

УДК 549.08

О.Р. БЕЛЄВЦЕВ, кандидат геологічних наук
 О.В. ГРУЩИНСЬКА, кандидат геологічних наук
 І.О. ЄМЕЛЬЯНОВ

ДГЦУ

О.О. АНДРЕЄВ, кандидат геологічних наук
 ІГМР ім. М.П. Семененка НАНУ

В.Р. МОРОЗЕНКО, кандидат геологічних наук
 КНУ ім. Т. Шевченка

Комплексні дослідження облагороджених рубінів та сапфірів синіх у науково-дослідній лабораторії Державного гемологічного центру України

В лабораторії Государственного геммологического центра Украины были изучены образцы облагороженных рубинов и сапфиров синих. Изучение камней проводилось с применением традиционного и научного геммологического оборудования. В ходе исследований установлено, что все камни были облагорожены методом термической обработки с заполнением трещин стеклом с высоким содержанием свинца.

In laboratory of the State gemological centre of Ukraine were studied treated rubies and blue sapphires. The inserts study was conducted with the use of traditional and scientific gemological equipment. During the study it was found that all the stones have been treated by heat treatment with glass filling of high lead content.

На ювелірному ринку дуже поширені дорогоцінні камені першого порядку (рубіни і сапфіри сині), якісні характеристики яких покращені за допомогою тих чи інших методів облагородження.

Звичайному споживачу неможливо відрізнити облагороджений камінь від необлагородженого, хоча цей факт досить суттєво впливає на ринкову вартість каменя. Проблема діагностики наявності облагородження та встановлення методу обробки постає зараз перед усіма гемологічними лабораторіями світу.

У науково-дослідній лабораторії Державного гемологічного центру України (далі – ДГЦУ) було проведено вивчення рубінів і сапфірів синіх, облаго-

роджених методом термічної обробки із заповненням тріщин склом з високим вмістом свинцю (свинцеве скло).

Вступ. Після алмазу найважливішими з комерційної точки зору дорогоцінними каменями є рубін і сапфір синій, які належать до мінералів групи корунду [1].

Сингонія цих мінералів тригональна. Блиск скляний. Твердість за шкалою Мооса – 9. Густина – 3,9–4,1 г/см³ [4].

У природі часто зустрічаються кристали корундів, утворені гранями найгострішої гексагональної піраміди та пінакоїда. Співвідношення розмірів граней варіює залежно від складу середовища мінералоутворення: чим менший вміст кремнію та більше лужних і лужноземельних металів, тим більш видовженими утворюються кристали [3].

Хімічно чистий корунд має білий колір. Завдяки наявності хрому (Cr) колір стає червоним, тоді камінь має назву «рубін». Якщо присутні домішки заліза (Fe) і титану (Ti), колір стає синім і камінь має назву «сапфір синій».

Переважає більшість природних каменів мають непривабливе забарвлення (занадто світле, занадто густе або з некрасивим відтінком) та/або містять різні включення, що сильно знижує їх ювелірну якість. Саме некондиційні сорти дорогоцінних каменів – слабко забарвлені, з невиразним малюнком тощо – поширені в природі значно більше. Для покращення властивостей таких мінералів вже з давніх часів розроблялись різні методи їх облагородження.

Одним з основних методів облагородження дорогоцінних каменів є термічна обробка – нагрів у спеціальних печах з наступним охолодженням. Вона дозволяє поліпшити природний колір або прозорість дорогоцінних каменів [9]. Цей вид обробки каміння застосовується дуже широко, оскільки він допомагає покращити колір, змінити відтінок або посилити прозорість дорогоцінних каменів.

Нині відомі три основні технології термічної обробки дорогоцінних каменів групи корундів [7, 8]:

- з заповненням каменю сторонньою речовиною (fracture filled);
- з заповненням каменю скломасою (led-glass filled);
- берилієвого нагрівання (beryllium heated).

