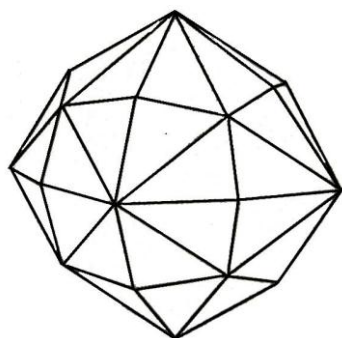


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХ-  
СТАН

КАРАГАНДИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИ-  
ВЕРСИТЕТ

СВ.С. КВОН, В.Ю. КУЛИКОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ  
ФИЗИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
В ГЕММОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ



КАРАГАНДА 2014

Министерство образования и науки Республики Казахстан  
Карагандинский государственный технический университет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ  
ФИЗИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
В ГЕММОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ

*Утверждено Ученым Советом университета*

Караганда 2014

УДК 548.0 (075.8)  
ББК 22.37

Рецензенты:

Член редакционно-издательского совета университета,  
д.т.н., профессор ТУТАНОВ С.К.;  
д.т.н., профессор, проректор по НР КарГУ им. Е.А. Букетова  
ОМАРОВ Х.Б.;  
к.т.н., зав. лабораторией КарНИИ ПБ БАЛБЕКОВА Б.К.

Квон Св.С., Куликов В.Ю.

Использование методов физического материаловедения в геммологической экспертизе: Монография / Св.С. Квон, В.Ю. Куликов; КарГТУ, Караганда: Изд-во КарГТУ, 2014, 90с.  
ISBN

В монографии рассмотрены теоретические основы методов исследования объектов геммологической экспертизы; способы выращивания, имитации и облагораживания камней; приведены результаты исследований и разработанные на их основе рекомендации по экспертизе минералов группы бериллов.

УДК 548.0 (075.8)  
ББК 22.37

ISBN

©Карагандинский  
государственный  
технический  
университет, 2014

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
<b>Глава 1. Физические свойства минералов, оцениваемые при диагностике драгоценных камней</b>	7
1.1 Морфология кристаллов	7
1.1.1 Симметрия кристаллов	7
1.1.2 Форма и габитус	9
1.1.3 Сингонии и виды симметрии кристаллов	10
1.1.4 Кристаллографические оси и индексы граней	14
1.1.5 Двойникование	15
1.1.6 Изоморфизм и полиморфизм	16
1.2 Структура кристаллов и физические свойства	16
1.2.1 Отражение, преломление и дисперсия света	17
1.2.2 Блеск и игра камня	18
1.2.3 Двупреломление	19
1.2.4 Цвет, дихроизм и спектры поглощения	21
1.2.5 Удельный вес	22
1.2.6 Твердость и спайность	22
<b>Глава 2. Методика проведения экспериментальных исследований</b>	25
2.1 Внешний осмотр	26
2.2 Работа с рефрактометром	26
2.3 Работа со спектрометром	29
2.4 Исследование включений	30
<b>Глава 3. Методы физического материаловедения, используемые в геммологической экспертизе</b>	31
3.1 Электронная микроскопия	31
3.1.1 Наблюдения при обычном свете	31
3.1.2 Рефрактометр	35
3.1.3 Измерение показателя преломления иммерсионным методом	38
3.2 Оптическая спектроскопия	39
3.2.1 Спектры поглощения и испускания	39
3.2.2 Призмный спектроскоп	40
3.2.3 Спектроскоп с дифракционной решеткой	42
3.2.4 Использование спектроскопа	43
3.3 Люминесцентная спектрофотометрия	45
3.4 Электронный парамагнитный резонанс	46
3.5 Рамановская спектроскопия	47
<b>Глава 4. Сравнительный анализ методов выращивания синтетических кристаллов.</b>	48
4.1 Выращивание кристаллов из расплавов	51
4.1.1 Метод Вернейля	52

4.1.2 Зонная плавка	55
4.1.3 Тигельные методы вытягивания кристаллов	56
4.2 Выращивание кристаллов из расплавов	58
4.2.1 Гидротермальный метод	59
4.3 Выращивание кристаллов из газовой фазы	62
<b>Глава 5. Методы имитации и облагораживания драгоценных камней</b>	63
5.1 Имитация камня	65
5.2 Имитация бриллиантов	66
5.3 Улучшение драгоценных камней	66
5.3.1 Окрашивание	66
5.3.2 Пропитывание	68
5.3.3 Термообработка	69
5.3.4 Поверхностная диффузия	70
5.3.5 Методы облучения	70
5.3.6 Заполнение стеклом	71
5.3.7 Лазерное сверление алмазов	72
<b>Глава 6. Проведение геммологической экспертизы некоторых экземпляров изумрудов</b>	73
6.1 Результаты проведения экспертизы представленных образцов	84
Заключение	85
Список использованных источников	86

## ВВЕДЕНИЕ

Геммология (от лат. «*gemma*» - самоцвет, драгоценный камень, и «*логос*» - наука) – наука о редких минералах. Геммология - это сравнительно молодая наука, тесно связанная с минералогией, петрографией и кристаллографией.

Кроме методов указанных наук она использует методы физики, химии, петрологии, геологии и зоологии.

Основными задачами геммологии являются:

- применение неразрушающих инструментальных методов исследования вещества к изучению драгоценных материалов;
- изучение декоративных свойств и характерных особенностей цветных камней с целью использования их для изготовления украшений, декоративных предметов или произведений искусства;
- совершенствование процессов облагораживания ювелирно-поделочного сырья.

Основными целями геммологии являются:

- разработка критериев диагностики природных и синтетических самоцветов;
- внедрение в ювелирное дело новых цветных камней и расширение возможностей использования уже известных минералов.

В настоящее время как в Казахстане, так и в мире, прежде всего необходимы знания о товарных свойствах драгоценных камней. Существует разрыв между теми знаниями, которые можно получить при покупке камня или ювелирного изделия, и той информацией, которая необходима покупателю.

Современная геммология, являясь синтетической наукой, решает широкий спектр различных задач драгоценной отрасли экономики, от вопросов происхождения драгоценных материалов (камней и металлов) до их применения и стоимости, то есть изучает фактически различные формы движения драгоценных материалов. Такие вопросы, как: «что относить к драгоценностям?», «как их диагностировать?» и «сколько они стоят?» - всегда стояли, стоят и, вероятно, еще долго будут стоять перед пограничной и таможенной службами всех стран мира, поскольку драгоценные материалы являются не только товаром и валютой, но также и одними из первых объектов контрабанды. Эти вопросы интересуют сотрудников правоохранительных органов и простых людей.

Квалифицированное осуществление геммологической экспертизы определяется наличием хорошо развитой научно-практической инфраструктуры геммологической отрасли. Современная геммология, имея собственную теоретическую базу специальных познаний, формирует специфический набор научно-правовых положений, методологических основ,

технологических мер и технических средств необходимых и достаточных для разрешения всех задач, стоящих перед разными ее областями: генетической, определительной, технологической, экономической и прикладной.

Геммологическая экспертиза, как и любая другая, имеет свой предмет, объект, задачи и методы исследования. К предмету экспертизы относятся вопросы происхождения, строения, состава, свойств, стоимости и применения драгоценностей. К последним относятся материалы (и изделия), обладающие совокупностью уникальных декоративно-эстетических, физико-химических и технических свойств. Эти материалы (металлы и камни) естественного происхождения являются основными объектами геммологической экспертизы. Однако человеку всегда не хватало этих материалов, поэтому он с незапамятных времен пытался получить их искусственным путем. Помимо синтетических аналогов технического назначения в мире (на рынке, в обороте) накопилось большое количество различных фальсификатов, подделок, имитаций и пр. Они также являются объектами геммологической экспертизы.

К объектам геммологической экспертизы следует отнести и коллекционные геологические материалы, которыми являются:

- образцы природных ископаемых образований (неорганических и органических), характеризующие состав и строение Земли;
- объекты, имеющие познавательную (культурно-просветительскую и научно-историческую) значимость, декоративно-эстетическую ценность и прикладное назначение, не нуждающиеся в обогащении и облагораживании и не подлежащие дальнейшей промышленной обработке.

Таким образом, геммологическими объектами являются:

- драгоценные и полудрагоценные материалы;
- синтетические аналоги и имитации, находящиеся в любом виде и состоянии (в сырье, в химических соединениях, сплавах, полуфабрикатах, заготовках, промышленной продукции, изделиях, ломе, отходах и т.д.);
- коллекционные геологические материалы.

# ГЛАВА 1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, ОЦЕНИВАЕМЫЕ ПРИ ДИАГНОСТИКЕ ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ

## 1.1. МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ

Природные кристаллы, за малым исключением, имеют гладкие кристаллические грани. В небольших кристаллах эти грани оптически плоские и дают четкие отражения предметов (как в оконном стекле), у более крупных кристаллов грани часто бывают не такими совершенными, и отражения в них оказываются несколько размытыми. Плоские грани – это внешнее выражение правильности внутреннего расположения атомов, характеризующего кристаллическое состояние вещества. Наука, изучающая, как происходит развитие этих естественных граней и как они размещаются в пространстве, представляет собой отрасль кристаллографии и называется морфологией кристаллов. Знание морфологии драгоценных минералов часто необходимо для определения таких камней в необработанном состоянии, это знание имеет также большое значение для мастера, желающего провести наилучшую огранку камня.

### 1.1.1. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

В хорошо сформированных кристаллах, например, в кристаллах граната (рисунок 1.1) или циркона, хорошо видны системы подобных друг другу граней. Расположение этих подобных граней определяет симметрию кристалла (а в конечном счете – симметрию его внутренней атомной структуры).

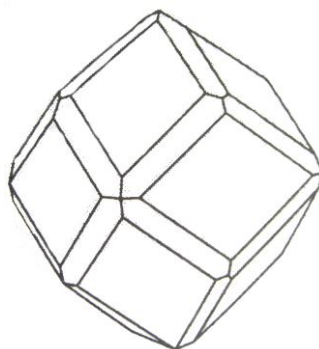
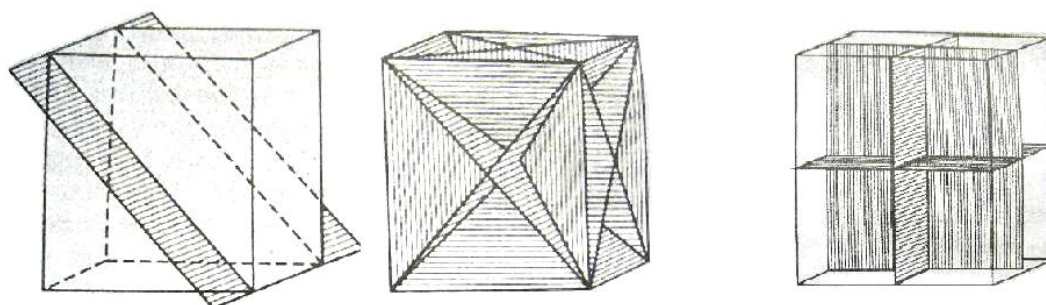


Рисунок 1.1 – Кристалл граната

Все кристаллы имеют одинаковую симметрию, но у кристаллов разных веществ симметрия может быть очень различной. Так, гранат имеет очень высокую симметрию, циркон – несколько меньшую, а ортоклаз и ак-

синит – еще более низкую симметрию. Элементы симметрии, присущие кристаллам, делятся на три типа. В приведенных до сих пор примерах каждой грани кристалла соответствует подобная и параллельная грань на его противоположной стороне, и о таких кристаллах говорят, что у них имеется центр симметрии. Однако в ряде веществ рост кристаллов происходит в общем случае так, что по меньшей мере некоторые грани не имеют параллельных одинаковых граней, - у них нет центра симметрии.

Второй элемент симметрии – плоскость симметрии. Такой плоскостью кристалл можно мысленно разделить на две совершенно одинаковые части, но кристаллографическое понимание плоскости симметрии отличается от чисто геометрического одним важным ограничением. Две части кристалла не только должны быть одинаковыми, но они должны располагаться относительно плоскости симметрии как предмет и его зеркальное отражение. Таким образом, если в простом кубе существуют диагональные плоскости симметрии, располагающиеся под прямыми углами к каждой квадратной грани, то в прямоугольном параллелепипеде плоскостей кристаллографической симметрии, которые занимали бы диагональное положение, нет. Количество хорошо выраженных плоскостей симметрии изменяется от одного вещества к другому в широких пределах. В простом кубе мы видим 9 плоскостей симметрии: три плоскости одного вида проходят параллельно граням куба (рисунок 1.2, а) и шесть – диагонально (рисунок 1.2, б).



а) Диагональные плоскости;

б) Три главные плоскости

Рисунок 1.2 – Плоскости симметрии в кубе

В ортоклазе имеется одна плоскость симметрии (рисунок 1.3), а в кварце и аксините нет ни одной.

