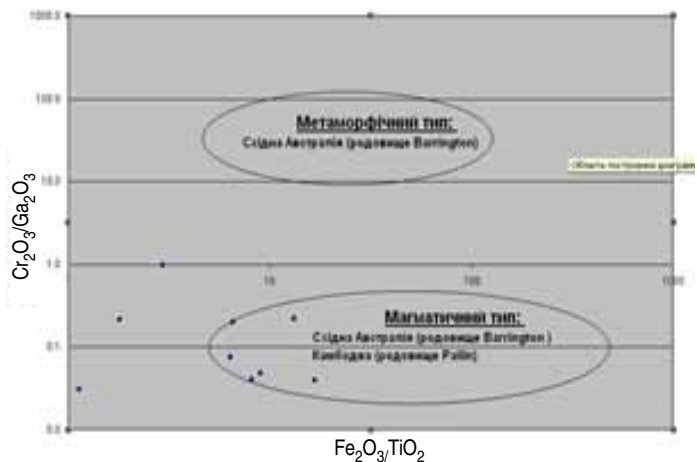
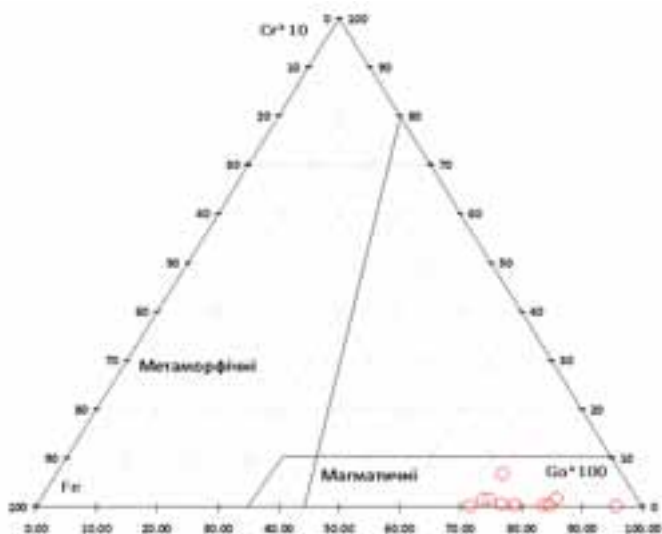


Рисунок 2. Вміст елементів-домішок у складі сапфірів з колекції ДГЦУ на: а) трикутній діаграмі ( $Cr^*10-Fe-Ga^*100$ ) [4]; б) діаграмі  $Cr_2O_3/Ga_2O_3 - Fe_2O_3/TiO_2$  [5]

## Використані джерела

1. Белевцев О.Р., Ємельянов І.О., Грущинська О.В., Андреев О.О., Ковтун О.В. Дослідження домішкового складу рубінів з колекції ДГЦУ методом кількісного рентгенофлуоресцентного аналізу. *Коштовне та декоративне каміння*. 2019. № 4 (98). С. 15-18.
2. Беліченко О.П., Гаєвський Ю.Д., Деревська К.І., Ємельянов І.О., Ладжун Ю.І., Фуголь Л.Д. Фізико-хімічні дослідження синіх сапфірів. *Коштовне та декоративне каміння*. 2013. № 4 (74). С. 4-9.
3. Белевцев О.Р., Ємельянов І.О., Грущинська О.В., Андреев О.О., Ковтун О.В. Методичні аспекти прецизійного визначення вмісту елементів-домішок у складі дорогоцінного та напівдорогоцінного каміння методом РФА. *Сучасні технології та особливості видобутку, обробки і використання природного каміння*: зб. матеріалів міжнар. наук.-практ. конф. (м. Київ, 07-08 листоп. 2019 р.). Київ, 2019. С. 10-12.
4. Peucat J., Ruffault P., Fritsch E., Bouhnik-Le Coz M., Simonet C. Ga/Mg ratios as a new geochemical tool differentiate magmatic from metamorphic blue sapphires. *Lithos*. 2007. Vol. 98. P. 261-274.
5. Sutherland F.L.; Schwarz D; Jobbins E.A; Coenraads, R.R; Webb G. Distinctive gem corundum suites from discrete basalt fields: a comparative study of Barrington, Australia, and West Pailin, Cambodia. *Journal of Gemmology*. 1998. Vol. 26 (2). P. 65-85.

