

УДК 549.08

Ю.Д. ГАСВСЬКИЙ

О.В. ГРУЩИНСЬКА

О.П. БЕЛІЧЕНКО,

кандидат геологічних наук

ДГЦУ



ІНСТРУМЕНТАЛЬНА ДІАГНОСТИКА природних і синтетичних рубінів

В работе обосновывается возможность использования инфракрасной спектроскопии в комплексе с рентгенофлуоресцентным анализом для определения генезиса рубинов.

There is a possibility of using the infrared spectroscopy combined with X-ray fluorescence analyses for determination genesis rubys in this work.

Мета роботи: виявлення та перевірка критеріїв для визначення генезису рубінів за допомогою інфрачервоної спектроскопії (далі – ІЧ-спектроскопія) та рентгенофлуоресцентного аналізу (далі – РФА).

Вступ. Рубін (від лат. rubeus – червоний) належить до групи корунду (Al_2O_3), має яскравий червоний колір, зумовлений домішкою іонів Cr^{3+} (до 2 %). Відповідно до Закону України від 27 квітня 2007 року № 995-V “Про державне регулювання видобутку, виробництва і використання дорогоцінних металів і дорогоцінного каміння та контроль за опе-

раціями з ними”, рубін віднесено до дорогоцінного каміння першого порядку. Найбільш крупні родовища рубінів знаходяться в Бірмі, Таїланді, Кенії, Камбоджі, Індії, Танзанії, Мадагаскарі.

Серед синтетичних аналогів дорогоцінного каміння саме рубін став першим синтетичним кристалом, який почали штучно вирощувати в промислових

масштабах і широко використовувати з технічною метою і в ювелірній справі замість природних каменів. Першим у промислових масштабах рубін почав синтезувати французький учений Огюст Вернейль, який у 1902 році створив оригінальну апаратуру (спеціальну піч з киснево-водневим пальником) і підготував методику, що дозволяла за 2-3 годи-

ни вирощувати кристали рубіну масою 20-30 каратів [1].

Загалом мікроскопічні кристали рубіну вперше були отримані в 1837 р. Марком Гуденом. У 80-х роках XIX століття на ринку коштовного каміння з'явилися так звані "реконструйовані" рубіни, що були сплавленими уламками природних кристалів. Маса таких каменів досягала 10 каратів. У 1892 р. О. Вернейль отримав перші результати щодо синтезу кристалів корунду з чистого оксиду алюмінію. Остаточні дослідження були завершені ним у 1902 р. Простота і надійність методу Вернейля привела до організації промислового виробництва цих кристалів спочатку у Франції, а пізніше практично в усіх високорозвинених країнах світу.

Сьогодні для синтезу рубіну використовують також інші методи, як:

- метод Чохральського;
- метод зонної плавки;
- метод синтезу з розчину в розплаві (флюсовий метод);
- метод синтезу з газової фази;
- гідротермальний метод.

Така різноманітність методів вирощування рубіну дозволяє отримувати кристали, які значно відрізняються один від одного, а також від природних каменів як за структурно-морфологічними особливостями, так і за деякими фізичними властивостями.

Експеримент. Для дослідження було обрано огранені вставки природних рубінів та їх синтетичних аналогів з колекції ДГЦУ загальною кількістю шістдесят взірців.

Гемологічне дослідження.

Узагальнені характеристики:

- **Колір.** Колір рубінів блідо-червоний, фіолетово-червоний, червоний (рис. 1, 2).
- **Показник заломлення.** Показник заломлення знаходився в діапазоні 1,76-1,77.
- **Густина.** Густина зразків – 3,95-4,05 г/см³.
- **Люмінесценція.** Від червоної до інтенсивно червоної.
- **Мікроскоп.** Під мікроскопом в природних рубінах часто зустрічаються включення рутилу, беміту. У синтетичних рубінах, вирощених флюсовим методом, присутні включення часток флюсу. У синтетичних рубінах, вирощених за допомогою



Рисунок 1. Ювелірні вставки синтетичних рубінів (метод Вернейля)



Рисунок 2. Ювелірні вставки природних рубінів

метода Вернейля, – заокруглені газові пухирці.

- **Маса зразків.** Зразки масою від 0,06 до 3,81 ст.