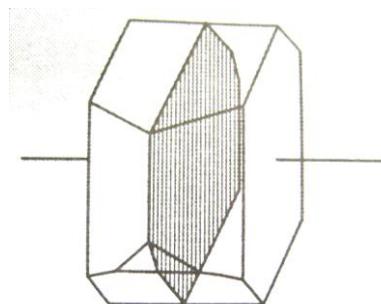


Рисунок 1.3 – Единственная плоскость симметрии в кристалле ортоклаза

Третий элемент кристаллографической симметрии – ось симметрии. Если кристалл поворачивается вокруг такой оси, он совмещается сам с собой за полный оборот  $n$  раз; число  $n$  называется порядком оси. В кристаллах бывают оси симметрии четырех разных порядков:

При  $n = 2$  совмещение происходит через  $180^\circ$  - это ось 2-го порядка (двойная ось);

При  $n = 3$  совмещение происходит через  $120^\circ$  - это ось 3-го порядка (тройная ось);

При  $n = 4$  совмещение происходит через  $90^\circ$  - это ось 4-го порядка (тетрагональная ось);

При  $n = 6$  совмещение происходит через  $60^\circ$  - это ось 6-го порядка (гексагональная ось).

Как и в отношении плоскостей симметрии, различные вещества могут иметь самые разнообразные сочетания осей симметрии. Различные сочетания осей симметрии дают основу для классификации кристаллов [8].

### 1.1.2. ФОРМА И ГАБИТУС

Хотя все кристаллы одного и того же вещества должны иметь одно и то же сочетание элементов симметрии, это не означает, что облик всех кристаллов будет одинаковым. Гранат, обладающий такой же симметрией, как и просто куб (13 осей, 9 плоскостей и центр), часто встречается в виде кристаллов с ромбическими гранями, т.е. в виде ромбододекаэдров, также встречаются тела с 24 гранями – икоситетраэдры (трапецоэдры), и эти два вида кристаллов описываются как различные простые формы.

Простую форму можно точно определить как «совокупность граней, отвечающую данной симметрии, если дана одна грань».

Во внешней форме кристаллов отражена как внутренняя симметрия, так и особенности роста, во многом обусловленные средой их формирования. Для характеристики внешних элементов, присущих тому или иному кристаллу, имеется специальный термин — габитус. Габитус (по-латыни

внешность, наружный вид) – характерная форма или комбинация форм кристалла, включая характерные неправильности.

Различные вариации облика различных кристаллов одного и того же вещества называются вариациями габитуса, который зависит от относительного развития различных форм.

При изображении кристаллов на рисунках все грани одной формы иногда отмечаются одинаковыми буквами, но, к сожалению, общепринятые принципы буквенного обозначения отсутствуют. Ввиду того, что выражение «проста форма» в кристаллографии имеет специальное значение, надо тщательно следить за тем, чтобы не использовать его в общем значении, т.е. для описания общего облика кристалла, для чего существует особый термин – «габитус».

### 1.1.3. СИНГОНИИ И ВИДЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ

Кристаллы группируются в сингонии (системы), которые легко определить по характерным для них элементам симметрии. Принято выделять семь таких сингоний.

Триклинная сингония включает все кристаллы, не имеющих ни осей, ни плоскостей симметрии.

Моноклинная сингония включает все кристаллы, имеющих одну двойную ось или одну плоскость симметрии.

Ромбическая сингония включает все кристаллы, имеющие три взаимно перпендикулярные двойные оси (или их эквиваленты).

Тригональная сингония включает все кристаллы, имеющих одну тройную ось.

Гексагональная сингония включает все кристаллы, имеющие одну гексагональную ось (ось 6-го порядка).

Тетрагональная сингония включает все кристаллы, имеющие одну четверную (тетрагональную) ось (ось 4-го порядка).

Кубическая (правильная, изометрическая) сингония включает все кристаллы, имеющие четыре оси, параллельные диагоналям куба и наклоненные одна к другой под углом  $70^{\circ}32'$ .

Кристаллы различных сингоний (систем) в свою очередь делятся по совокупности элементов симметрии, которые дополняют характерные элементы сингонии, указанные выше. Существуют 32 вида симметрии, но многие из них имеют очень небольшое значение и редко встречаются среди минеральных образований. В каждой сингонии подавляющее число известных представителей обнаруживают степень симметрии, максимально возможную для данной сингонии: они принадлежат к так называемому голоэдрическому виду симметрии данной сингонии. Здесь нам необходимо упомянуть все голоэдрические и только несколько других видов симметрии, в которые попадают важнейшие драгоценные минералы.

Триклинная сингония. Голоэдрический класс: пинакоидальный. Единственный элемент симметрии – центр симметрии. Общая форма – пинакоид; поскольку каждая форма состоит из пары параллельных граней, в реальных кристаллах должны существовать не менее трех таких форм. Этот вид симметрии выражен в плагиоклазах, кианите и родоните.

Моноклинная сингония. Голоэдрический класс: призматический. Элементы симметрии: 1 двойная ось, 1 плоскость (под прямым углом к оси) и центр симметрии. Особые формы – различные виды пинакоидов, общая форма – призма. Примерно половина всех известных кристаллических веществ относится к этому классу.

Ромбическая сингония. Голоэдрический класс: ромбобипирамидальный. Элементы симметрии: 3 взаимно перпендикулярные двойные оси, 3 плоскости (под прямым углом к осям) и центр симметрии. Особые формы – пинакоиды и призмы; общая форма – бипирамида.

Тетрагональная сингония. Голоэдрический класс: дитетрагонбипирамидальный. Элементы симметрии: 1 тетрагональная ось и 4 двойные оси, перпендикулярные ей, 5 плоскостей симметрии (под прямым углом ко всем осям) и центр симметрии. Имеется большое количество особых форм; произвольно расположенная грань повторяется в виде четырех пар граней вокруг четверной оси, а они отражаются симметрично в нижней части кристалла, образуя таким образом, дитетрагональную бипирамиду.

Гексагональная сингония. Голоэдрический класс: дигексагонбипирамидальный. Элементы симметрии: 1 гексагональная ось, 6 двойных осей (под прямым углом к оси 6-го порядка), 7 плоскостей симметрии и центр симметрии. Этот класс – гексагональный аналог голоэдрического класса тетрагональной сингонии. Среди особых форм фигурируют пинакоиды, призмы и гексагональные бипирамиды; общая форма имеет 6 пар граней, симметрично повторяющихся, что приводит к образованию дигексагональной бипирамиды.

Тригональная сингония. Голоэдрический класс: дитригонскаленоэдрический. Элементы симметрии: 1 тройная ось, 3 двойные оси, 3 плоскости (под прямым углом к двойным осям) и центр симметрии. Имеется ряд особых форм, в том числе ромбоэдр (рисунок 1.4).

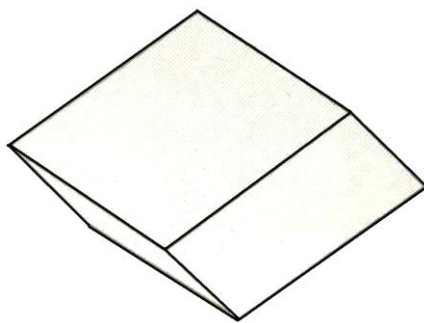


Рисунок 1.4 – Ромбоэдр

Общая форма, в которой отсутствует горизонтальная плоскость симметрии, - скаленоэдр, а не бипирамида, его название происходит от слова *scalene* (разносторонний, косой) – по облику неравносторонних треугольных (рисунок 1.5).

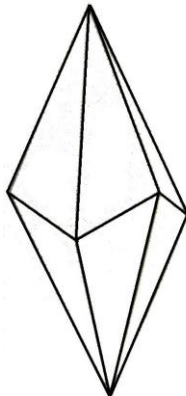
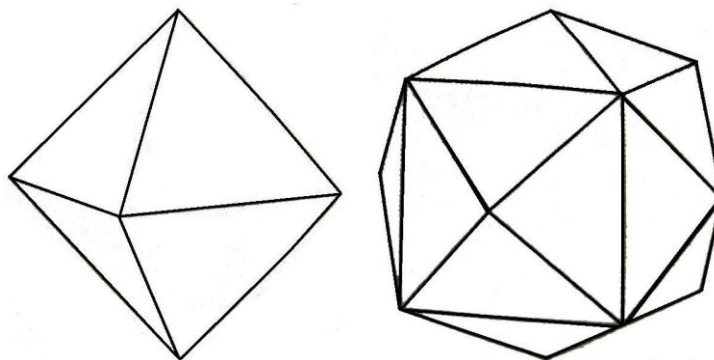


Рисунок 1.5 – Скаленоэдр

Кубическая сингония. Голоэдрический класс: сорокавосьмигранники. Элементы симметрии: 3 оси 4-го порядка, 4 тройные оси, 6 двойных осей, 3 плоскости, расположенные под углом к осям 4-го порядка, 6 других плоскостей (перпендикулярных двойным осям), центр симметрии. Из особых форм для всех видов симметрии кубической сингонии типичны куб и ромбододекаэдр. Среди других особых форм этого класса – октаэдр, преломленный куб (рисунок 1.6), икоситетраэдр и преломленный октаэдр.



Октаэдр

Преломленный куб

Рисунок 1.6 – Особые формы кубической сингонии

В кристаллах алмаза иногда четко видна 48-гранная общая форма (сорокавосьмигранник) (рисунок 1.7).

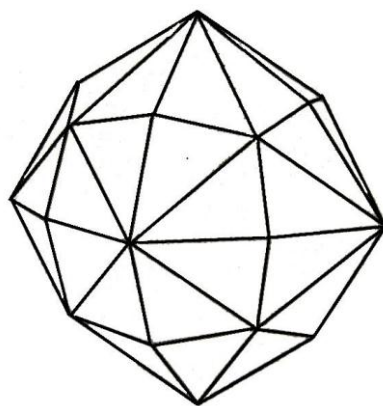


Рисунок 1.7 - Сорокавосьмигранник

Рост искаженных кристаллов. Естественные кристаллы редко образуются путем идеально симметричного роста, чаще они более или менее искажены. В идеально правильном октаэдре все восемь граней должны быть равносторонними треугольниками, но кристаллы алмаза и шпинели, имеющие этот габитус, могут выглядеть так, как показано на рисунке 1.8. На первый взгляд такое искажение формы кристаллов делает полностью несостоятельными предыдущие рассуждение о симметрии кристаллов, однако работами кристаллографов XVII и XVIII столетий было установлено, что хотя размер и вид граней в кристаллах данного вещества могут меняться от одного образца к другому, угол между соответствующими гранями остается постоянным. Углы между гранями можно измерить с помощью простого инструмента – гониометра, но точная интерпретация таких измерений обычно требует изображения результатов измерений на специальной диаграмме. Эта процедура редко бывает необходима при изучении драгоценных камней, и здесь она не рассматривается. За исключением случайных редких необычных кристаллов или исключительно сильно искаженных форм, большинство кристаллов драгоценных минералов легко определяется, после небольшой практики по внешнему виду [17].

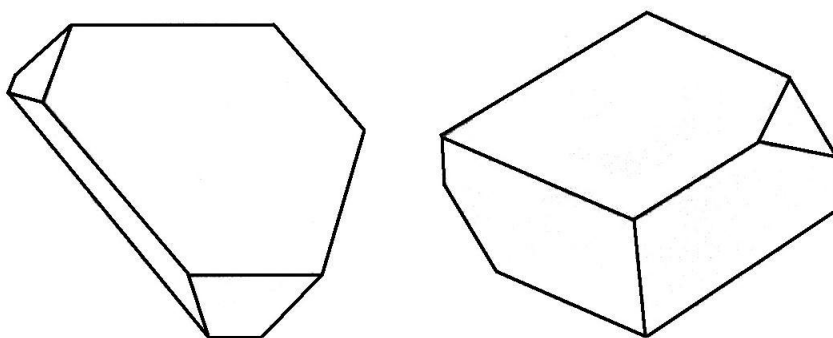


Рисунок 1.8 – Примеры искаженного октаэдра

### 1.1.4. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ОСИ И ИНДЕКСЫ ГРАНЕЙ

Для целей описания положение каждой грани на поверхности кристалла приводится к системе трех прямых линий, пересекающихся в начале координат, так же как это делается в геометрии. Эти прямые линии называются кристаллографическими осями. До того, как стало возможным изучать внутреннюю структуру кристаллов непосредственно, с помощью рентгеновских лучей, положение этих осей определялось по внешней морфологии. Проще всего эти оси можно себе представить в объемных «единичных ячейках», из которых, как теперь известно, и построены все кристаллы (рисунок 1.9).

В кубической сингонии кристаллографические оси – это система трех равных отрезков  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , параллельных ребрам единичного куба и расположенных под прямыми углами. В тетрагональной сингонии элементарная ячейка – прямая призма квадратного сечения; кристаллографические оси опять располагаются под прямыми углами, но вертикальная ось  $c$  (параллельная четвертой оси симметрии) отличается по длине от одинаковых горизонтальных отрезков  $a_1$ ,  $a_2$ . Осевое отношение  $c/a$  определяется как отношение длин сторон элементарной ячейки.

