

УДК 549.08

О.В. ГРУЩИНСЬКА, кандидат геологічних наук

О.Р. БЄЛЄВЦЕВ, кандидат геологічних наук

І.О. СМЕЛЬЯНОВ

ДГЦУ

Сучасна діагностика природних смарагдів із застосуванням складного гемологічного обладнання

В статье обосновывается возможность установления признаков облагораживания в природных изумрудах при использовании сложного геммологического оборудования.

Possibility of treatment marks identification in natural emeralds with the use of complex equipment is discussed in the article

Встановлення ознак облагородження та виявлення заповнювачів у природних смарагдах має велике значення для українського ринку дорогоцінного каміння і світової торгівлі загалом. Через непривабливі колір і чистоту більшості природних смарагдів виникає потреба їх штучно облагороджувати, що в свою чергу впливає на ринкову вартість вже облагороджених смарагдів. Основна маса видобутих смарагдів характеризуються, як правило, сильною тріщинуватістю (особливості генезису) та непривабливим кольором. Для покращення прозорості та кольору продавці можуть вдаватися до різноманітних методів, найбільш розповсюдженим і дешевим способом покращення зовнішнього вигляду смарагдів є метод заповнення тріщин/порожнин.

Заповнення (заліковування) тріщин/порожнин – просочення, заповнення тріщин чи інших порожнин, що вихо-

дять на поверхню каменя, безбарвною речовиною (олією, воском, смолою, полімером, склом тощо) для покращення зовнішнього вигляду та міцності каменя.

Способів заповнення тріщин і порожнин у камені існує безліч, але все різноманіття можна звести до кількох стандартних прийомів – попереднє очищення тріщин різними методами; нагрівання у просочувальній речовині під тиском, під час якого газу розширюючись виходять, а їх місце за умови охолодження заповнює просочувальна речовина.

Дешевий і найпоширеніший спосіб заліковування тріщин – просочення олією. Олія просочує камінь до середини через тріщини, які сягають його поверхні, і візуально покращує чистоту і забарвлення каменя. На жаль, результати такої обробки не дуже стійкі, камені вимагають спеціального догляду і часто повторного промаслення.

Найпопулярнішими заповнювачами, які використовують для поліпшення зовнішнього вигляду смарагдів, є речовини природного або штучного походження: сандалова олія (sandalwood oil), кедрова олія (cedarwood oil), олія гвоздики, олія кориці (Cinnamon oil), зелена олія Joban, касторова олія (Rizinus oil), парафін, оптикон (opticon), гематрат (gematrat), ExCel, пальмова смола (Palm Resin), епоксидна смола, пермасейф (Permasafe), алкідні смоли тощо. Усі наведені матеріали мають коефіцієнт заломлення, близький до коефіцієнта заломлення смарагду, і тому в камені, обробленому такими матеріалами, зникають видимі дефекти, тріщини, а сам камінь набуває кращого вигляду. Критерієм для діагностики заповнювачів можуть слугувати тріщини, заповнені непрозорою речовиною білого або жовтого кольору та наявність так званого флеш-ефекту (явища інтерференції світла).

Також для обробки смарагдів використовують кольорову зелену олію в поєднанні з епоксидними смолами. Таким способом облагородження можливо перетворювати безбарвні, заповнені включеннями берили та аквамарини у зелені смарагди. Недолік цього методу облагородження – облагороджені зразки не можна піддавати чищенню ультразвуком.

Для дослідження смарагдів на предмет їх облагородження була відібрана колекція зразків, яка включала зразки природних необлагороджених смарагдів (реперні зразки) та зразки облагороджених смарагдів у кількості 40 штук.

Узагальнені характеристики смарагдів:

- Колір: зелений, світло-зелений, блакитно-зелений, темно-зелений (рис. 1).
- Форма зразків: октагон, груша, круг, овал, маркіз.