Параметри експерименту. Для дослідження природних і синтетичних рубінів користувалися методом ІЧ-спектроскопії та методом рентгенофлуоресцентного аналізу. Для дослідження рубінів застосовували ІЧ-Фур'є спектрометр "Thermo Nicolet 6700". Вимірювання виконували на приставці "Collector II" за кімнатної температури в спектральному діапазоні 7000-400 см⁻¹. Для отримання найкращих результатів шляхом експерименту було обрано найбільш оптимальну кількість сканувань у циклі вимірювання – 128-384 за роздільної здатності 4 см⁻¹.

У процесі роботи було отримано якісні спектри досліджуваних рубінів, які роз-

поділено на три групи: природні рубіни, синтетичні рубіни, вирощені флюсовим методом, і синтетичні рубіни, вирощені методом Вернейля.

У процесі досліджень рубінів за допомогою ІЧ-спектроскопії виявлено такі закономірності:

Під час дослідження природних рубінів було виявлено одиничні піки 3309 см⁻¹ і 3323 см⁻¹ (рис. 4), які, за літературними джерелами [3], пов'язані з наявністю домішки групи ОН⁻ в структурі мінералу та викликані термічним облагородженням цих каменів. Як відомо з літератури [5], в термічно необроблених каменях кількість піків у цьому інтервалі (2400-3600 см⁻¹) є значно більшою.

Також у синтетичних рубінах, вирощених методом Вернейля, було виявлено характерні серії піків: 3419, 3278, 3263 см⁻¹; 3278, 3232, 3184, 3164 см⁻¹,

3309, 3232, 3184 cm^{-1} (рис. 3). Деякі дослідники [2] пов'язують наявність цих серій піків з присутністю групи OH^- , яка з'являється в таких каменях під час процесу синтезу. На жаль, у спектрах рубінів, вирощених методом флюсу, в цьому діапазоні не було виявлено жодних діагностичних ознак, що в свою чергу корелюється з результатами попередніх дослідників [4].

Дослідження рубінів методом РФА проводили за допомогою енергодисперсійного спектрометра "Elvax" з діапазоном досліджень від Na до U. Дослідження виконували методом якісного аналізу.

У процесі досліджень виявлено такі закономірності: звичайними домішками для природних і синтетичних рубінів є Cr, Fe, Cu, Zn. У природних рубінах було виявлено елементи-домішки Ti, Ga, V, які не притаманні для обох вивчених типів синтетичних рубінів (рис. 5). Ці дані добре корелюються з іншими дослідженнями [4, 6].

У свою чергу, для синтетичних рубінів, вирощених методом флюсу, притаманні елементи-домішки Mo, W, Pt, Bi, Ir, Pb (рис. 5). Наявність тих або інших елементів-домішок залежить від методики синтезу окремих виробників. У рубінах, вирощених методом Вернейля, набір елементів-домішок є достатньо невеликим (Cr, Fe, Cu, Zn).

Висновки. Таким чином, під час комплексного дослідження рубінів за допомогою методів ІЧ-спектроскопії та РФА було виявлено:

Для природних рубінів:

- наявність одиничних ІЧ-піків 3309 cm^{-1} і 3323 cm^{-1} , які відповідають групі OH^- ;
- наявність елементів-домішок Ti, Ga, V (РФА).

Для синтетичних рубінів, вирощених методом Вернейля:

- наявність серії ІЧ-піків: 3419, 3278, 3263 cm^{-1} ; 3278, 3232, 3184, 3164 cm^{-1} ; 3309, 3232, 3184 cm^{-1} , що також пов'язано з групою OH^- ;