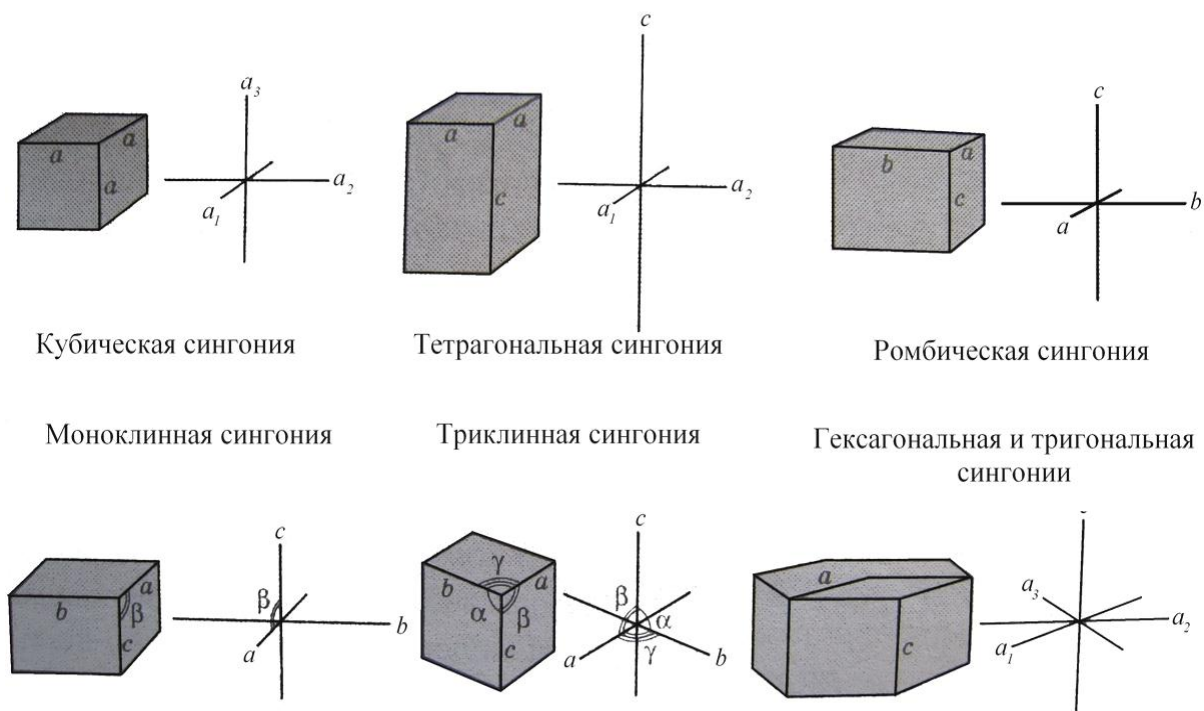


Рисунок 1.9 – Элементарные ячейки и кристаллографические оси

В ромбической сингонии элементарная ячейка – это прямоугольный параллелепипед с разными по величине отрезками  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , параллельными

трем двойным осям симметрии и также расположенные под прямыми углами.

В моноклинных кристаллах структура такова, что выбрать элементарную ячейку, в которой оси располагаются под прямыми углами, уже нельзя. Ячейка здесь представляет собой наклонную призму, условно помещающуюся так, чтобы ось  $a$  оказалась наклоненной в сторону наблюдателя вниз, образуя в плоскости симметрии угол  $\beta > 90^\circ$  с вертикальной осью  $c$ ; кристаллографическая ось  $b$  параллельна двойной оси симметрии и, следовательно, перпендикулярна плоскости, содержащей оси  $a$  и  $c$ .

В кристаллах, относящихся к триклинной сингонии, осей, идущих под прямыми углами, нет и кристаллографические оси располагаются неправильно; три неравные оси  $a$ ,  $b$ ,  $c$  наклонены друг к другу под углами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ни один из которых не равен  $90^\circ$ .

В гексагональной и тригональной сингониях оказалось удобным использовать систему четырех кристаллографических осей: трех горизонтальных осей  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , расположенных под углами  $120^\circ$  друг к другу, и вертикальной оси  $c$ , перпендикулярной плоскости, содержащей первые три оси (следовательно, ось  $c$  параллельна шестерной или тройной оси симметрии).

Для обозначения взаимного расположения граней по отношению к кристаллографическим осям используется система индексов граней, или символов Миллера. Плоскость, отсекающая от кристаллографических осей отрезки, соотносящиеся между собой как ребра элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , называется единичной плоскостью. Если ребра одинаковы, то индекс записывается 111. Индекс любой другой грани кристалла записывается  $(hkl)$ , где  $a/h$ ,  $b/k$ ,  $c/l$  – отрезки, отсекаемые этой гранью на трех осях [22].

Таким образом, чтобы определить индекс какой-либо грани, надо разделить параметрические отрезки на отрезки, отсекаемые этой гранью, сокращая, если требуется, дроби.

Тот факт, что в кристаллах всех симметрий существуют такие простые соотношения, позволил сформулировать закон рациональности индексов. Из этого закона следуют важные выводы, касающиеся характера внутренней структуры кристаллов; эти выводы полностью подтвердились затем при рентгенокопии кристаллов.

### 1.1.5. ДВОЙНИКОВАНИЕ

Кристаллы многих минералов часто встречаются в виде сростков двух индивидов, располагающихся либо так, что один индивид служит как бы отражением другого в так называемой двойниковой плоскости, либо так, что их можно совместить, повернув на  $180^\circ$  (на пол-оборота) вокруг определенной линии – двойниковой оси, которая может быть ребром кристалла или перпендикуляром к какой-нибудь грани; в случае центрально-

симметричных кристаллов эту линию можно определить любым из этих способов. Такие сросшиеся кристаллы называются двойниками. Двойниковая плоскость располагается под прямым углом к двойниковой оси, и часто она же является плоскостью срастания, общей для двух индивидов. Некоторые виды кристаллов образуют сростки по нескольким законам двойникования.

Следует заметить, что, хотя взаимная ориентировка двух частей кристалла может описываться как результат вращения, на самом деле никакого поворота, чаще всего, не было и кристаллы, образующие двойник, росли в одном и том же положении. Во время роста часть структуры строится в обратном направлении.

Иногда после образования кристалл подвергается значительному давлению, которое приводит к повороту ориентировки части кристалла. Это явление известно как механическое двойникование, так как в этих случаях подвижка в кристалле происходит уже после завершения его роста. Такие кристаллы раскалываются, как правило, по плоскостям, разделяющим индивиды, об этих кристаллах говорят, что они обладают отдельностью.

#### 1.1.6. ИЗОМОРФИЗМ И ПОЛИМОРФИЗМ

Важной особенностью кристаллизации является то, что химический состав вещества может изменяться без существенной перестройки общего каркаса, образуемого атомами. В веществах такого рода морфология кристаллов остается одинаковой или почти одинаковой, и, если кристаллы не относятся к кубической сингонии, при изменении химического состава происходит постепенное изменение углов между гранями и физических свойств: показателей преломления и удельного веса. Это свойство называется изоморфизмом.

Противоположное явление изоморфизму: при сходстве химического состава происходит значительное изменение морфологии кристаллов и, как правило физических свойств (в том числе часто меняется основной каркас структуры. Если вещество встречается в двух различных кристаллических модификациях, его называют диморфным, если в трех – триморфным, общее название такого явления – полиморфизм [13].

### 1.2. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Геометрическая теория трехмерных структур была полностью разработана еще в прошлом столетии. Однако вплоть до конца первого десятилетия нашего века кристаллографы не могли изучать эти структуры непосредственно и хорошо осознавали, что это происходит из-за малого разме-

ра элементарных ячеек по сравнению с длинами волн видимого света. В 1912 г. Лауэ и его помощники впервые доказали, что, проходя через кристалл, пучок рентгеновских лучей испытывает дифракцию. Дифрагированный пучок образовал на фотопластинке состоящий из пятен узор, симметрия которого была непосредственно связана с симметрией кристалла, находившегося на пути пучка. Способ Лауэ, как средство изучения кристаллических структур, был с того времени усовершенствован и заменен другими методами, которые позволяют специалистам по рентгенокопии кристаллов определять размер и форму элементарной ячейки большинства кристаллических веществ, а также расположение содержимого этой ячейки.

Многие из физических свойств драгоценных камней непосредственно связаны с атомной структурой и характером действующих в ней связей. Еще большую твердость может дать гомеоплярная связь, хороший пример которой мы видим в алмазе. Спайность, обычно, оказывается параллельной тем плоскостям в структуре, в которых атомы группируются наиболее тесно, следовательно, направление спайности перпендикулярно наибольшему разделению соседних атомов. Если в структуре имеется два или больше типов связей, то спайность развивается поперек наиболее слабых связей.

Оптические свойства также связаны со структурой. Показатель преломления алмаза и сфалерита высок, вследствие гомеоплярного характера всех действующих в них связей. Структура определяет симметрию оптических свойств.

### 1.2.1. ОТРАЖЕНИЕ, ПРЕЛОМЛЕНИЕ И ДИСПЕРСИЯ СВЕТА

Поскольку камень, пригодный для целей украшения, должен привлекать к себе взгляды, наиболее важны с этой точки зрения его оптические свойства. В самом деле, все искусственные огранки искусственных камней состоит в том, чтобы придать камню такую форму, при которой наилучшим образом проявятся именно эти свойства.

Поведение светового луча, наталкивающегося на поверхность, разделяющую какие-либо две среды, одинаково вне зависимости от природы этих сред. Прохождение луча света из одной среды в другую изучал в начале XVI века Снеллиус. Он вывел следующие законы преломления света:

1. Преломленный луч лежит в плоскости, содержащей падающий луч и нормаль к плоской поверхности, разделяющей две среды.
2. Угол  $r$ , образуемый преломленным лучом с нормалью, связан с углом  $i$ , образуемым падающим лучом с тем же направлением, следующим уравнением:

$$n \sin i = n' \sin r,$$

где  $n$  и  $n'$  – константы двух сред, называемые показателями преломления.

Измерение этих показателей служит одним из первых параметров, по которым происходит разделение камней.

С различной величиной показателя преломления вещества для света разного цвета связаны такие явления, как радуга и сияние, наиболее ярко проявляющиеся у алмаза и циркона. При попадании луча дневного света внутрь камня, он становится не белым, а разлагается в спектр. Показатель преломления последовательно возрастает при уменьшении длины световой волны, вследствие чего в обычном спектре один его конец – фиолетовый. Затем идут цвета: синий, зеленый, желтый, оранжевый и на другом конце спектра – красный. Угловая ширина спектра, т.е. разница в показателях преломления для разных частей спектра – разная. Это и есть дисперсия света, которая вызывает «игру», сияние драгоценных камней.

Величины дисперсии света приводятся в справочных данных физических свойств минералов. Обычно в качестве стандартов используется линия  $B$  ( $6870 \text{ \AA}$ ) и линия  $G$  ( $4308 \text{ \AA}$ ). Для точного определения дисперсии света в каком-либо камне надо использовать монохроматический свет с длиной волны, максимально приближенной к границе спектра, т.е. к линии  $B$  или к линии  $G$ .

### 1.2.2. БЛЕСК И ИГРА КАМНЯ

Прежде отмечалось, что всегда, когда свет падает на поверхность, отделяющую одну среду от другой, часть света отражается в первую среду, а другая часть уходит во вторую среду, преломляясь на границе. Исключение составляет случай, когда вторая среда обладает большей преломляющей способностью, а угол падения превышает соответствующий угол полного внутреннего отражения. В случае граненого камня, рассматриваемого в воздушной среде, часть света всегда отражается, а остаток проходит в камень. Отношение количества отраженного света к преломленному частично зависит от угла падения, но, главным образом, от природы камня: его светопреломления и характера поверхности. Величина этого отношения определяет блеск камня: чем больше доля отраженного света, тем ярче блеск.

Выделяют пять различных видов блеска, яркость каждого из них зависит от гладкости полированной поверхности. От тусклой или матовой, т.е. неровной поверхности падающий свет рассеивается, отражаясь во многих направлениях, и ни по одному из направлений не образуется яркого отражения. Все драгоценные камни хорошо отполированы и имеют значительный блеск, однако такие материалы, как бирюза, нельзя отполировать из-за мягкости, вследствие чего они всегда тусклые.

Выделяют следующие виды блеска:

- 1) Алмазный, характерный для алмаза;
- 2) Стекланный, как на поверхности излома разбитого стекла;
- 3) Смоляной, подобный блеску смол, очень похож на него жирный блеск;
- 4) Перламутровый, как на поверхности жемчуга, он обычно проявляется на поверхности спайности кристаллов;
- 5) Шелковистый, характерный для волокнистых минералов.

