

УДК 549.08:550.4.07

О.Р. Бєлєвцев, кандидат геологічних наук, заступник директора  
E-mail: belevtsev@gems.org.ua

О.В. Груцинська, кандидат геологічних наук, керівник сектору організації навчальних заходів  
E-mail: leng@gems.org.ua

І.О. Ємельянов, головний фахівець науково-дослідної лабораторії  
E-mail: i.emelianov@gems.org.ua

Державний гемологічний центр України  
вул. Дегтярівська, 38–44, м. Київ, 04119, Україна

О.О. Андреев, кандидат геологічних наук, провідний науковий співробітник  
E-mail: geotech@ukr.net

Національний науково-дослідний реставраційний центр України  
вул. Терещенківська, 9-б, м. Київ, 01004, Україна

О.В. Ковтун, провідний інженер-геолог відділу геології рудних та нерудних корисних копалин  
Український державний геологорозвідувальний інститут  
вул. Автозаводська, 78-А, м. Київ, 04114, Україна

## ДОСЛІДЖЕННЯ ДОМІШКОВОГО СКЛАДУ РУБІНІВ З КОЛЕКЦІЇ ДГЦУ МЕТОДОМ КІЛЬКІСНОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ

(Рекомендовано доктором геологічних наук Сьомкою В.О.)

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

Ключові слова: рентгенофлуоресцентний аналіз, методика, вимірювання, елементи-домішки, дорогоцінне та напівдорогоцінне каміння, рубін.

Визначення домішкового складу (кількісного вмісту елементів-домішок) рубінів є важливим завданням для з'ясування їх походження (природний або синтетичний), можливого генезису та країни видобування. Одним із широко застосовуваних методів для вирішення цього завдання є рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) з використанням спектрометрів з енергодисперсійним детектуванням енергії фотонів вторинного (флуоресцентного) випромінювання від зразка. Якщо діагностичні ознаки синтетичних рубінів передбачають проведення якісного РФА [1] для виявлення присутності характерних елементів, то дослідження природного каміння з метою взаємного порівняння вмісту індикаторних елементів вимагає застосування спеціалізованих калібрувань, які не входять до програмно-методичного забезпечення спектрометрів РФА.

Застосовувана методика кількісного визначення вмісту елементів Ti, V, Cr, Fe, Ga у складі корундів рентгенофлуоресцентним методом для виконання вимірювань на енергодисперсійному спектрометрі СЕР-01 [2] реалізує спосіб емпіричного калібрування, який базується на побудові градуувальної залежності «інтенсивність» – «концентрація» для кожного із зазначених елементів на основі вимірювання комплексу стандартних зразків з відомим складом. При аналізі зразків каміння градуувальні залежності використовують для перерахунку виміряної інтенсивності елемента у значення його вмісту. Як стандартні зразки використано суміші порошоків на основі оксиду алюмінію ( $Al_2O_3$ ) з додаванням хімічно чистих речовин, у яких вміст зазначених елементів може бути розрахованим з хімічної формули. Необхідно зауважити, що ви-

користання штучних сумішей є досить гнучким способом для моделювання матриці різних видів дорогоцінного та напівдорогоцінного каміння, однак проблематично знайти деякі сполуки металів (V, Ga) у вигляді хімічно чистих речовин. Тому оксид галію для додавання в суміші довелося отримати шляхом хімічного розчинення металевого галію у сірчаній кислоті до утворення сульфату та наступним термічним розкладанням до оксиду з контролем хімічної чистоти остаточного продукту ( $Ga_2O_3$ ).

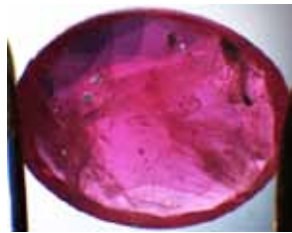
При визначенні вмісту домішкових елементів важливо оцінити параметр нижньої межі виявлення елемента, що характеризує «чуттєвість» методики до низьких концентрацій елемента. Значення нижньої межі виявлення елементів за градуванням для Ti, V, Cr, Fe, Ga наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Нижня межа виявлення (LOD) домішкових елементів за градуванням відповідних елементів (у формі оксиду)

Елементи	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LOD	0,013	0,012	0,014	0,013	0,007