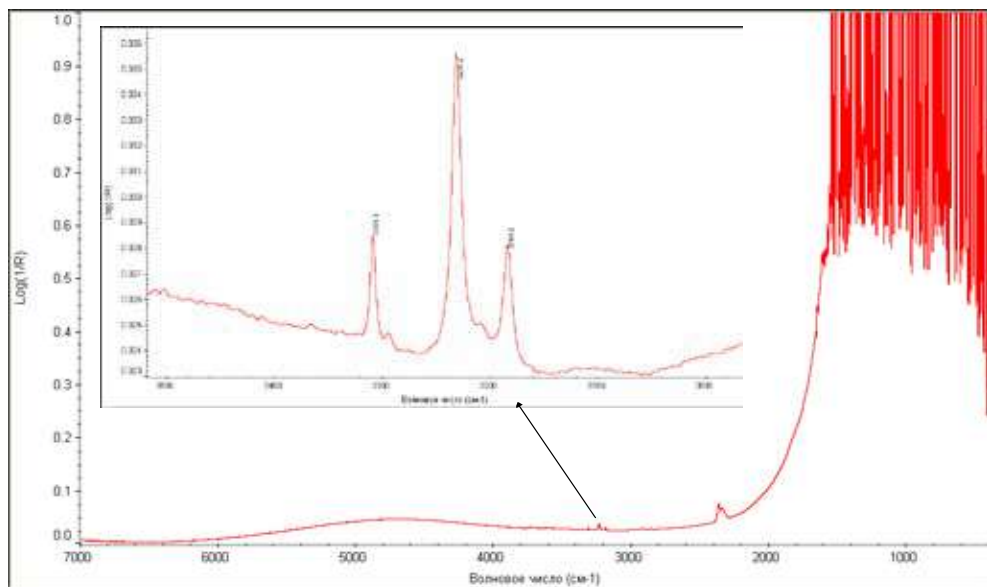


Рисунок 3. Інфрачервоний спектр синтетичного рубіну (метод Вернейля)

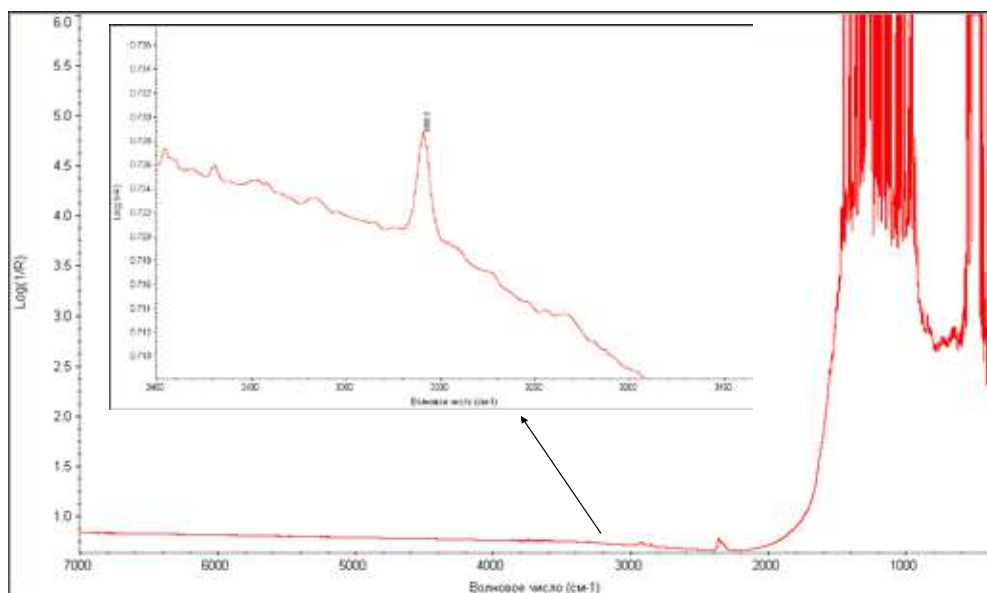


Рисунок 4. Інфрачервоний спектр природного рубіну

- діагностичні ознаки за допомогою методу РФА не виявлені.

Для синтетичних рубінів, вирощених флюсовим методом:

- у процесі досліджень не було виявлено жодних діагностичних ознак за допомогою ІЧ-спектроскопії;
- натомість характерною ознакою для синтетичних рубінів, вирощених методом флюсу, є наявність елементів-домішок Mo, W, Pt, Bi, Ir, Pb (РФА).

Треба зазначити, що після використання гемологічного пінцета на поверхні

рундишта залишаються часточки металу (Ti), що дає спотворення результатів. Це необхідно враховувати під час аналізу.

Отже, застосування методів ІЧ-спектроскопії та РФА в комплексі з гемологічними методами діагностики дорогоцінного каміння дає можливість точної діагностики природних і синтетичних рубінів, особливо це стосується необроблених каменів, каменів невеликих розмірів та каменів, закріплених у ювелірних виробках.