Только редкие драгоценные камни настолько преломляют свет, что иногда дают алмазный блеск. Иногда встречаются крупные и чистые куски касситерита, блеск которых может поспорить с блеском алмаза. Блеск драгоценных камней, обладающих преломлением света, близким к преломлению в алмазе, например, блеск циркона, сфена, корунда, занимает промежуточное место между алмазным и стекланным. Типичным примером минерала со стекланным блеском является кварц. Большинство драгоценных камней имеет стекланный блеск различной яркости, в целом более твердые и сильнее преломляющие виды обладают ярким блеском.



Рисунок 1.10 – Кошачий глаз

Оптические эффекты, известные под названием «игра света», обусловлены отражением света от линейных неоднородностей внутри камня. Переливчатость света, или «кошачий глаз» (рисунок 1.10), возникает из-за наличия пучка линий, параллельных какому-то одному направлению. Если на камень смотреть под прямым углом к этому направлению, то видно полосу света, пересекающую этот пучок. Чем тоньше линии, тем четче светлая полоска.

### 1.2.3. ДВУПРЕЛОМЛЕНИЕ

Оптические явления, характерные для драгоценных камней, осложняются способностью этих камней расщеплять луч света на два луча, имеющие различные характеристики. Впервые явление двупреломления было обнаружено в 1669 г. датским ученым Бартолином. Он заметил, что пластинки некоторых прозрачных минералов (исландский шпат) обладают

свойством давать двойное изображение предметов, если смотреть на них сквозь минерал. Природа дупреломления была установлена Х. Гюйгенсом. Он доказал, что в кристаллах, подобных исландскому шпату, один из лучей подчиняется закону Снеллиуса. Такой луч называется обыкновенным, и его показатель преломления обозначается символом  $\omega$ . Другой луч ведет себя иначе и называется необыкновенным. Его показатель преломления меняется в зависимости от пути прохождения через кристаллическую структуру и может менять значение от  $\omega$  до предельного значения  $\varepsilon$ . Показатель  $\varepsilon$  в разных веществах может быть больше или меньше, чем  $\omega$ . Кристаллы, в которых обыкновенный луч распространяется быстрее всех других возмущений, называют оптически положительным (например, кварц). Кристаллы, в которых обыкновенный луч распространяется медленнее всего, называются отрицательными (например, кальцит).

Таким образом, если свет исходит из некоторой точки внутри одноосного кристалла, то спустя единицу времени, обыкновенный луч достигнет поверхности радиусом  $\frac{1}{\omega}$ , а необыкновенный луч за то же время достигнет поверхности фигуры, которая представляет собой эллипсоид вращения с полуосями  $\frac{1}{\varepsilon}$ ,  $\frac{1}{\omega}$ . Это две поверхности, взятые вместе, образуют волновую поверхность кристалла. В положительных кристаллах сфера включает в себе эллипсоид; в отрицательных кристаллах наоборот: эллипсоид содержит в себе сферу (рисунок 1.11).

То, что фронт необыкновенной волновой поверхности имеет форму эллипсоида, вносит в оптические исследования дупреломляющих кристаллов значительные сложности. Для сферического волнового фронта нормаль совпадает с направлением луча, но для эллипсоидного фронта эти направления не совпадают, кроме тех случаев, когда луч идет вдоль оптической оси или под прямым углом к ней. Во избежание этих трудностей при исследовании кристаллов используют схематические изображения. Самое распространенное из них – индикатриса, понятие о которой ввел Флетчер. Одноосная индикатриса – это эллипсоид вращения, построенный на осях, прямо пропорциональных показателям преломления  $\omega$ ,  $\omega$ ,  $\varepsilon$ . Индикатриса используется для того, чтобы дать количественную информацию о преломляющихся свойствах любой части кристалла. Само построение индикатрисы – это некоторое умозрительное построение, не изображающее реальный кристалл, подобное построению пространственной решетки.

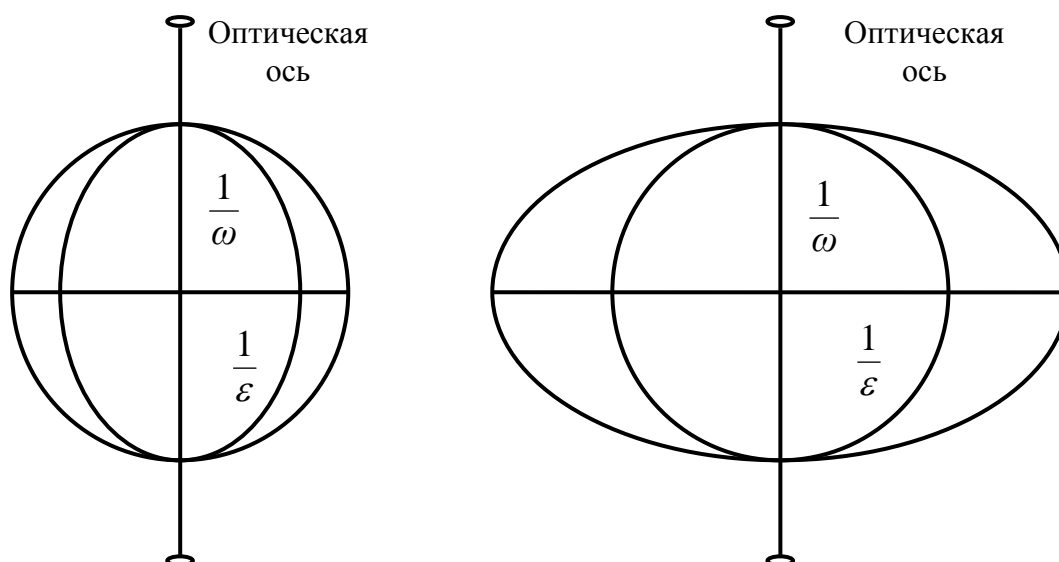


Рисунок 1.11 – Сечения волновых поверхностей положительного и отрицательного одноосных кристаллов

Большинство кристаллов, обладающих способностью к двупреломлению, кристаллизуются в тетрагональной, гексагональной и тригональной сингониях. В этих веществах имеется одно направление, по которому свет проходит без двупреломления. Это направление называется оптической осью, а сами кристаллы называются одноосными.

Кристаллы, кристаллизующиеся в ромбической, триклинной и моноклинной сингониях, являются двуосными. В таких кристаллах имеется два направления, по которым не происходит двупреломления.

Таким образом, измерение показателей преломления при явлении двупреломления дает дополнительную информацию о симметрии кристалла и его природе, что облегчает диагностику камня [1].

#### 1.2.4. ЦВЕТ, ДИХРОИЗМ И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Когда луч света проходит сквозь граненый камень, возникают различные цветовые эффекты. Самый наглядный из них – это цвет камня. Цвет камня обусловлен тем, что камень обладает свойством избирательного поглощения проходящего через него света. В связи с тем, что глаз не способен анализировать цвет, камни могут показаться очень близкими по цвету, хотя образующий эту окраску цвет составлен из разных частей спектра. Поэтому для идентификации цвета необходимо использовать различные фильтры, пропускающие избирательно узкие полосы спектра в его разных частях. Это дает возможность разделять камни, близкие по цвету, но имеющие разную природу (например, изумруд и другие зеленые камни в фильтре Челси).

В некоторых камнях падающий луч распадается на два луча, которые поглощаются по-разному. Это свойство, дающее мерцание таких камней называется дихроизмом. Самый наглядный пример дихроизма дает коричневый турмалин, который абсолютно непрозрачен для обыкновенного луча. Ранее пластинки из турмалина использовали для получения поляризованного света. В других минералах этот эффект менее нагляден, поэтому испытания на дихроизм проводят на специальных приборах – дихроскопах (рисунок 1.12).

При анализе одноосного кристалла в направлении, идущем под прямым углом к его оптической оси, получаются цвета, соответствующие его обыкновенному и необыкновенному лучам. В любом другом направлении под меньшим наклоном к его оптической оси это соотношение меняется: цвет, соответствующий обыкновенному лучу сохраняется; другой цвет будет занимать промежуточное положение между цветом, соответствующим обыкновенному лучу и необыкновенному лучу.

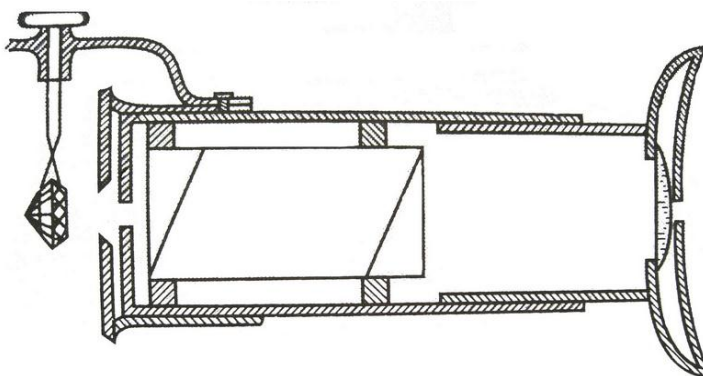


Рисунок 1.12 – Дихроскоп

При анализе двуосных кристаллов картина усложняется. В них образуются три главных цвета, а в кристаллах с низкой кристаллографической симметрией процесс еще более усложняется смещением главных направлений при изменении длины волны светового луча. Поскольку двуосные кристаллы имеют три главных цвета, то явление дихроизма в них называют трихроизмом или плеохроизмом. Однако в каждом отдельном сечении эти камни все равно обладают только двумя цветами. В общем случае при анализе на дихроизм всегда надо исследовать минерал в нескольких направлениях, т.к. можно случайно попасть на оптическую ось.

Испытание на дихроизм дает дополнительную и характерную информацию о минерале. Например, рубин: его цвета при испытании на дихроизм – пурпурный и желтовато-красный заметно отличаются друг от друга, что дает возможность отличать рубин от других менее ценных красных камней.

Явления двупреломление и дихроизм характерны для большинства прозрачных минералов, какими в подавляющем большинстве являются

драгоценные камни. Эти явления естественным образом вытекают из процессов, происходящих при попадании светового луча на поверхность камня. Знание характера двупреломления и цветов, проявляющихся при дихроизме дает неоценимую информацию о природе камня и его диагностике с точки зрения геммологии.

### 1.2.5. УДЕЛЬНЫЙ ВЕС

Прямое определение объема твердого тела неправильной формы представляет почти непреодолимую трудность, но, к счастью, для нахождения удельного веса совершенно необязательно знать объем.

Удельный вес камня – это характеристика, находящаяся для каждой разновидности в узком постоянном интервале и поэтому очень полезная для диагностики камней. Удельный вес можно установить вне зависимости от формы камня и от того, прозрачный камень или нет, но при этом камень должен быть вынут из оправы.

Определить удельный вес камня можно двумя методами: одни методы основаны на подборе жидкости такой же или почти такой же плотности, как и камень; в других производятся взвешивания, для чего требуются точные весы.

Твердое вещество плавает в жидкости, которая плотнее этого вещества, тонет в менее плотной жидкости и остается во взвешенном состоянии на любом уровне в жидкости с плотностью, в точности равной плотности этого твердого вещества. Если камень хотя бы немного менее плотный, чем жидкость, он будет подниматься к поверхности, если он чуть-чуть плотнее, он будет, конечно, опускаться на дно. Если удастся найти жидкость плотнее исследуемого камня, то камень, помещенный в нее, будет плавать на ее поверхности. Если взять жидкость менее плотную, чем камень, и способную смешиваться с более тяжелой жидкостью и будем добавлять последнюю по капле и осторожно перемешивать смесь, чтобы сделать ее плотность одинаковой во всем объеме, то в конце концов добьемся того, что камень окажется в равновесии с жидкостью и будет плавать на любом уровне. В этом случае плотность камня будет равна плотности жидкости, и если узнать плотность жидкости, то тем самым определим удельный вес камня.

Если определение удельного веса камня требуется для его диагностики, то вместо этой процедуры лучше, вероятно, проводить прямое сравнение с кусочками различных веществ, удельный вес которых известен (эти вещества называются индикаторами).

## 1.2.6. ТВЕРДОСТЬ И СПАЙНОСТЬ

Твердость камня – это сопротивление, которое оказывает его поверхность при попытке поцарапать его другим камнем или иным предметом, твердость представляет собой меру связности атомной структуры вещества. Существуют значительные различия в способности драгоценных камней противостоять износу, абразии, т.е. камни различают по твердости. Для упрощения способа выражения этого свойства минералог Фридрих Моос разработал в начале прошлого века следующую условную шкалу (рисунок 1.13), которая широко употребляется до сих пор.

Для практических целей полезно запомнить, что ноготь оставляет царапину на гипсе и более мягких веществах, и что обычное оконное стекло немного мягче полевого шпата, тогда как стальное лезвие ножа немного тверже полевого шпата, приближаясь по твердости к кварцу, и легко царапает стекло.