- Показник заломлення: 1,56–1,59.
- Густина: 2,70–2,76 г/см³.
- Люмінесценція. Для деяких зразків досліджуваних смарагдів характерна біла люмінесценція під час опромінення УФ-лампою з довжиною хвилі 365 нм. Люмінесценція локалізується по периметру тріщин, які заповнені чужорідною речовиною. Під час опромінення досліджуваних смарагдів УФ-хвилями з довжиною 225 нм за допомогою приладу DiamondView™ в деяких зразках спостерігалась яскрава червона люмінесценція, що свідчить про високі концентрації іонів хрому (рис. 2). У випадку опромінення зразків УФ-хвилями з довжиною 225 нм тріщини, які були заповнені чужорідними речовинами, також світилися білим кольором (рис. 2).
- Мікроскоп. Під час дослідження смарагдів на мікроскопі виявлено численні тріщини та мінеральні включення

(рудні мінерали), в деяких зразках – чужорідні заповнювачі жовтуватого кольору, які локалізуються по периметру тріщин (рис. 1).

- Маса зразків: від 0,1 ст до 0,88 ст.
- Розміри зразків: від 2,1х2,2 мм до 4,8х9,9 мм.

Дослідження смарагдів на предмет їх облагородження проводилось за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометра «Thermo Nicolet 6700» зі спектральним діапазоном 9600–375 см⁻¹ та максимальною спектральною роздільною здатністю 0,125 см⁻¹. Під час аналізу смарагдів використовувалася приставка, спеціально призначена для отримання якісних спектрів з ограненого каміння – приставка дифузійного відбиття «Collector II».

Вимірювання огранованих смарагдів проводилося за кімнатної температури. Для отримання найкращих результатів