У світовій та вітчизняній навчальній і спеціальній літературі здебільшого наводиться опис лише загальних принципів технологічних процесів облагородження дорогоцінних каменів без деталізації їх технологічних режимів, опису каталізаторів чи хімічних домішок, що сприяють наданню їм покращених ювелірних властивостей.

Останнім часом для облагородження низькоякісних рубінів та сапфірів синіх все частіше використовують термообробку із заповненням тріщин свинцевим склом, що плавиться за низьких температур (близько 700°C) [2].

Оксид свинцю є основним компонентом, який використовують для заповнення тріщин, що виходять на поверхню в деяких типах рубінів і сапфірів синіх. Склад заповнювача такий [7]: 45 вагових % PbO, 5 вагових % бури (borax) і 50 вагових % SiO₂. Бура (borax) має склад Na₂B₄O₇·xH₂O та використовується як основна добавка під час термообробки рубінів і сапфірів синіх. Бура (borax) являє собою кристалічну речовину без запаху з температурою плавлення 741°C.

У результаті термічної обробки рубінів і сапфірів синіх відбуваються певні зміни в їхньому забарвленні:

1. Рубін – посилюється червоний колір, зменшуються або зникають небажані відтінки: коричневий, фіолетовий, синій, пурпуровий.

2. Сапфір безбарвний, світло- або темно-синій перетворюється на сапфір синій.

Використання свинцевого скла для заповнення тріщин і пустот дозволяє



Рисунок 1. Загальний вигляд досліджуваних зразків

отримувати рубіни і сині сапфіри комерційної якості з низькоякісного тріщинуватого матеріалу.

Характеристика досліджуваних зразків. У науково-дослідній лабораторії ДГЦУ були вивчені зразки рубінів і сапфірів синіх у кількості 30 штук. Для узагальнення відібрано 13 зразків, серед яких 9 рубінів та 4 сапфіри сині (рис. 1).

Маса каменів від 0,24 до 5,72 ст; форма огранування – круг, квадрат, овал; показник заломлення (n) – 1,765–1,779; густина – 3,88–4,07 г/см³; колір каменів – пурпурний і темно-синій.

Гемологічні характеристики досліджуваних зразків наведені у таблиці 1.

Таблиця 1. Гемологічні характеристики досліджуваних зразків

№ з/п	Назва каменя	К-ть, шт.	Геометричні розміри, мм	Форма огранування	Маса каменя, ст	Показник заломлення, n	Густина, г/см ³
1	Рубін	1	Ø4,00-4,15*2,39	круг	0,30	1,770-1,779	3,95
2	Рубін	1	Ø 3,69-4,00*2,00	круг	0,24	1,770-1,773	3,88
3	Рубін	1	Ø 3,83-4,03*2,59	круг	0,32	1,768-1,770	4,04
4	Рубін	1	6,93*4,71*3,15	овал	1,07	1,770-1,778	3,91
5	Рубін	1	6,82*4,84*2,72	овал	0,94	1,768-1,774	4,01
6	Рубін	1	7,12*5,26*3,39	овал	1,34	1,770-1,777	4,01
7	Рубін	1	6,10*6,13*3,88	квадрат	1,50	1,771-1,778	4,01
8	Рубін	1	6,14*6,22*3,79	квадрат	1,58	1,765-1,775	4,07
9	Рубін	1	6,08*6,07*4,39	квадрат	1,75	1,771-1,778	4,07
10	Сапфір синій	1	9,98*8,16*5,48	овал	3,85	1,766-1,770	4,02
11	Сапфір синій	1	11,14*9,33*6,12	овал	5,72	1,769-1,773	4,01
12	Сапфір синій	1	10,48*8,93*5,41	овал	4,81	1,769-1,778	4,01
13	Сапфір синій	1	9,57*8,44*4,18	овал	3,18	1,769-1,775	4,02

Методи досліджень. Під час вивчення зразків, крім традиційного гемологічного обладнання (лупа десятикратного збільшення, імерсійний мікроскоп, ваги з гідростатичною приставкою, рефрактометр, вимірювач лінійних розмірів, лампа ультрафіолетового світла та ін.), також застосовували і складне гемологічне обладнання.