Таблица 1.1. – Шкала Мооса

Относительная твердость	Минерал
1	Тальк
2	Гипс
3	Кальцит
4	Флюорит
5	Апатит
6	Ортоклаз
7	Кварц
8	Топаз
9	Корунд
10	Алмаз

Говоря, что камень имеет твердость 7, мы подразумеваем, что он не царапает кварц, а кварц не царапает его. Номер по шкале твердости указывает только на порядок в распределении по твердости, но не имеет какого-либо количественного значения. Это важно учитывать, так как здесь часто допускают ошибку. Например, нельзя считать, что алмаз (10) вдвое тверже апатита (5). В действительности интервал между алмазом и корундом гораздо больше, чем между корундом и тальком – самым мягким из минералов. Промежуточные степени твердости выражаются в виде дробей. Так, число  $8\frac{1}{2}$ , относящееся к хризобериллу, означает, что он царапает топаз примерно так же, как сам царапается корундом.

Вследствие особенностей правильной атомной структуры, характерной для всех кристаллических веществ, твердость одного и того же камня может быть различной в разных направлениях. Однако для большинства веществ этот интервал настолько мал, что обычными способами обнаружить различие не удается.

Для измерения твердости минералов делались попытки применить различные методы, основанные на сопротивлении камней царапанию, истиранию, сверлению, прокалыванию и деформации поверхности. Главная особенность этих попыток – очень плохое совпадение результатов. Очевидный вывод состоит в том, что результаты разных методов несопоставимы, и что сцепление в минералах является чрезвычайно сложным свойством.

Хотя установление твердости мало помогает при определении драгоценного камня, сама эта характеристика очень важна для камня в украшениях, поскольку именно от твердости зависит долговечность его полировки и блеска.

Испытание на твердость нельзя рекомендовать для общего применения, т.к. существует очевидный риск повредить камень. Если камень заключен в оправу, желательно его вынуть оттуда и провести испытание на ободке камня, поскольку поцарапанное место можно в этом случае полностью закрыть, снова вставив камень в оправу.

Связь между атомами, входящими в некоторые кристаллические структуры, такова, что в определенных направлениях сцепление оказывается очень слабым, тогда как во всех других – значительным, иными словами, даже очень твердые минералы могут легко раскалываться по плоскостям спайности.

Следует помнить, что все камни более или менее хрупки и раскалываются при достаточно сильном ударе, но неправильную поверхность излома, имеющую обычно раковистый облик, нельзя спутать с хорошо выраженной поверхностью раскола по спайности.

Спайность присуща только кристаллическим веществам, и степень ее совершенства определяют по следующей условной шкале: весьма совершенная, совершенная, средняя и ясная, несовершенная и весьма несовершенная [2].

Алмаз – самый твердый драгоценный камень, но и его можно расколоть пополам без осколков, при этом он раскалывается по одной из трех плоскостей совершенной спайности. Это свойство алмаза принимается во внимание при его обработке, и именно с этого может начинаться процесс его огранки. Легкость, с которой драгоценный камень раскалывается, и количество имеющихся у него направлений спайности имеют важное значение при его идентификации и оценки прочности.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Одна из целей работы - выделить группу достоверных, научных, но простых методов диагностики. Проведя сравнительный анализ существующих методов, были выделены следующие:

1. определение коэффициента преломления (с помощью рефрактометра или иммерсионным методом);
2. определение спектра поглощения;
3. определение дисперсии и двойного лучепреломления;
4. исследование включений.

Эти методы дают однозначный ответ, не требуют субъективных свойств, не приводят к внешним повреждениям; их проведение возможно на камне в оправе, что является весьма немаловажным фактором.

Современный ювелирный рынок наводнен изумрудами самого разного качества и его имитациями. Это связано с тем, что: с одной стороны, изумруд - дорогой камень, и его подделка очень выгодна. С другой стороны, в связи с развитием техники производства синтетических минералов, способов облагораживания и существования других, менее ценных минералов, но похожих внешне, изумруд достаточно легко имитировать. Соответственно, возникает и необходимость его диагностики.

Для анализа были выбраны 5 образцов изумрудов из частных коллекций (рисунок 2.1), причем использовались перечисленные методы исследования.

Образец №1: кольцо, красное золото 585 проба, изумруд (Колумбия), вес 0,23 карат, цвет 2, чистота 3.

Образец №2: кольцо, красное золото 585 проба, изумруд (Колумбия), вес 0,38 карат, цвет 2, чистота 2, 5 фианитов, вес 0,035 карат.

Образец №3: кольцо, красное золото 585 проба, изумруд (Урал), вес 0,24 карат, цвет 3, чистота 4.

Образец №4: пусеты, красное золото 585 проба, 2 изумруда (Индия), вес 0,29 карат, цвет 4, чистота 4.

Образец №5: серьги, серебро 925 проба, 2 изумруда (Шри-Ланка), вес 0,859 карат, цвет 2, чистота 5.

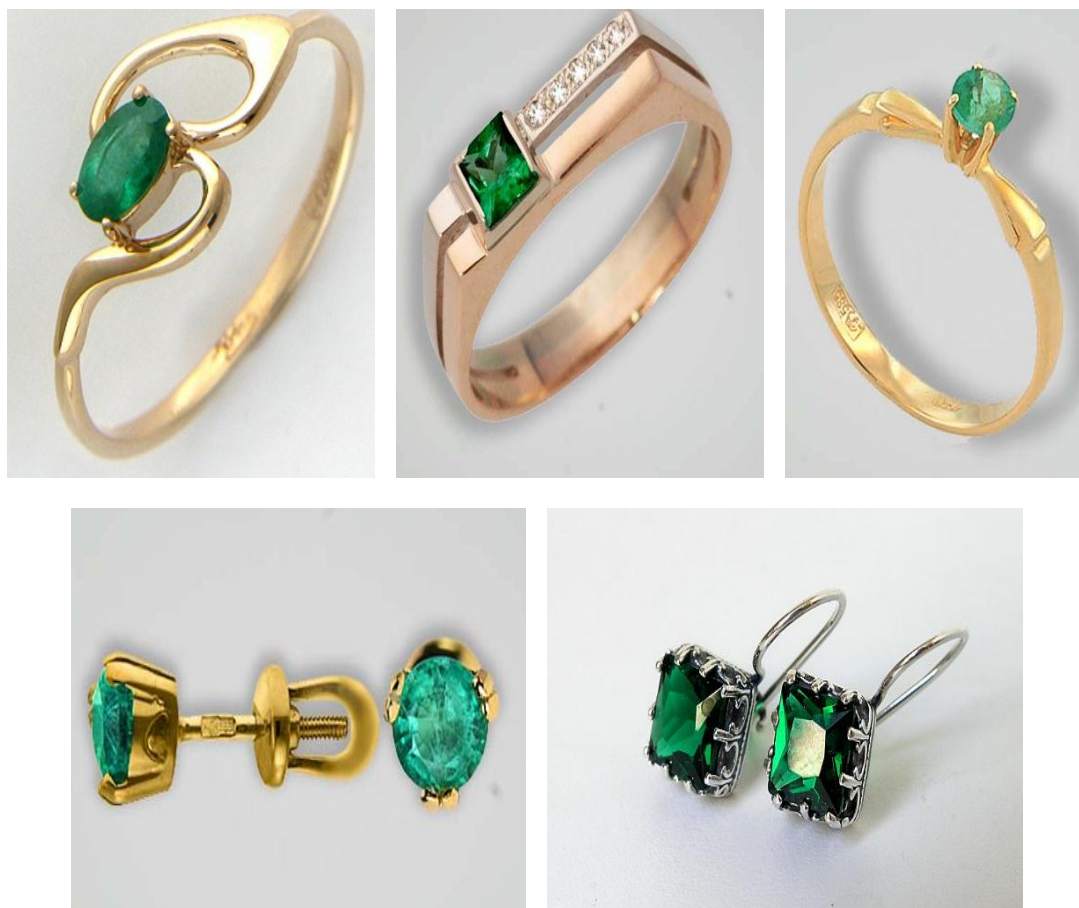


Рисунок 2.1 – Исследуемые образцы

## 2.1. ВНЕШНИЙ ОСМОТР

Для внешнего осмотра образцов использовалась складывающаяся ручная лупа Pro'sKit 8PK-MA005 (рисунок 2.2). Данная лупа имеет две линзы с увеличением  $\times 5$ , если использовать две линзы, увеличение составляет  $\times 10$ .

Десятикратное увеличение достаточно для того, чтобы различить большинство внутренних и внешних особенностей драгоценного камня. Для всех луп очень важную роль играет освещение, под которым рассматривается камень. Используемые для освещения лампы должны устанавливаться так, чтобы свет падал на камень сбоку, а не прямо в глаза. Любые особенности внутреннего строения драгоценного камня будут лучше видны на фоне темной подложки.



Рисунок 2.2 – Складывающаяся ручная лупа Pro'sKit 8PK-MA005

## 2.2. РАБОТА С РЕФРАКТОМЕТРОМ

Для определения коэффициентов преломления, двойного лучепреломления использовали рефрактометр «Рейнер» (рисунок 2.3).

В данном рефрактометре плотное стекло имеет призматическую форму, которая характерна для приборов, предназначенных для изучения жидкостей, и из него выходит параллельный пучок света, который можно собрать короткофокусным телескопическим устройством обычного вида. Шкала, имеет диапазон от 1,30 до 1,80. Отверстие прибора закрывается скользящим оранжевым фильтром, уменьшающим дисперсию входящего света. Окуляр фокусируется путем вращения, поляризующая насадка облегчает наблюдение в случае двупреломляющих камней. Поскольку стекло прибора закреплено, для измерения наименьшего и наибольшего показателей преломления необходимо поворачивать камень, делать это надо осторожно, чтобы не поцарапать стекло.

Поскольку призма рефрактометра сделана из относительно мягкого материала, следует соблюдать осторожность, чтобы не поцарапать контактную поверхность. Ни в коем случае нельзя помещать на призму алмаз, даже применяя контактную жидкость.

На призму наносится небольшое количество контактной жидкости Rayner (рисунок 2.4), специально предназначенной для данного рефрактометра с показателем преломления 1,79. Контактная жидкость используется для улучшения наблюдения, т.к. контактная жидкость преломляет сильнее чем испытуемое вещество.

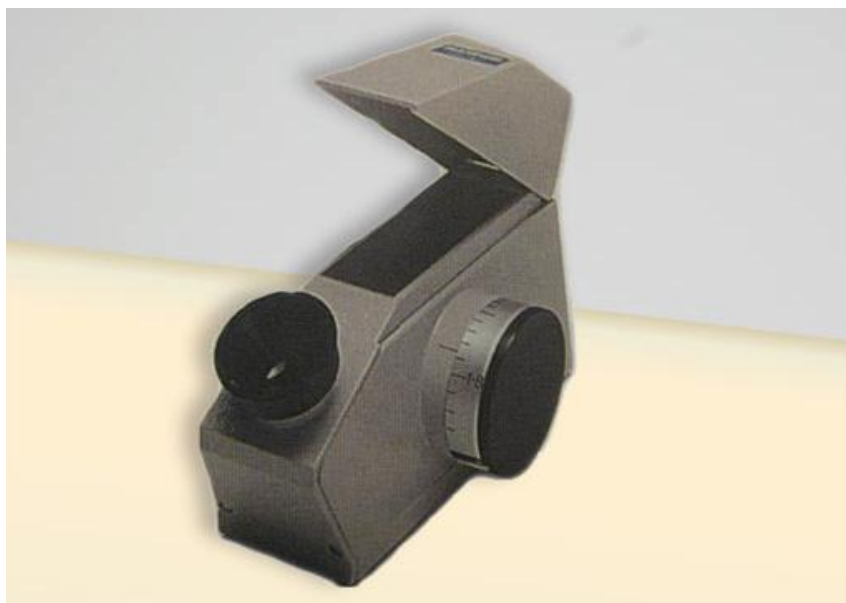


Рисунок 2.3 – Рефрактометр «Рейнер»



Рисунок 2.4 – Жидкость для рефрактометра «Рейнер»

Количество наносимой жидкости не должно превышать каплю диаметром 3 мм. Слишком большое количество жидкости приведет к тому, что камень начнет «плавать».

После помещения контактной жидкости в центр призмы рефрактометра и осторожно опускаем камень на жидкость (прежде камень необходимо очистить). Закрываем крышку рефрактометра, чтобы на камень не попадал дополнительный свет, и смотрим в окуляр. Так как показатели преломления всех образцов находятся в пределах шкалы рефрактометра, то мы видим горизонтальный край тени, отделяющий более темную верхнюю часть шкалы от более светлой нижней (рисунок 2.5). Шкала построена и отградуирована так, что там, где эта линия пересекает ее, можно прочитать значение соответствующего показателя преломления.