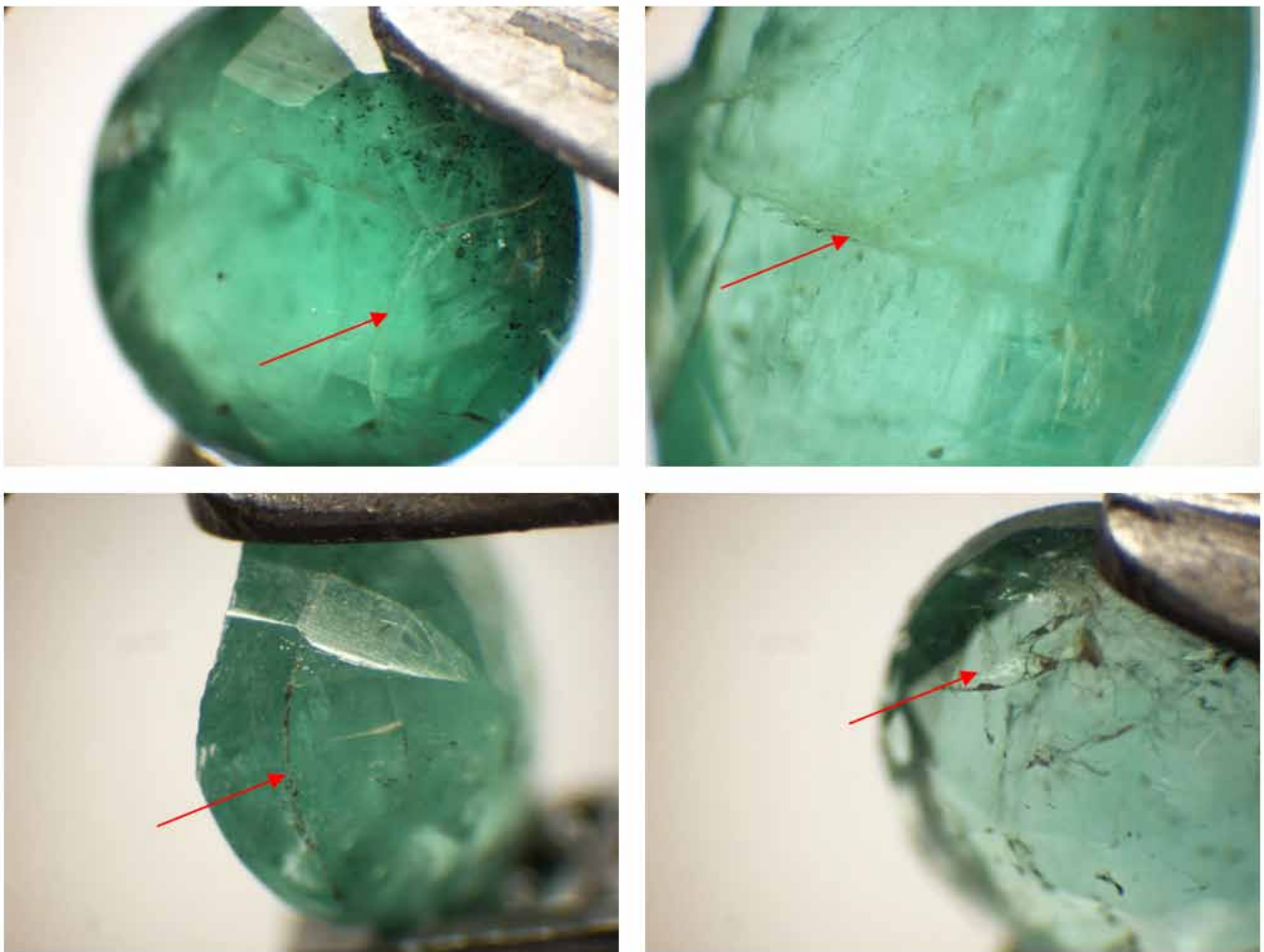


Рисунок 1. Тріщини в смарагдах, які заповнені чужорідними речовинами



Рисунок 2. Люмінесценція смарагдів. Зображення отримано за допомогою приладу «DiamondView™». Зліва – зразки смарагдів у видимому світлі, праворуч – зразки в УФ-світлі. Речовини-заповнювачі під час УФ-випромінювання люмінесціюють білим кольором, також добре проявлена червона люмінесценція самих смарагдів

для огранованих смарагдів шляхом експерименту за допомогою програмного забезпечення OMNIC було підібрано такі технічні параметри:

1. Діапазон вимірювань – 7000–400 см^{-1} .
2. Роздільна здатність – 4 см^{-1} .
3. Формат – $\log(1/R)$.
4. Число сканувань – 124–200.
5. Підсилення сигналу – автоматичне.
6. Швидкість дзеркала – 0,6329 мм/сек.
7. Діафрагма – 78.
8. Вимірювання спектра порівняння.

У процесі роботи було отримано якісні спектри досліджуваних зразків. Серед досліджених зразків виявлено смарагди без слідів облагородження (реперні) та смарагди зі слідами облагородження. Найінформативнішим спектральним діапазоном для дослідження смарагдів на предмет виявлення в них слідів облагородження є область 2400–3200 см^{-1} [3], за деякими джерелами – 2800–3100 см^{-1} [4]. Зразки необлагороджених смарагдів будуть відзначатися

відсутністю явно виражених піків в області між 2400 та 3200 см^{-1} (рис. 3).

Наявність піків в області 3000 см^{-1} , як правило, вказує на наявність органічних хімікатів або полімерів (синтетичні смоли, резини). Піки в інтервалі 2900–3000 см^{-1} вказують на наявність органічного матеріалу (олії, природної смоли) (рис. 4).

Варто зазначити, що у більшості випадків виявити якийсь певний заповнювач практично неможливо, тому що спектри більшості речовин-заповнювачів в області 2800–3000 см^{-1} дуже схожі між собою. Це пояснюється тим, що піки в цій області спектра залежать від коливання хімічних зв'язків C–H, які притаманні як оліям, так і синтетичним смолам (рис. 4).

Під час аналізу спектрів облагороджених смарагдів було ідентифіковано олії та синтетичні смоли.