Використовували такі прилади:

- Енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний спектрометр «ElvaX». Цей вимірювальний прилад застосовують для експрес-аналізу елементного складу речовин, які знаходяться в різних агрегатних станах.
- Рентгенофлуоресцентний аналіз (далі – РФА) є сучасним методом вимірю-

вання і широко використовується для якісного, напівкількісного та кількісного визначення елементного складу речовин. Метод РФА заснований на вимірюванні енергії та інтенсивності спектральних ліній, емітованих при вторинній рентгенівській емісії [5].

- «DiamondView™» являє собою невеликий прилад (розміри 26×24×44 см, вага 13 кг), на якому досліджують ювелірні вставки масою від 0,05 до 10 ст. Його розробила компанія «De Beers» спеціально для вивчення структур росту діамантів при опроміненні ультрафіолетовими хвилями. В основу роботи приладу покладено опромінення зразка УФ-хвилями довжиною менш ніж 224 нм (короткі хвилі). Під час опромінення

спостерігається флуоресценція досліджуваного зразка, автоматично фіксується фосфоресценція, стають помітними видимі структури росту, які відображають умови кристалізації досліджуваного каменя.

Результати досліджень та їх обговорення. Під час дослідження каменів під лупою та в мікроскопі стають помітними перші ознаки облагородження. Площини тріщин містять газові пухирці, а склоподібний заповнювач дає «спалахи кольору» (флеш-ефект) від синюватих до жовтогарячих кольорів, завдяки різниці між показниками заломлення рубіну ($n=1,77-1,78$) та свинцевого скла ($n=1,75$) (рис. 2).

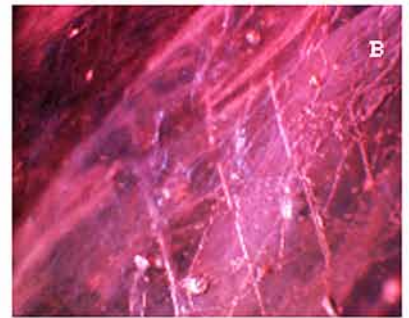
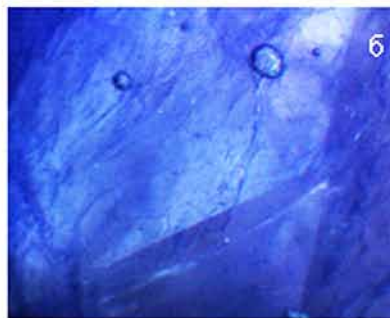
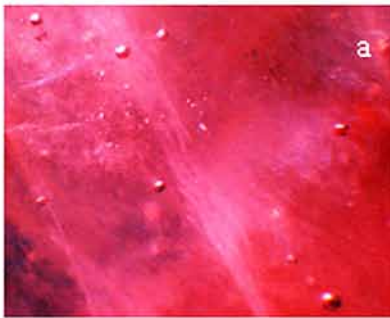


Рисунок 2. Газові пухирці у рубіні (а, в), сапфірі синьому (б) та «спалахи кольору» (флеш-ефект) у рубіні (в). Збільшення $\times 36$