а – тень от однопреломляющего вещества; б – тень от двупреломляющего вещества

Рисунок 2.5 – Шкала рефрактометра

Если виден только один край (рисунок 2.5, а) и он остается в той же точке шкалы при вращении образца, этот камень является однопреломляющим. Если камень обладает двупреломлением, будут видны сразу два края тени (рисунок 2.5, б) и один край будет разделяться на два во время вращения камня.

Если камень двупреломляющий, нужно поворачивать образец на призме до тех пор, пока граница, соответствующая более низкому значению показателя преломления, не окажется в положении наименьшего показателя преломления (при этом не нужно смотреть на большее значение), запишем полученный результат. Затем снова вращаем образец пока граница, соответствующая более высокому значению показателя преломления, не укажет на максимальное значение (при этом не обращаем внимание на меньший показатель), также записываем результат. Величину двупреломления камня получаем вычитанием меньшего показателя преломления из большего.

После каждого измерения, образец осторожно сдвигают с призмы, чтобы не поцарапать стеклянную поверхность. Затем контактную жидкость удаляют с призмы и с образца.

### 2.3. РАБОТА СО СПЕКТРОМЕТРОМ

Изучение света, проходящего через окрашенный камень, имеет большое значение. Человеческий глаз не способен анализировать свет, и для разложения проходящего луча на составные части используется спектроскоп.

Мы использовали призмный спектроскоп KRUSS 1504 (рисунок 2.6). Узкий параллельный пучок белого света, пройдя через призму, превращается в полосу радужных цветов - видимый спектр. Призмный спектроскоп дает более яркий спектр, но ширина его цветных зон не равномерна, она увеличивается по мере приближения к фиолетовому краю.



Рисунок 2.6 – Призмный спектроскоп KRUSS 1504

Мы использовали микроскоп в качестве источника света. Образец помещаем на столик микроскопа, устанавливаем самое малое увеличение и убираем окуляр. Источник света, положение образца и фокус микроскопа регулируем так, чтобы цвет образца занимал все поле зрения равномерно. Затем спектроскоп устанавливаем вместо окуляра так, чтобы его щель располагалась в фокальной плоскости.

Далее необходимо отрегулировать необходимую ширину щели спектроскопа с помощью механизма перемещения, расположенного на внешней стороне корпуса.

Когда белый свет проходит через окрашенный камень, свет одних длин волн поглощается гораздо сильнее, чем других. При этом цвета, наименее поглощенные, соединяясь, воспринимаются как цвет (окраска) камня. При наблюдении в спектроскоп видно, что цвета, поглощаемые камнем наиболее сильно, выглядят как темные линии и полосы в спектре.

Разница показателей преломления камня для двух указанных длин волн принимается как характеристика дисперсии, которая почти совпадает со стандартным интервалом от  $6867$  до  $4308 \text{ \AA}$ , соответствующим эталонным френгоферовым линиям В и G солнечного спектра.

## 2.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ

Для геммолога микроскоп является одним из самых важных приборов. Неоценима помощь микроскопа, когда необходимо отличить один камень от другого, поскольку, изучив под микроскопом включения в камне, можно определить природу образца и даже место его добычи. В повседневной практике эксперту гораздо чаще приходится отличать природные камни от синтетических аналогов и определять имитации, и микроскоп совершенно необходим для выявления подделок.

Для исследования включений мы использовали микроскоп МБС-9 (рисунок 2.7). Прибор может работать в различных режимах освещения наблюдаемого объекта: а) в отраженном свете; б) в проходящем свете.



Рисунок 2.7 – Микроскоп МБС-9

При искусственном освещении свет от электролампы накаливания, проходя через конденсор, падает (в случае работы в отраженном свете) непосредственно на объект. Осветитель при этом закрепляется на шарнирном кронштейне. При работе в проходящем свете осветитель крепится в специальном гнезде на задней стенке основания стола микроскопа. Равномерное освещение по полю достигается поворотом рукоятки зеркала.

Увеличение данного микроскопа  $\times 3,5 - \times 100$ . Благодаря такому увеличению можно исследовать твердые, жидкие и газообразные включения, структурные особенности камня и наличие трещин.

## **ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ГЕММОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ**

Существует немало научных методов исследования драгоценных камней. Наука не стоит на месте и предоставляет человечеству свои новые средства исследований камня. Среди современных методов исследования драгоценных камней, я бы хотела выделить методы физического материаловедения, которые целесообразно использовать в геммологической экспертизе.

### **3.1. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ**

При научном исследовании кристаллических веществ микроскоп представляет собой один из самых важных из имеющихся инструментов. Область его применения при изучении драгоценных камней несколько ограничена характером используемого материала, который обычно нельзя резать или измельчать, а надо изучать целиком; тем не менее микроскоп используется в нескольких важных видах исследований, описание которых приводится ниже.

#### **3.1.1. НАБЛЮДЕНИЯ ПРИ ОБЫЧНОМ СВЕТЕ**

Первичная функция микроскопа - функция увеличивающего устройства. Для этой цели может использоваться простой «биологический» микроскоп с неподвижным квадратным столиком. В более сложных «петрографических» микроскопах с вращающимся круглым столиком, первоначально предназначавшихся для изучения минералов и пород, используются поляризующие устройства, которые необходимы для операций. Специально предназначен для исследования драгоценных камней стереоскопический микроскоп модели «Рейнер». В связи с тем, что современные модели микроскопов являются в основном стереоскопическими и бинокулярными, исследователь может проводить за микроскопом без напряжения длительное время, исследуя внутреннее строение драгоценных камней, в частности в сложных случаях — диагностику синтетических камней. На рисунке 3.1 приведена принципиальная схема стандартного стереомикроскопа. Как и в случае ручных луп, при использовании микроскопа нужно учесть несколько важных факторов. Это - увеличение, поле зрения, рабочее расстояние и освещение.

Комбинация систем линз объектива и окуляра дает увеличенное изображение предмета, помещенного на столик прибора. В то время как ручная линза вполне подходит для увеличения вплоть до десяти раз, под-

ходящий диапазон для микроскопа — увеличение от десяти до ста раз. Внутри этого диапазона выбраны значения, получаемые при использовании с одним и тем же окуляром разных взаимозаменяемых объективов.

При исследовании граненого камня наиболее обычной формы простейший способ — поместить табличную грань на предметное стекло и рассматривать камень через колету или же укрепить камень табличкой кверху с помощью кусочка пластилина. Если внутреннее отражение от круто наклоненных граней не позволяет исследовать камень вблизи ободка, надо использовать иммерсионную жидкость. Для целей быстрого исследования хорошо служит стеклянная пластинка, которую держат рукой над камнем, с капелькой жидкости между ним и пластинкой.

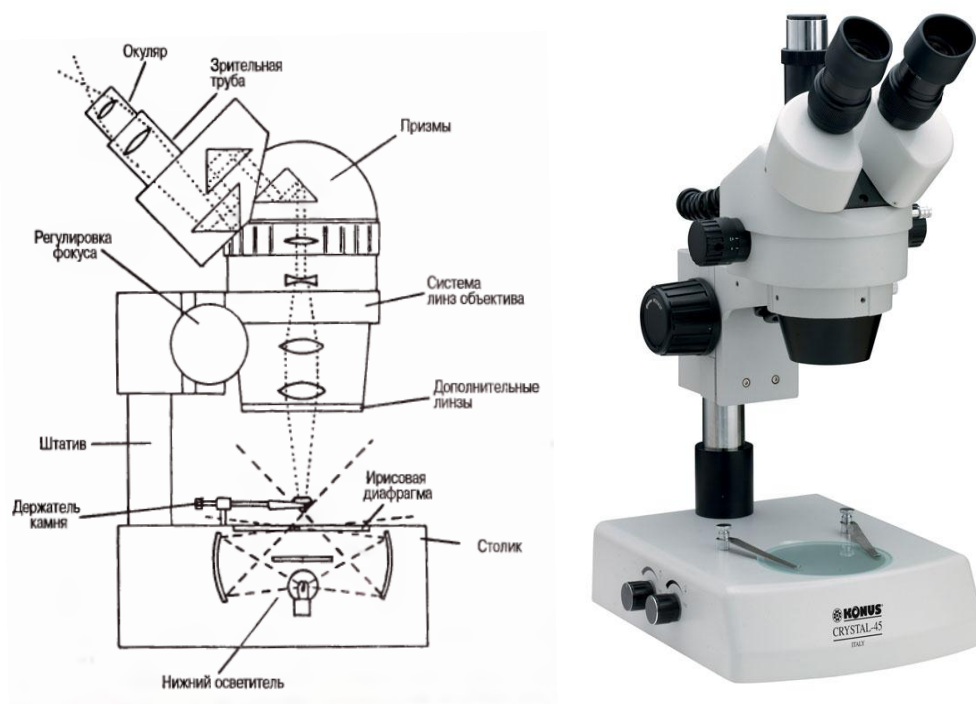


Рисунок 3.1 – Стереомикроскоп

Более прочное крепление используется в том случае, если камень помещают табличкой вниз в иммерсионную ячейку и полностью заливают жидкостью. Для качественных наблюдений нет необходимости подбирать показатель преломления жидкости, близкий к показателю преломления камня; в самом деле, чаще всего о удобнее, если контуры граней четко видны, и для большинства камней удовлетворительные результаты дает использование  $\alpha$ -монобромнафталина (показатель преломления 1,655). Камень, не имеющий пары параллельных граней, надо рассмотреть сначала через любую пару граней, расположенных почти параллельно. Иногда требуется перевернуть камень; в воздухе мы это делаем просто пальцами, а

при работе с иммерсионными жидкостями применяются пружинные держатели, изготавливаемые из нержавеющей стали.

Освещение регулируется находящимся под предметным столиком конденсором и диафрагмой, если микроскоп снабжен этими устройствами. Иногда более удобно освещение с темным фоном: прямой луч задерживается и камень виден на темном фоне в косых отраженных лучах. Устройства для такого освещения различны в разных приборах и представляют собой модификации специального конденсора или другие приспособления.

В микроскопе модели «Сейнер» имеются встроенное устройство для освещения со светлым и темным полем, а также специально сконструированный наклонный осветитель; эти устройства могут использоваться в различных комбинациях. Еще одно удобное добавочное приспособление, позволяющее менять угол освещения при работе с любым микроскопом, - волокнистый световод.

Для наблюдений в обычном свете некоторые исследователи предпочитают бинокулярный микроскоп; в этом случае особенно эффективны наблюдения на темном фоне. Однако оборудовать бинокуляр поляризационным устройством, необходимым для выполнения описываемых ниже операций, довольно трудно [2].

Со времени сэра Дэвида Брюстера и Г. Сорби, работавших в начале XIX в., включения в кристаллах изучались многими исследователями. В области драгоценных камней такое изучение получило новый импульс благодаря работам Г. Мичела и Э. Гюбелина, доказавших важность изучения включений для различных целей: для отличия природных камней от синтетических материалов и имитаций, для установления того, из какой местности взяты образцы, и для получения сведений о парагенезисе минералов.

Многие включения состоят из твердого материала, часто кристаллического, но иногда стекловатого; кристаллические включения могут иметь хорошо выраженные грани (эвгедральные, идиоморфные), могут быть округлыми и частично растворенными (ангедральные, ксеноморфные) и могут быть нарушенными (рисунок 3.2, а, б). Пример таких включений — тонкие нити рутила в сапфире и рубине, образующие углы, равные  $60^\circ$ , и идущие параллельно граням призмы (рисунок 3.2, в). Прежде их присутствие считалось надежным доказательством того, что камень не синтетический. Однако в последнее время в ФРГ и США были синтезированы звездчатые рубины и звездчатые сапфиры; рутиловые нити выделяются из раствора, если титансодержащие бульки, приготовленные методом Вернейля, выдерживать в течение нескольких часов в окислительной атмосфере при температуре 1100-1500 °С.