## References

1. Belevtsev O., Iemelianov I., Gruchshynska O., Andreiev O., Kovtun O. Research of the impurity composition of rubies from the SGCU collection by quantitative X-ray fluorescence analysis. *Precious and decorative stones*. 2019. № 4 (98). P. 15-18.
2. Belichenko O., Gayevsky Yu., Derevska K., Iemelianov I., Ladjun Yu., Fugol L. Physical and chemical research of blue sapphires. *Precious and decorative stones*. 2013. № 4 (74). P. 4-9.
3. Belevtsev O., Gruchshynska O., Iemelianov I., Andreiev O., Kovtun O. Precision XRF analysis of indicator trace-elements in gemstones: methodical aspects. *Modern technologies and features of quarrying, processing and use of natural stone: materials of the Internat. scient.-pract. conf.* (Kyiv, 07-08 Novem. 2019). Kyiv, 2019. P. 10-12.
4. Peucat J., Ruffault P., Fritsch E., Bouhnik-Le Coz M., Simonet C. Ga/Mg ratios as a new geochemical tool differentiate magmatic from metamorphic blue sapphires. *Lithos*. 2007. Vol. 98. P. 261-274.
5. Sutherland F.L.; Schwarz D; Jobbins E.A; Coenraads, R.R; Webb G. Distinctive gem corundum suites from discrete basalt fields: a comparative study of Barrington, Australia, and West Pailin, Cambodia. *Journal of Gemmology*. 1998. Vol. 26 (2). P. 65-85.

УДК 549.08:550.4.07

А.Р. Белевцев, кандидат геологических наук, заместитель директора<sup>1</sup>  
E-mail: belevtsev@gems.org.ua

А.А. Андреев, кандидат геологических наук, ведущий научный сотрудник<sup>2</sup>  
E-mail: geotech@ukr.net

Е.В. Грущинская, кандидат геологических наук, руководитель сектора организации учебных мероприятий<sup>1</sup>  
E-mail: leng@gems.org.ua

О.Л. Бункевич, ведущий инженер кафедры минералогии, геохимии и петрографии<sup>3</sup>  
E-mail: alexius@univ.kiev.ua

<sup>1</sup>Государственный геммологический центр Украины  
ул. Дегтяревская, 38-44, г. Киев, 04119, Украина

<sup>2</sup>Национальный научно-исследовательский реставрационный центр Украины, ул. Терещенковская, 9-б, г. Киев, 01004, Украина

<sup>3</sup>УНИ «Институт геологии» КНУ им. Т. Шевченка  
ул. Васильковская, 90, г. Киев, 03022, Украина

Изучение природных сапфиров из коллекции ГГЦУ методом количественного рентгенофлуоресцентного анализа

В статье приведены результаты применения разработанной количественной методики определения элементов-примесей в составе природных сапфиров методом рентгенофлуоресцентного анализа. По результатам определения содержания элементов-примесей в составе сапфиров из коллекции ГГЦУ получена информация об их генезисе.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, элементы-примеси, методика, измерения, драгоценные камни, сапфиры.

UDC 549.08:550.4.07

O. Belevtsev., Ph.D (Geol.), Deputy Director<sup>1</sup>  
E-mail: belevtsev@gems.org.ua

O. Andreiev, Ph.D (Geol.), Leading researcher of Physical-chemical Research Department<sup>2</sup>  
E-mail: geotech@ukr.net

O. Gruchshynska, Ph.D (Geol.), Head of the training department<sup>1</sup>  
E-mail: leng@gems.org.ua

O. Bunkevich, Leading geological engineer, Mineralogy, Geochemistry and Petrography department<sup>3</sup>  
E-mail: alexius@univ.kiev.ua

<sup>1</sup>State Gemmological Centre of Ukraine  
38-44 Deghtyarivska Str., Kyiv, 04119, Ukraine

<sup>2</sup>National research-and-development restoration center of Ukraine  
9-b Tereschenkivska Str., Kyiv, 01004, Ukraine

<sup>3</sup>Institute of Geology, Taras Shevchenko National University of Kyiv  
90 Vasylykivska str., Kyiv, 03022, Ukraine

The natural sapphires research from the SGCU collection by quantitative Xray fluorescence analysis

The application results of the developed quantitative method for traceelements composition determining of sapphires by XRF analysis are presented in the article. According to the results of the trace elements content in the composition of sapphires from the SGCU collection, the information about their genesis was obtained.

Key words: XRF, trace-elements, methods, measurement, gemstones, sapphires.