Таблиця 2. Досліджені рубіни з колекції ДГЦУ

№ з/п	Номер зразка	Назва каменя	Форма огранування	Маса, ст	Фото	Включення
1.	Кс-26	рубін	овал	0,64		тріщини, заповнені флюсоподібною речовиною
2.	Кс-27	рубін	овал	0,60		тріщини, заповнені флюсоподібною речовиною
3.	Кс-28	рубін	груша	0,85		вуалеподібні включення, включення беміту
4.	Кс-41	рубін	круг	0,34		зруйнований рутил
5.	Ук-50	рубін	овал	1,84		включення беміту
6.	Ук-69	рубін	овал	0,36		«негативні кристали» та вуалеподібні включення флюсоподібною речовини

7.	Ук-75	рубін	овал	0,27		включення беміту, «негативні кристали» та вуалеподібні включення флюсоподібної речовини
8.	Ук-90	рубін	овал	0,44		включення беміту, «негативні кристали» та вуалеподібні включення флюсоподібної речовини

Результати визначення вмісту елементів-домішок усереднені зразків рубінів за трьома вимірами в різних місцях наведено в таблиці 3. Кількісною характеристикою варіативності вмісту елементів внаслідок неоднорідності зразків виступає наведене середньоквадратичне відхилення (СКВ) від середнього значення вмісту (в таблиці відносно високі значення СКВ виділені жирним шрифтом). На високу варіативність вмісту домішкових елементів також може впливати і різний вихід випромінювання флуоресценції («глибина аналізу»), який залежить від енергії флуоресцентного випромінювання певного елемента, матриці зразка, спектрометричних параметрів. Для елементів-домішок у складі рубінів вихід флуоресценції коливається від 100 до 250 мкм.

Для аналізу отриманих результатів використана дискримінаційна діаграма [3], побудована у координатах, вісь X:  $\text{FeO}-(\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{V}_2\text{O}_3)$ ; вісь Y:  $\text{FeO}+\text{TiO}_2+\text{Ga}_2\text{O}_3$  (рис. 1). Діаграма базується на багатофакторному аналізі розподілення вмісту домішок (Ti, V, Cr, Fe, Ga, Mg) великої статичної вибірки корундів за генетичним типом. У частині діаграми, що стосується хімії рубінів, до поля R3 належать рубіни, пов'язані з базальтами, поле R2 – рубіни, пов'язані з мармурами. Попри відсутність даних вмісту MgO у вибірці даних, діаграма демонструє відповідну дискримінацію рубінів, пов'язаних з мармурами (Афганістан, М'янма (Могок та Монг Шу), Непал, Китай (Південний Юнань)), та рубінів, пов'язаних з базальтами (Камбо-

джа, Таїланд), за даними домішкового складу, наведеними у літературі [4, 5]. Відповідно досліджені зразки Кс-26, Кс-27, Кс-28, Кс-29 з колекції ДГЦУ потрапляють у поле R2 діаграми, і за своїм домішковим складом можуть бути ідентифіковані як природні рубіни, пов'язані з мармурами. Зразки рубінів Ук-50, Ук-69, Ук-75, Ук-90 практично всі потрапляють у поле R3 і відповідно можуть бути ідентифіковані як природні рубіни, пов'язані з базальтами. У подальшому для остаточної валідації кількісної методики рентгенофлуоресцентного аналізу будуть досліджені еталонні зразки корундів (з відомим походженням і генезисом) та інші зразки дорогоцінного і напівдорогоцінного каміння.