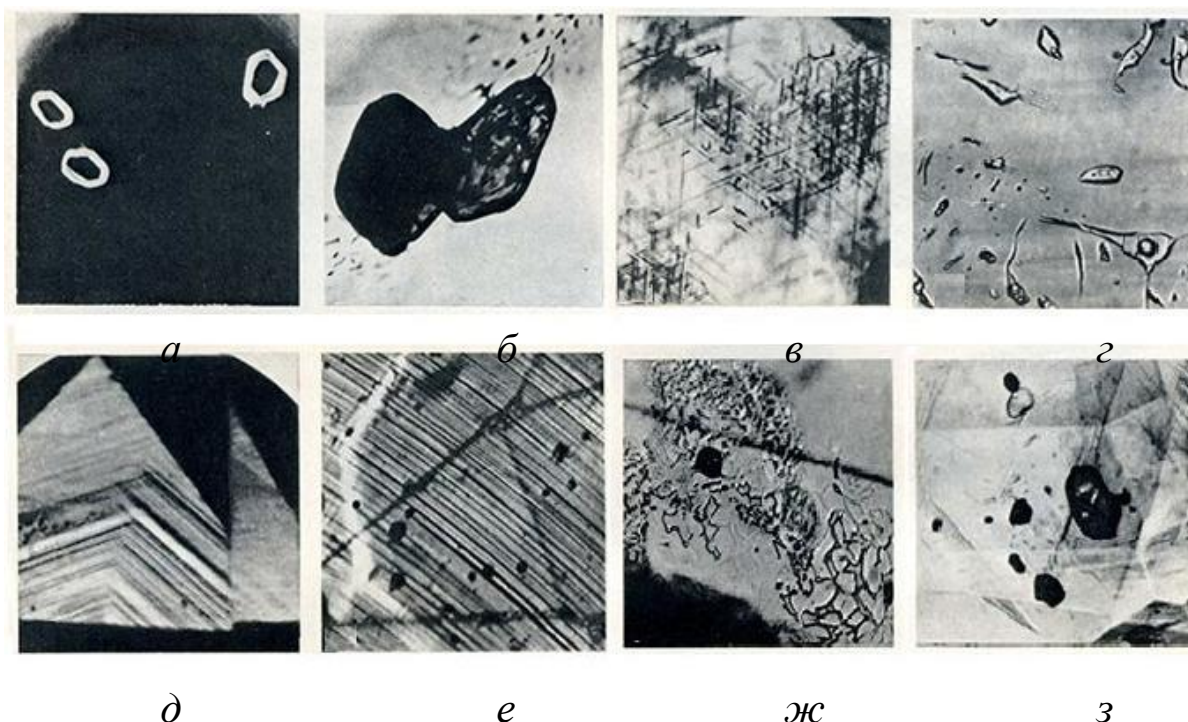
Включения могут состоять из жидкости или газа, занимающих внутренние полости во вмещающем кристалле. Эти полости иногда ограничены плоскими гранями, образующими «отрицательные кристаллы», но ча-

ще они имеют неправильную форму, нередко в высшей степени неправильную. Состав жидкости определить нелегко, но это могут быть вода, двуокись углерода или остаток первоначального материнского раствора, из которого выделился вмещающий кристалл. Изредка встречаются две не смешивающиеся жидкости.

Газовые включения могут образовывать пузырьки в жидкости; может также присутствовать и третья фаза — твердые кристаллические включения. Такие трехфазные включения встречаются обычно в изумрудах из определенных месторождений (рисунок 3.2, г); кристаллы твердой фазы могут выглядеть прямоугольными или ромбическими в зависимости от угла зрения.

Газовые включения часто встречаются в природных стеклах и в синтетических камнях. У воздушных пузырьков — сферических или удлиненных — в результате полного внутреннего отражения бывают очень широкие черные края, или же эти пузырьки кажутся совершенно черными; в кристаллическом материале (рисунок 3.2, е) они, несомненно, указывают на искусственное происхождение.

Растущий кристалл в нормальных условиях ограничен плоскими кристаллическими гранями; поступление материала слегка измененного состава или кратковременное замедление роста могут привести к появлению зональной структуры, обусловленной наличием зон, слабо отличающихся по цвету, или зон включений. Под микроскопом они видны как системы прямых параллельных борозд, часто расположенных под острым углом к другим системам (рисунок 3.2, д). Однако при синтезе по методу Вернейля рост бульки осуществляется путем нарастания новых слоев на искривленную верхнюю поверхность; при этом никаких плоских кристаллических граней не образуется. Поэтому кристаллы синтетического корунда часто можно отличить по присутствию искривленных борозд (рисунок 3.2, е), но подобные бороздки не всегда можно увидеть у шпинели, синтезированной таким же способом.



а — кристаллики кварца в алмазе из Бразилии,  $\times 75$ ; б — округлые зерна фаната в сапфире с Цейлона,  $\times 125$ ; в — закономерно ориентированные кристаллы рутила в рубине из Бирмы,  $\times 250$ ; г — трехфазные включения в изумруде,  $\times 200$ ; д — пересекающиеся под углом зоны в сапфире из Бирмы,  $\times 40$ ; е — искривленные зоны и газовые пузырьки в синтетическом корунде,  $\times 75$ ; ж — характерное распределение включений в рубине из Тайланда,  $\times 150$ ; з — характерное распределение включений в рубине из Бирмы,  $\times 150$ .

Рисунок 3.2 - Включения в драгоценных камнях

В твердых включениях может быть представлен материал, образование которого предшествовало росту вмещающего кристалла (это наиболее вероятно, если включения присутствуют в разорванном или нарушенном виде) или происходило одновременно с образованием этого кристалла. Большинство эвгедральных кристаллических включений, как и многие жидкие и газообразные включения, относятся, вероятно, к этой стадии. Однако ряд включений связан уже с ростом кристалла и представляет собой результат распада твердого раствора, химического изменения или перекристаллизации. Так образуются включения в виде «перьев» и «занавесей», которые представляют собой узкие полости или спайные трещины в кристалле, заполненные воздухом, жидкостью или сформировавшимся впоследствии кристаллическим материалом.

Включения, образовавшиеся одновременно с вмещающим веществом, могут дать представление об особенностях происхождения этого вещества, характерных для данного района. Так, включения циркона обычно наблюдаются в африканских алмазах, но отсутствуют в бирманских. Корунды из трех разных районов — Бирмы, Цейлона и Таиланда —

часто можно различить по характерным для каждого района признакам. Бирманские кристаллы отличаются шелковистым блеском, связанным с присутствием тонких рутиловых нитей и многочисленных кристаллических включений (рисунок 3.2, з); для кристаллов с Цейлона характерны перья жидких включений, а среди твердых включений диагностическое значение имеют включения метамиктного циркона; в образцах из Таиланда перья имеют специфический иероглифический облик, характерны также включения непрозрачных гексагональных кристаллов (рисунок 3.2, ж). Тот или иной особый вид включений иногда обнаруживается в нескольких видах минералов, взятых из одной и той же местности; метамиктный циркон, окруженный радужным ореолом (гало), находят в корундах, шпинели и гранатах с Шри-Ланки. Некоторые включения могут быть настолько типичными для данного минерала, что их обнаруживают почти во всех образцах независимо от их местонахождения; в качестве примера можно указать на пучки волосообразных включений почти во всех демантоидах или на тетраэдрические отрицательные кристаллы, содержащие жидкость с пузырьками газа, во флюорите [1].

### 3.1.2. РЕФРАКТОМЕТР

Прибор, с помощью которого можно определить показатель преломления, называется рефрактометром или рефрактометром критического угла (рисунок 3.3). Принцип действия рефрактометра представлен на рисунке 3.4.

На нем показано, что происходит с лучом света, падающим на границу раздела сред под различными углами (от  $I_1$  до  $I_5$ ) и переходящим из оптически более плотной среды в менее плотную (например, в драгоценный камень).

Луч  $I_1$ , падающий под большим углом к нормали, отражается от поверхности раздела двух сред обратно в более плотную среду. Отраженный луч  $R_1$  подчиняется законам отражения (угол  $I_1ONd = NdOR_1$ ), в результате чего падающий луч  $I_1$  испытывает полное внутреннее отражение в более плотной среде.

По мере уменьшения угла падения лучи продолжают отражаться в более плотную среду (например,  $I_2/ R_2$ ). Такое полное отражение продолжается до тех пор, пока не будет достигнут критический угол полного внутреннего отражения (т.е.  $I_3ONd$ ). С этого момента падающий луч  $I_3$  перестает подчиняться законам отражения и идет вдоль поверхности раздела двух сред ( $R_3$ ). При дальнейшем уменьшении угла падения лучи ( $R_4, R_5$ ) подчиняются уже законам преломления, проходя в менее плотную среду, где они удаляются от нормали к  $Nr$ .



Рисунок 3.3 – Рефрактометры фирмы Rayner

Если часть рефрактометра (стеклянная призма) представляет собой оптически более плотную среду, а драгоценный камень – менее плотную, лучи свет, проходящие через оптически более плотную среду (призму), будут отражаться от поверхности драгоценного камня обратно при углах падения света больше критического и, преломляясь, переходить в драгоценный камень при углах падения меньше критического.

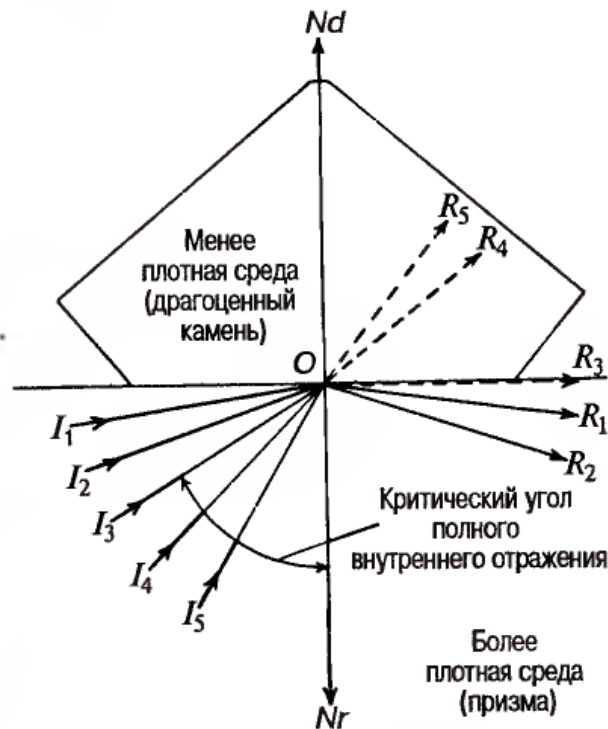


Рисунок 3.4 – Лучи, падающие под углами меньше критического ( $R_4$ ,  $R_5$ ), преломляются в менее плотную среду

Оптическая конструкция рефрактометра такова, что обеспечивает прямое считывание величины показателя преломления. Но это возможно только в том случае, когда показатель преломления драгоценного камня меньше, чем стеклянной призмы рефрактометра (если показатель преломления такой же или выше, все падающие лучи будут входить, преломляясь, в драгоценный камень). На практике максимальное возможное для определения значение показателя преломления ограничивается показателем преломления контактной жидкости, необходимой для создания хорошего оптического контакта между драгоценным камнем и призмой.

Общая схема рефрактометра, основанного на измерении критического угла, показана на рисунке 3.5. Лучи света, падающие на поверхность раздела между драгоценным камнем и стеклянной призмой под углом меньшим, чем критический угол  $ION$ , не попадают в систему линз. Те лучи, которые падают под углом больше критического  $ION$ , отражаются, попадая в систему линз, и освещают шкалу, градуированную в значениях показателя преломления (обычно от 1,40 до 1,81 с точностью до 0,01).

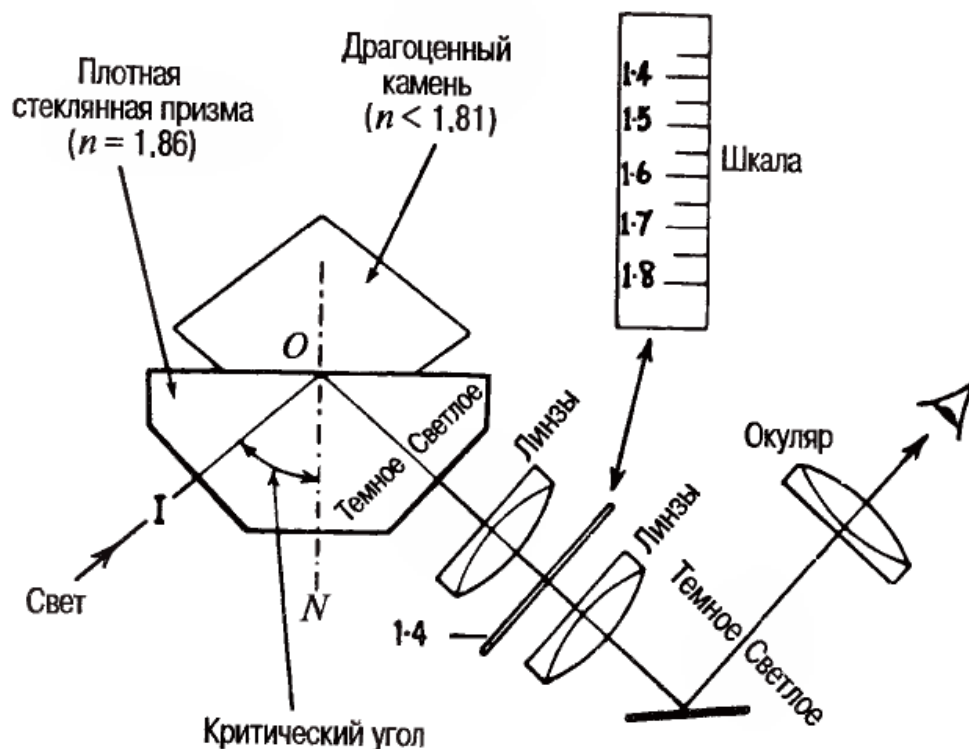


Рисунок 3.5 – Оптическая схема современного рефрактометра

Изображение шкалы переворачивается зеркалом и фокусируется окуляром. Результат получается в виде темной верхней части шкалы, связанной с преломлением лучей, проходящих через драгоценный камень, и светлой нижней части шкалы, где лучи отражаются обратно от поверхно-

сти драгоценного камня. Горизонтальный край тени действует как курсор или измерительная линия, указывающая конкретное значение показателя преломления драгоценного камня на шкале.