Більшість зразків природних смарагдів облагороджено за допомогою природних олій та смол, до яких можуть належати: сандалова олія (Sandalwood oil), кедрова олія (Ceddarwood oil), олія кориці (Cinnamon oil), касторова олія

(Rizinus oil), парафін, склад яких окремо визначити важко. Загалом для олій характерні такі піки: 3008, 2953–2956, 2924–2925, 2870–2872, 2853–2854, 2670–2672 см^{-1} (рис. 5).

Деякі з досліджуваних зразків природних смарагдів облагороджено за допомогою синтетичних смол (artificial resins), для яких загалом характерні такі піки: 3056–3057, 3036–3037, 2997–2999, 2962–2966, 2927–2929, 2871–2872, 2854, 2826–2828 см^{-1} (рис. 6, 7, 8).

У результаті проведених досліджень природних смарагдів за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометра та приладу «DiamondView™» вдалося встановити сліди облагородження природних смарагдів. Також було виявлено, що всі досліджувані смарагди облагороджені шляхом заповнення тріщин різноманітними речовинами. Використання методу інфрачервоної спектроскопії дозволило ідентифікувати групи речовин-заповнювачів. Ними виявилися олії та синтетичні смоли, які традиційно використовують для покращення якості природних смарагдів.

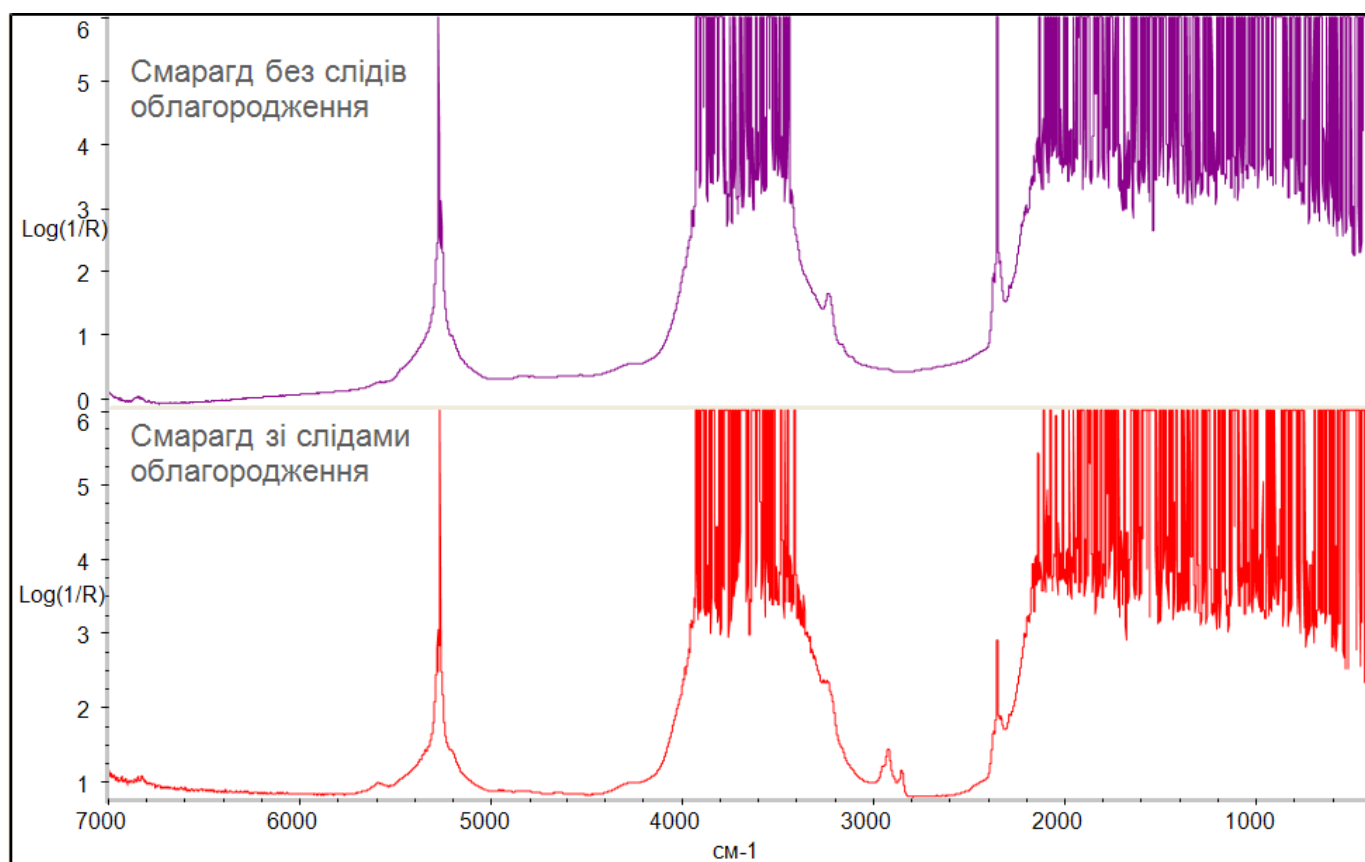


Рисунок 3. ІЧ-спектри природного необлагородженого смарагду (фіолетовий) та природного облагородженого смарагду (червоний)