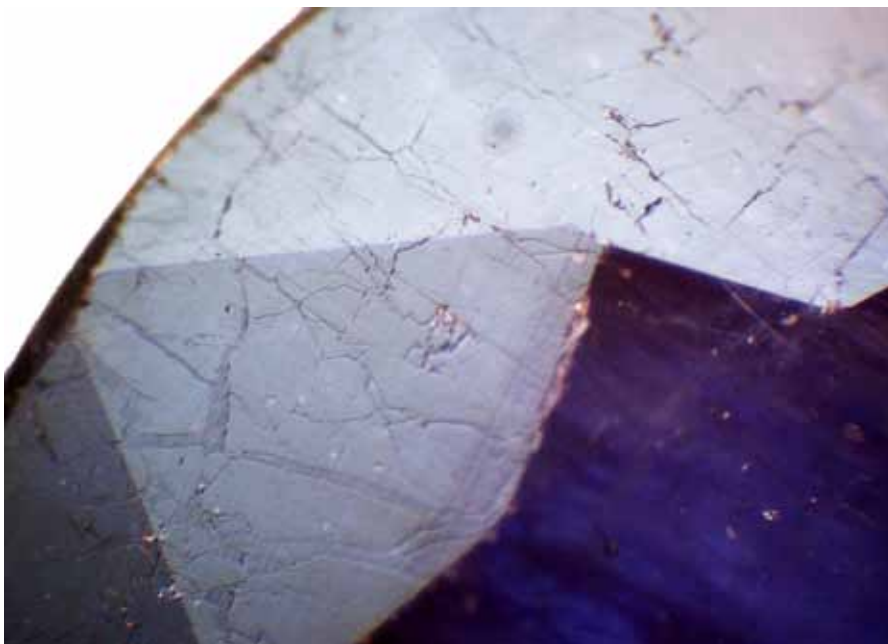


Рисунок 3. Система тріщин на поверхні сапфіру синього. Збільшення $\times 36$

Досліджувані камені тріщинуваті, тріщини виходять на поверхню та добре спостерігаються у відбитому світлі (рис. 3).

Під стандартною УФ-лампю сапфіри сині у довгохвильовому діапазоні (366 нм) проявляють дуже слабку люмінесценцію червоного кольору. Рубіни в цьому діапазоні проявляють сильну люмінесценцію червоного кольору. У короткохвильовому діапазоні (254 нм) у рубінів і сапфірів синіх люмінесценція не спостерігається.

Показник заломлення та густина завдяки присутності домішки свинцю у деяких каменях трохи збільшені.

Аналізуючи камені за допомогою приладу «DiamondView™», бу-

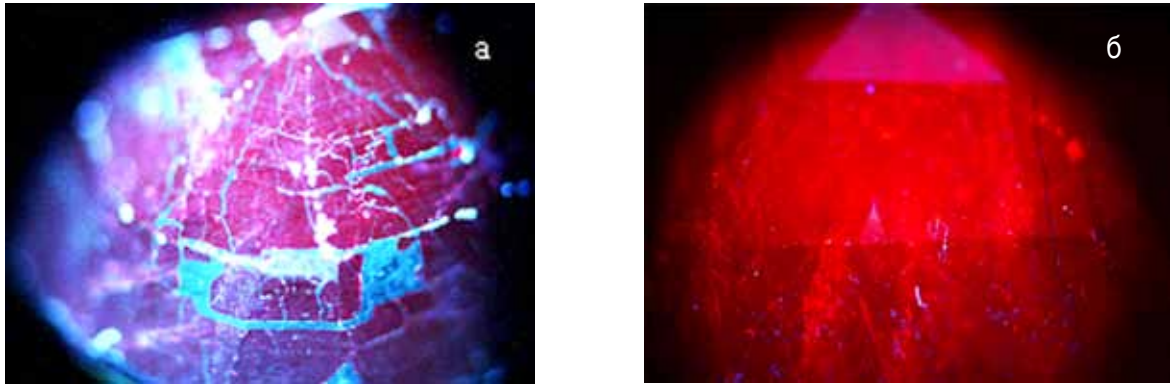


Рисунок 4. Сапфір синій (а) та рубін (б) під час опромінення УФ-світлом у приладі «DiamondView™»

ли отримані цікаві результати. Усі зразки під час опромінення потужною УФ-лампю (довжина хвилі менше 225 нм) проявляють люмінесценцію червоного кольору. У рубінах спостерігається значно більша інтенсивність люмінесценції (рис. 4 б), що пов'язано з наявністю атомів хрому. Добре помітно, що каміні тріщинуваті, причому речовина, яка

заповнює тріщини, та основна маса каменю мають різний колір або інтенсивність флюоресценції, що говорить про різний склад досліджуваного каменя і заповнювача тріщин (рис. 4).