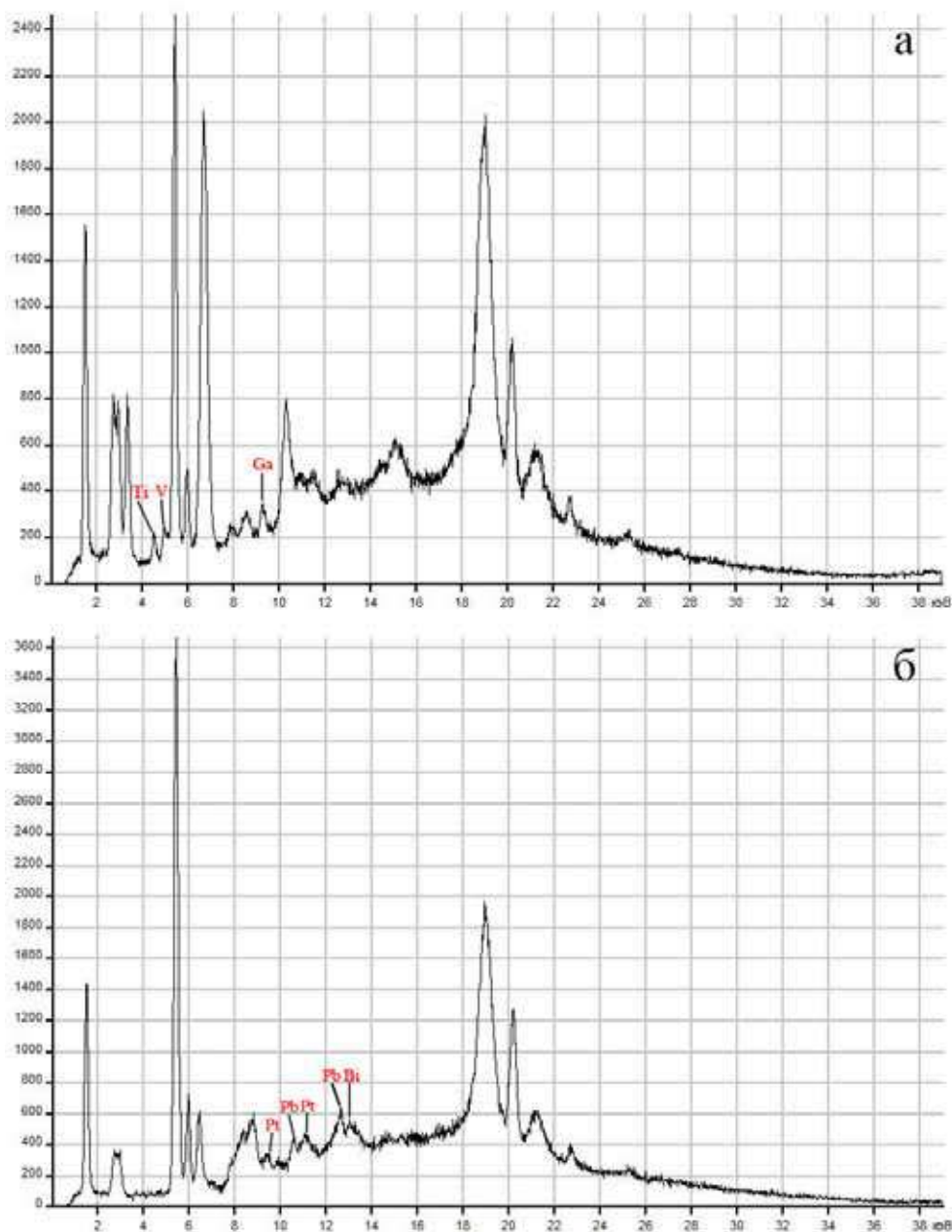


Рисунок 5. Спектри РФА природного рубіну (а) і синтетичного (б), вирощеного методом флюсу

Використана література:

1. Андерсон Б. Определение драгоценных камней. / Пер. с англ. – М.: Мир камня, 1996. – 456 с.: ил.
2. Волюнец Ф.К., Воробьев В.Г., Сидорова Е.А. Инфракрасные спектры кристаллов корунда // Журнал прикладной спектроскопии. – 1969. – Т. 10. – № 6. – С. 981-984.
3. Christopher P. Smith. Infrared spectra of Gem Corundum // Gems & Gemology. – Fall 2006. – 92 p.
4. Muhlmeister, S., E. Fritsch, J.E. Shigley, B. Devouard, and B.M. Laurs. Separating Natural and Synthetic Rubies on the Basis of Trace-Element Chemistry // Gems & Gemology. – Vol. 34. – No. 2. – Summer 1998. – P. 80-101.
5. Peretti A. New Important Gem Discovery in Tanzania: The Tanzanian. Winza - (Dodoma) Rubies, Contributions to Gemmology. – No. 7. – April 2008.
6. <http://www.git.or.th>, Rubies from A New Deposit in Tanzania, 05.06.2008.