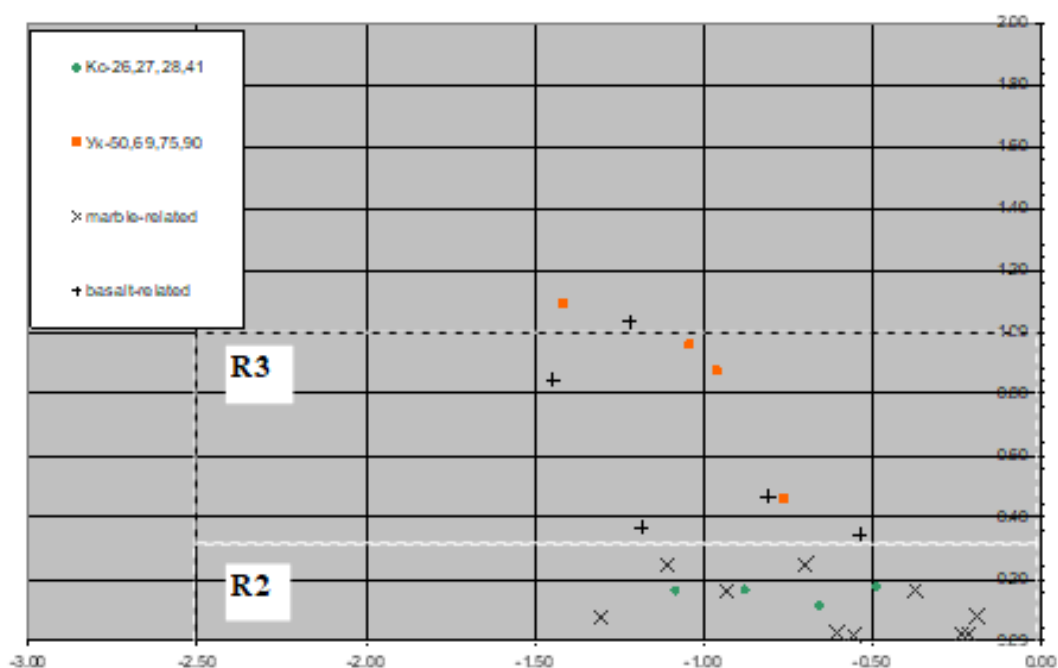


Рисунок 1. Дискримінаційна діаграма у координатах, вісь X:  $\text{FeO}-(\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{V}_2\text{O}_3)$ ; вісь Y:  $\text{FeO}+\text{TiO}_2+\text{Ga}_2\text{O}_3$

Таблиця 3. Результати визначення вмісту елементів-домішок у рубінах з колекції ДГЦУ

№ з/п	Номер зразка	Методика емпіричного калібрування				
		TiO <sub>2</sub> (СКВ)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (СКВ)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (СКВ)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (СКВ)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (СКВ)
1.	Ук-75	0,025 (0,012)	0,019 (0,009)	0,74 (0,073)	1,12 ( <b>0,58</b> )	0,043 ( <b>0,044</b> )
2.	Ук-90	0,013 (0,012)	0,019 (0,009)	0,4 (0,073)	1,07 ( <b>0,58</b> )	0,009 (0,002)
3.	Ук-69	0,13 (0,116)	<LOD (0,000)	0,4 ( <b>0,256</b> )	1,07 (0,35)	0,009 (0,002)
4.	Ук-50	0,095 (0,053)	<LOD (0,000)	0,56 (0,042)	0,41 ( <b>0,263</b> )	<LOD (0,000)
5.	Кс-28	0,066 ( <b>0,021</b> )	0,023 (0,006)	0,67 ( <b>0,120</b> )	<0,013 (0,000)	0,039 (0,021)
6.	Кс-27	0,13 (0,031)	0,071 ( <b>0,018</b> )	0,91 ( <b>0,124</b> )	0,031 (0,019)	0,016 (0,006)
7.	Кс-26	0,13 (0,018)	0,061 (0,005)	1,1 (0,067)	0,016 (0,004)	<LOD (0,000)
8.	Кс-41	0,14 (0,009)	0,052 ( <b>0,012</b> )	0,53 (0,016)	0,016 (0,002)	0,027 (0,006)

## Використані джерела

1. Гасвський Ю.Д., Грущинська О.В., Беліченко О.П. Інструментальна діагностика природних і синтетичних рубінів. *Коштовне та декоративне каміння*. 2011. № 3. С. 4–7.
2. Белевцев О.Р., Емельянов 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.
3. Classification chimique des corindons par analyse factorielle discriminante: application – la typologie des gisements de rubis et saphirs / G. Giuliani, G. Caumon, S. Rakotosamizanany, D. Ohnenstetter, M. Rakotondrazafy. *Revue de l'Association Française de Gemmologie*. 2014. № 188. P. 14–22.
4. Muhlmeister S., Frintsch E., Shigley J., Devouard B., Laurs B. Separating Natural and Synthetic Rubies on the Basis of Trace-Element Chemistry /S. Muhlmeister, E. Frintsch, J. Shigley, B. Devouard, B. Laurs. *Gems&Gemology*. 1998. Vol. 3. № 2. P. 80–98.
5. Some characteristics of “mozambique” ruby. *Git-Gitl*. 2009. URL: [www.git.or.th](http://www.git.or.th).