На рентгенівських спектрах важких елементів у рубінах і сапфірах синіх чітко фіксується значний потрійний пік свинцю (Pb) (рис. 5, 6). Це достовірно

вказує на те, що камінь був оброблений методом термообробки із заповненням тріщин свинцевим склом. Причому слід зазначити, що свинець не зустрічається в природних необлагороджених мінералах групи корунду [6].

Фіксуються також елементи та домішки, характерні для природних рубінів і сапфірів синіх – Al, Cr, Fe, Ga.

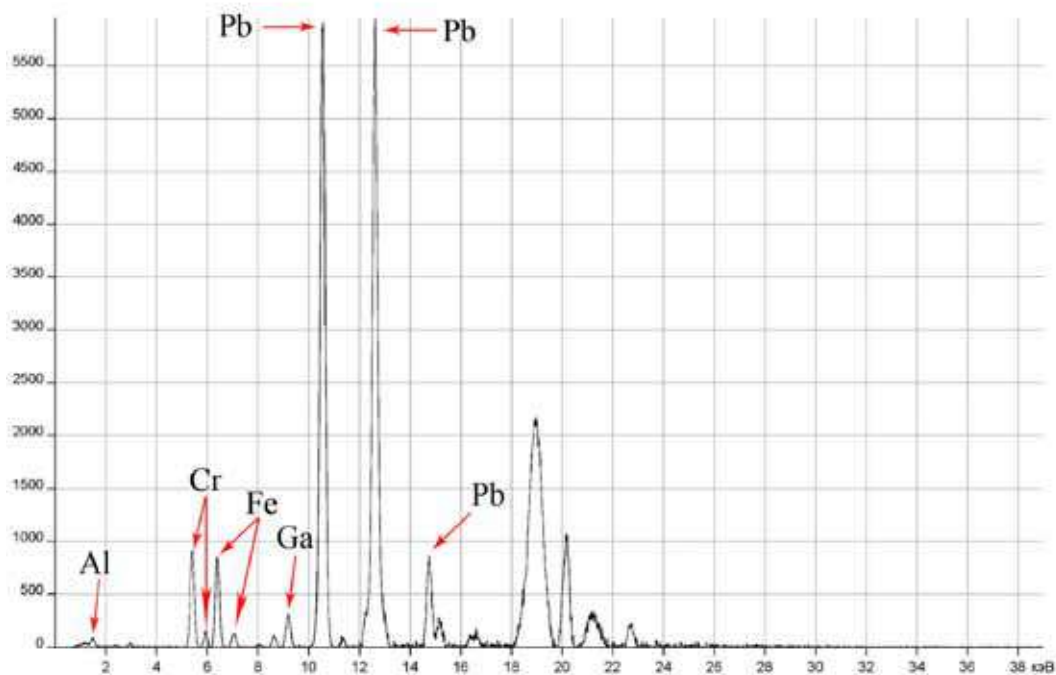


Рисунок 5. Рентгенівський спектр облагородженого рубіну

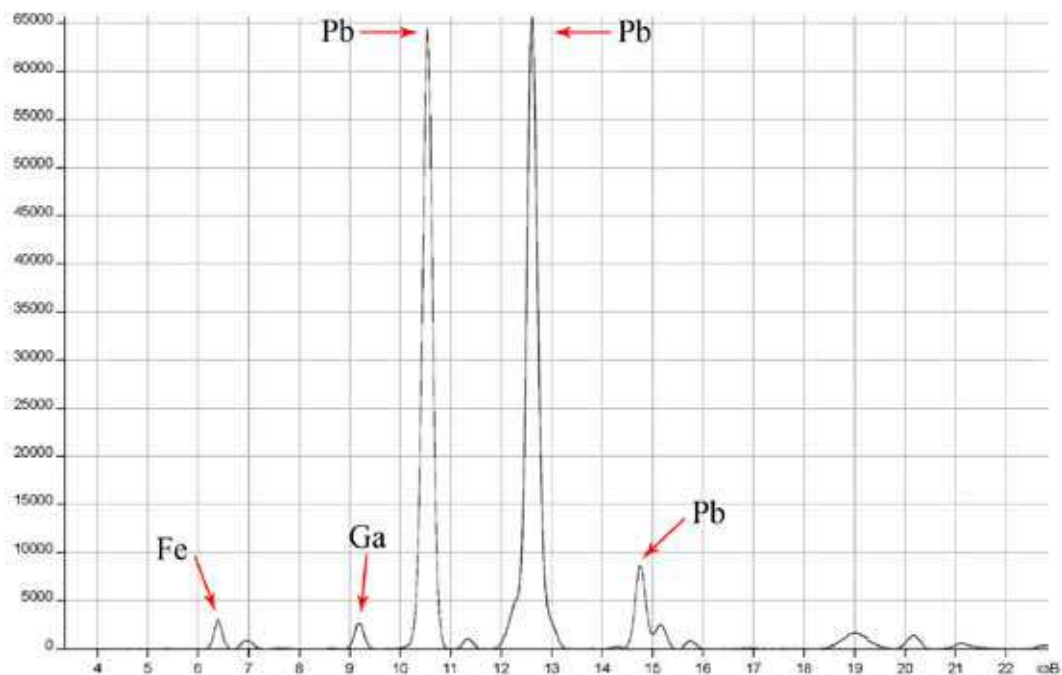


Рисунок 6. Рентгенівський спектр облагороженого сафіру синього

Висновки. Під час дослідження термооброблених рубінів і сафірів синіх за допомогою традиційного гемологічного обладнання стають помітні перші ознаки облагородження. Площини тріщин містять газові пухирці, а склоподібний заповнювач дає «спалахи кольору» (флеш-ефект) від синюватих до жовтогарячих кольорів.

На рентгенівських спектрах важких елементів, отриманих за допомогою спектрометра «ElvaX», у досліджуваних рубінах і сафірах синіх чітко фіксується значний потрійний пік свинцю. Це достовірно вказує на те, що камені були облагорожені методом термообробки із заповненням тріщин свинцевим склом.