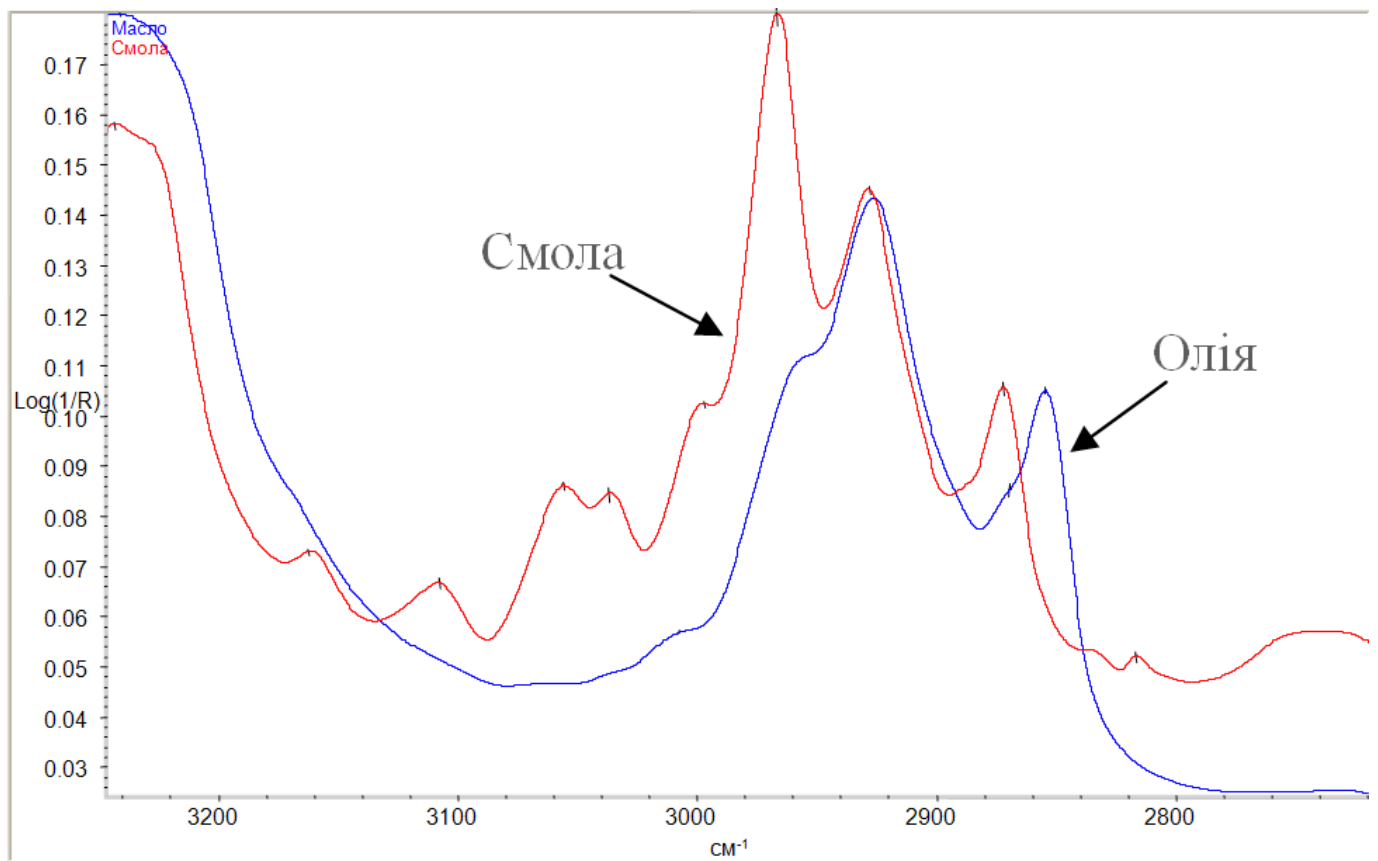


Рисунок 4. Спектри речовин-заповнювачів у природних смарагдах

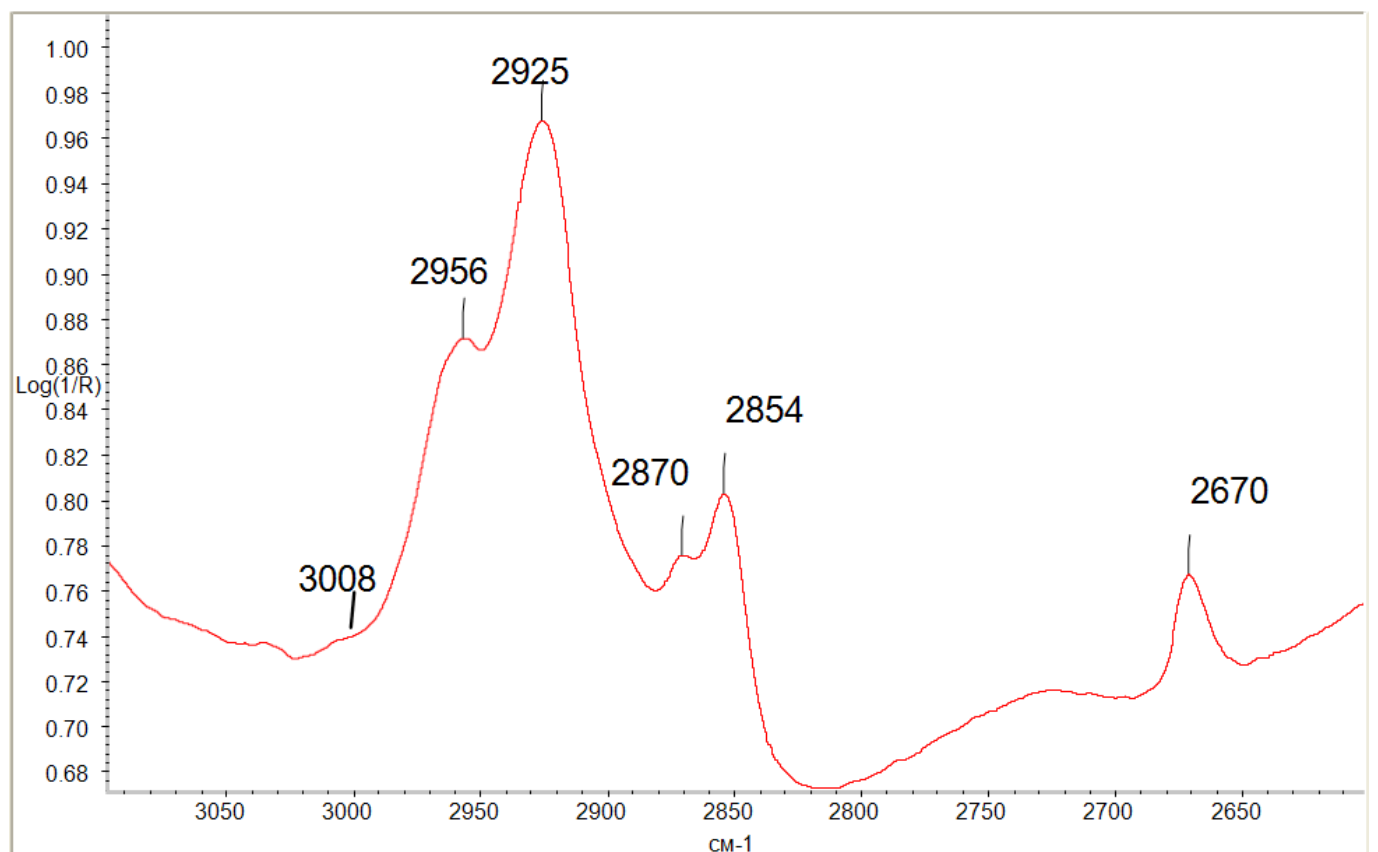


Рисунок 5. Спектр олії в природному смарагді

Використана література

1. Грушинська О.В., Гаєвський Ю.Д. Дослідження природних смарагдів за допомогою інфрачервоної спектроскопії // Коштовне та декоративне каміння. – № 2 (56). – 2009. – С. 4–7.
2. Беліченко О.П., Бєлевцев О.Р., Вишневська Л.І., Гаєвський Ю.Д. Облагородження дорогоцінного каміння. Частина друга // Коштовне та декоративне каміння. – № 4 (66). – 2011. – С. 4–9.
3. Johnson M.L., Elen S., Muhlmeister S. On the identification of various emerald filling substances// Gems and Gemology. – 1999. – V. 35, No. 2. – P. 82–107.
4. Kiefert L., Hanni H.A., Chalain J.P., Weber W. Identification of filler substances in emeralds by infrared and Raman spectroscopy // Journal of Gemmology. – Vol. 1999. – 26, No. 8. – P. 487–500.