## References

1. Gayevsky Y., Gruchshynska O., Belichenko O. Instrumental diagnostics of natural and synthetic rubies. *Precious and decorative stones*. 2011. № 3. P. 4–7.
2. 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.
3. Classification chimique des corindons par analyse factorielle discriminante: application la typologie des gisements de rubis et saphirs / G. Giuliani, G. Caumon, S. Rakotosamizanany, D. Ohnenstetter, M. Rakotondrazafy. *Revue de l'Association Française de Gemmologie*. 2014. № 188. P. 14–22.
4. Muhlmeister S., Frintsch E., Shigley J., Devouard B., Laurs B. Separating Natural and Synthetic Rubies on the Basis of Trace-Element Chemistry /S. Muhlmeister, E. Frintsch, J. Shigley, B. Devouard, B. Laurs. *Gems&Gemology*. 1998. Vol. 3. № 2. P. 80–98.
5. Some characteristics of “mozambique” ruby. *Git-Gitl*. 2009. URL: [www.git.or.th](http://www.git.or.th).

УДК 549.08:550.4.07

A.P. Belevtsev, кандидат геологических наук, заместитель директора, E-mail: [belevtsev@gems.org.ua](mailto:belevtsev@gems.org.ua)  
 I.A. Emelianov, главный специалист научно-исследовательской лаборатории. E-mail: [i.emelianov@gems.org.ua](mailto:i.emelianov@gems.org.ua)  
 E.V. Gruchshynska, кандидат геологических наук, руководитель сектора организации учебных мероприятий  
 E-mail: [leng@gems.org.ua](mailto:leng@gems.org.ua)  
 Государственный геммологический центр Украины  
 ул. Дегтяревская, 38–44, г. Киев, 04119, Украина  
 A.A. Andreiev, кандидат геологических наук, ведущий научный сотрудник. E-mail: [geotech@ukr.net](mailto:geotech@ukr.net)  
 Национальный научно-исследовательский реставрационный центр Украины, ул. Терещенковская, 9-б, г. Киев, 01004, Украина  
 O.V. Kovtun, ведущий инженер-геолог отдела геологии рудных и нерудных полезных ископаемых  
 Украинский государственный геологоразведовательный институт, ул. Автозаводская, 78-А, г. Киев, 04114, Украина

Изучение состава примесей в рубинах из коллекции ГГЦУ методом количественного рентгенофлуоресцентного анализа

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

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, методика, измерения, элементы-примеси, драгоценные и полудрагоценные камни, рубин.

UDC 549.08:550.4.07

O. Belevtsev., Ph.D (Geol.), Deputy Director  
 E-mail: [belevtsev@gems.org.ua](mailto:belevtsev@gems.org.ua)  
 I. Iemelianov, chief specialist of the Research Laboratory  
 E-mail: [i.emelianov@gems.org.ua](mailto:i.emelianov@gems.org.ua)  
 O. Gruchshynska, Ph.D (Geol.), Head of the training department  
 E-mail: [leng@gems.org.ua](mailto:leng@gems.org.ua)  
 State Gemmological Centre of Ukraine  
 38–44 Deghtyariivska Str., Kyiv, 04119, Ukraine  
 O. Andreiev, Ph.D (Geol.), Leading researcher of Physical-chemical Research Department, E-mail: [geotech@ukr.net](mailto:geotech@ukr.net)  
 National research-and-development restoration center of Ukraine  
 9-b Tereshchenkivska Str., Kyiv, 01004, Ukraine  
 O. Kovtun, Leading geological engineer  
 Ukrainian State Geological Research Institute (UKRSGRI),  
 78-A Avtozavodska Str., Kyiv, 04114, Ukraine

Research of the impurity composition of rubies from the SGCU collection by quantitative X-ray fluorescence analysis

The first results of the developed quantitative method use for determining the trace-elements in corundum by X-ray fluorescence analysis method are presented in the article. According to the results of the impurity elements content determining in the composition of rubies from the SGCU collection, the information about their genesis was obtained.

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