Аналізуючи камені за допомогою приладу «DiamondView™», встановлено, що речовина, яка заповнює тріщини, та основна маса каменів мають різний колір або інтенсивність флюоресценції, що говорить про різний склад досліджуваних зразків і заповнювача тріщин.

Використана література

1. Андерсон Б. Определение драгоценных камней // Пер. с англ. – М.: Мир камня, 1996. – 456 с.
2. Беліченко О.П., Белевцев О.Р., Вишнеvsька Л.І., Гаєвський Ю.Д. Облагородження дорогоцінного каміння. Частина друга // Коштовне та декоративне каміння. – № 4 (66). – 2011. – С. 4–9.
3. Булах А.Г. Общая минералогия: Учебник. – 3-е изд. – СПб.: Из-во С.-Петерб. у-та, 2002. – 356 с.
4. Шуман В. Драгоценные и полудрагоценные камни / Пер. с нем. – М.: БММ АО, 2006. – 312 с.
5. Электронная документация ElvaX 2.7, редакция 135.
6. Pardieu Vincent. Lead Glass Filled/Repaired Rubies - Asian Institute of Gemological Sciences. 2005 – P.24. [Електронний ресурс]. Адреса: http://www.fieldgemology.org/Ruby_lead_glass_treatment.pdf
7. Themelis T. The heat treatment of ruby&sapphire. Second edition. A&T Publishers, 2010. – 384 p.
8. Themelis T. Flux-enhanced ruby&sapphire. USA, A&T Publishers, 2004. – 74 p.
9. Nassau K. Gemstone Enhancement. - London: Butterworth, 1984. – 221 p.