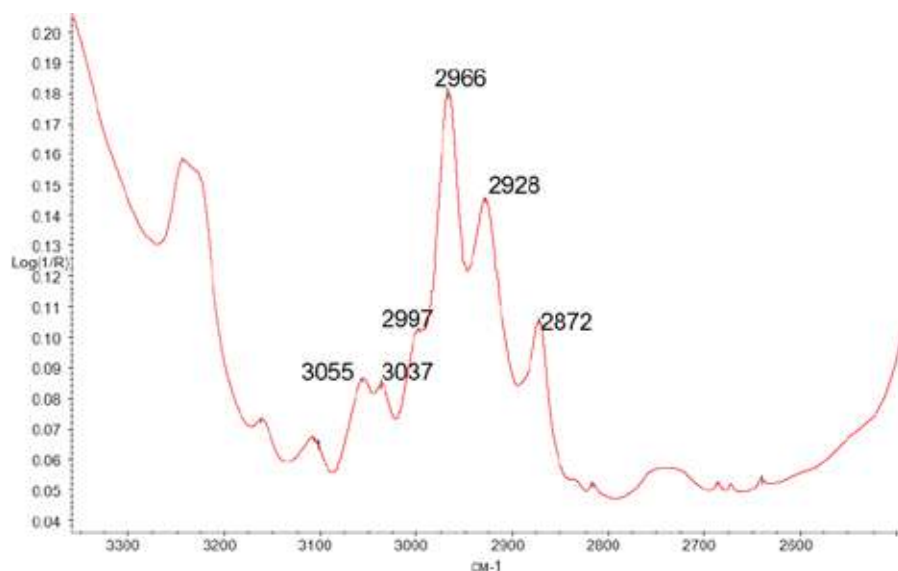


Рисунок 6. Спектр синтетичної смоли в природному смарагді

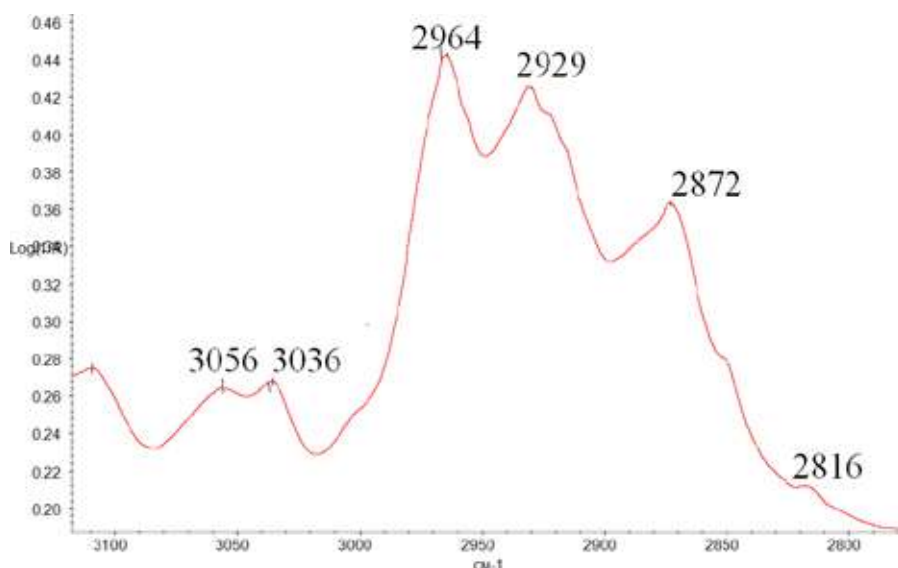


Рисунок 7. Спектр синтетичної смоли в природному смарагді

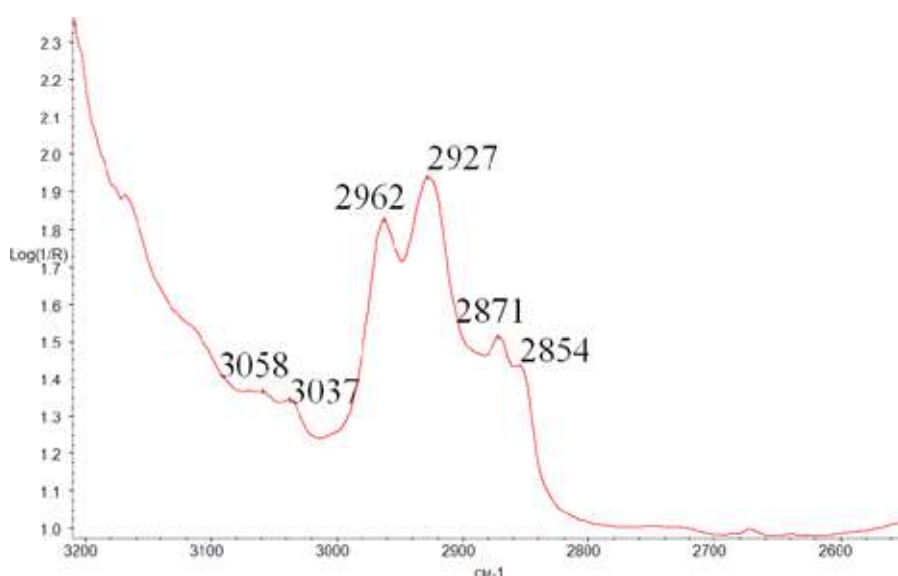


Рисунок 8. Спектр синтетичної смоли в природному смарагді