### 3.1.3. ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ИММЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ

С помощью микроскопа можно определить показатель преломления иммерсионным методом, особенно если из-за размера, формы и других характеристик материала нельзя использовать рефрактометр. Процедура сравнения показателя преломления твердого вещества с известным показателем преломления иммерсионной жидкости была описана выше. Если это сравнение производится в обычном свете, то определяется только величина показателя преломления. Это подходит как для некристаллических изотропных веществ, таких, как обсидиан или опал, и кристаллов, относящихся к кубической сингонии, так и для скрытокристаллических агрегатов, таких, как тонкокристаллический халцедон. Однако, для того чтобы определить все показатели преломления двупреломляющих кристаллов, необходимо использовать поляризующее оборудование, к описанию которого мы теперь перейдем.

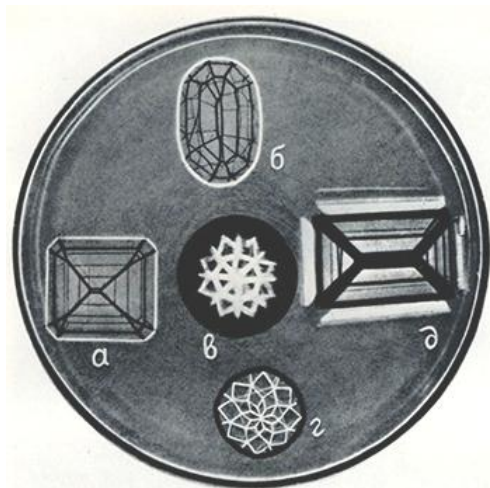
Драгоценный камень «исчезает», если его погрузить в иммерсионную жидкость с близким значением показателя преломления. Это явление обусловлено соотношением между отражательной способностью материалов и его показателем преломления согласно формуле Френеля:

$$\text{Коэффициент отражения} = \frac{(n - A)^2}{(n + A)^2},$$

где  $n$  — показатель преломления образца, а  $A$  — показатель преломления окружающей его среды

Когда значение  $A$  показателя преломления иммерсионной жидкости приближается к значению  $n$ , отражение света от поверхности камня падает до нуля и, если только камень не имеет очень яркой окраски, он становится почти невидимым. Но для изучения таких особенностей камня, как наличие включений внутри него, это даже удобно. Одной из проблем, возникающей при освещении изучаемого камня, является отражение от его поверхности значительной доли падающего света. Из-за этого бывает особенно трудно осветить ограненный камень так, чтобы можно было изучать его внутреннее строение. Если же камень погрузить в иммерсионную жидкость с близким показателем преломления, лучи света уже не будут отражаться от его поверхности, а проникнут в камень, осветив его внутреннюю часть (рисунок 3.6).

Пористые камни, такие, как опал и бирюза, или камни с трещинами, достигающими поверхности, нельзя погружать в эти жидкости, так как в результате может произойти их обесцвечивание. Такие жидкости, как бензилбензоат, являются сильными растворителями и могут растворить цемент в составных камнях. Жидкости рекомендуется фильтровать перед употреблением, чтобы плавающие в них частицы не исказили вид погруженного камня.



а – огранный кунцит; б – розовый топаз; в – белый циркон; г – огранный белый сапфир; д – огранный кварц. Показатель преломления среды 1,66.

Рисунок 3.6 – Фотографии драгоценных камней в иммерсионной жидкости

Некоторые микроскопы предназначены специально для работы с иммерсионными жидкостями, и система линз в них расположена так, что свет попадает в объектив по горизонтали. Это делается для того, чтобы держатель камня можно было ввести в иммерсионную кювету вертикально. В случае более традиционного вертикального микроскопа высота кюветы должна быть ограничена, так чтобы можно было ввести в нее пинцет с камнем.

### 3.2. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Воспринимаемый нами цвет большинства объектов является результатом поглощения ими определенных длин волн света, проходящего через объект или отраженного от его поверхности. Такое подавление части спектра падающего света называется селективным (или избирательным) поглощением и играет важную роль в идентификации некоторых драгоценных камней.

### 3.2.1 СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ

У большинства драгоценных камней наличие цвета связано с присутствием в них одного или более из восьми переходных элементов. Эти элементы существуют или в незначительном количестве в виде примесей (например, хром в рубине и изумруде, никель в хризопразе), или входят в состав химической формулы драгоценного камня (например, медь в малахите, марганец в родоните). В обоих случаях цвет связан с избирательным поглощением драгоценным камнем света определенных длин волн.

Чтобы определить, свет каких длин волн поглощен драгоценным камнем, необходимо исследование с помощью прибора, называемого спектроскопом, который разлагает свет, приходящий к нам от драгоценного камня, на спектральные цвета. С помощью этого прибора можно увидеть поглощенные камнем длины волн в виде темных линий или полос в пределах диапазона спектральных цветов.

Если этот спектр поглощения отчетливо виден, по нему можно идентифицировать драгоценный камень, даже если он не отполирован. Это объясняется тем, что большинство переходных элементов, вызывающих появление цвета в драгоценных камнях, приводит к появлению в спектрах поглощения характерных полос, линий или дублетов. Положения линий или полос поглощения какого-либо переходного элемента могут заметно различаться в спектрах разных драгоценных камней, и это также помогает в идентификации.

В некоторых случаях свет, которым освещается драгоценный камень, может стимулировать вместо поглощения излучение света тех же длин волн, и в этом случае говорят о флуоресцентных линиях. В таких случаях через спектроскоп виден спектр испускания. Наиболее важные драгоценные камни, в спектрах которых видны флуоресцентные линии испускания, - рубин и красная шпинель. У обоих этих камней эмиссионные линии присутствуют в красном конце спектра и обусловлены наличием хрома. У красной шпинели они достаточно интенсивные и их называют «органными трубами». Эмиссионные линии лучше всего видны, когда образец освещается светом, прошедшим через голубой светофильтр.

### 3.2.2. ПРИЗМЕННЫЙ СПЕКТРОСКОП

В 1666 г. Исаак Ньютон впервые продемонстрировал, что белый свет состоит из непрерывного цветового спектра от красного цвета на одном его конце до фиолетового на другом. Использованное им приспособление было очень простым и состояло из круглой диафрагмы, пропускающей луч дневного света в затемненную комнату и стеклянной призмы, разлагающей этот свет на составляющие его цвета.

В 1814 г. баварский оптик и ученый Й. Фраунгофер усовершенствовал опыт Ньютона, используя меньшую диафрагму и рассматривая разложение света призмой через зрительную трубу. Таким способом он получил более детальный спектр и смог подробно задокументировать многие линии поглощения в спектре солнечного света, ранее открытые Волластоном (который также использовал тонкую щелевую диафрагму).

Следуя экспериментам Фраунгофера в спектроскопии, другие ученые, в том числе Зантедеш, Кирхгоф и Бунзен, разработали несколько моделей — предшественниц современного спектроскопа. Во всех их приборах использовались небольшая диафрагма или щель для пропускания света, собирающая линза, призма и зрительная труба.

Наиболее важным усовершенствованием в этих спектроскопах было преобразование падающего света в параллельный пучок (коллимация). Это достигалось размещением диафрагмы в фокальной плоскости собирающей линзы, что обеспечивало попадание на призму только параллельных лучей. Результатом было получение «чистых» спектров (в таких спектрах цвета, составляющие падающий свет, не перекрываются).

Главным ограничением тех простых спектроскопов был слишком малый угол дисперсии  $\gamma$  одиночной призмы, что не позволяло получать спектры, пригодные для детального изучения. Одним из способов увеличения этого угла является использование нескольких призм. Однако чем больше добавлено призм, тем сильнее отклоняются лучи и растягивается спектр, а потому увеличение угла дисперсии ограничено.

Чтобы получить компактный спектроскоп с хорошей дисперсией, а также с находящимися «на одной прямой» падающим светом и средней линией спектра, прежде всего была необходима призма, обеспечивающая дисперсию без отклонения. В 1860 г. Амичи достиг этой цели с помощью комбинированной призмы, состоящей из кронгласа и флинтгласа (сорта стекла), имеющих разные показатели преломления (рисунок 3.7).

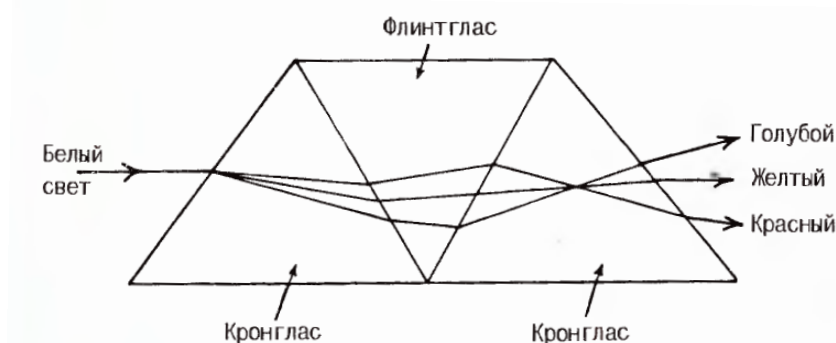


Рисунок 3.7 – Составная призма Амичи

Одной из важных частей спектроскопа является диафрагма или щель, через которую проходит анализируемый свет. Спектры, видимые в этом приборе, на самом деле являются серией изображений этой щели. Если щель слишком широкая, изображения будут перекрываться (как в эксперименте Ньютона) и наблюдаемый спектр окажется размытым, а цвета не будут чистыми. Однако, если щель слишком узкая, на призму попадет недостаточно света для того, чтобы был виден спектр. Из-за этих ограничений в большинстве спектроскопов сделана регулируемая щель для получения хорошего изображения спектра. Установка ширины щели — это обычно компромисс между желанием получить наилучшее разрешение тонких линий в спектре и тем количеством падающего света, которое достаточно для получения спектра.

Как уже говорилось, для получения чистых спектров необходимо также иметь устройство, преобразующее входящий свет в параллельный пучок. С этой целью между щелью и призмой помещается собирающая линза так, что ее фокальная плоскость совпадает со щелью.

Еще одно усовершенствование, часто добавляемое к призмному спектроскопу, — шкала длин волн. Эта шкала, которую иногда освещают отдельным источником света, накладывается на изображение спектра с помощью дополнительных оптических приспособлений (рисунок 3.8). Калибровочный винт дает возможность передвигать шкалу относительно изображения спектра. Обычно на шкале есть вертикальная линия, соответствующая длине волны 589,3 нм, и с помощью калибровочного винта нужно совместить эту линию с соответствующей эмиссионной линией в спектре натриевой лампы (такой же, как лампы, используемые в качестве осветителей в рефрактометрах).

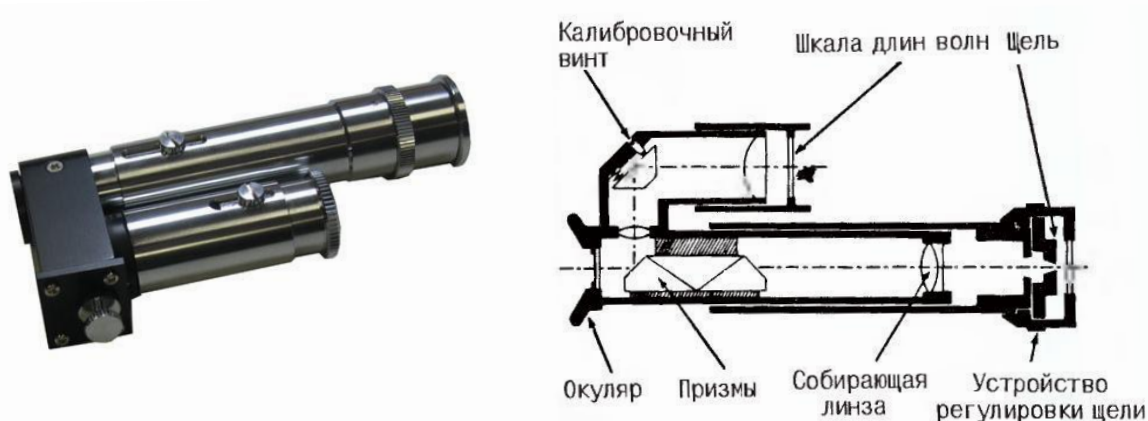


Рисунок 3.8 – Призмный спектроскоп с встроенной шкалой длин волн (слева). Схема устройства призмного микроскопа (справа)

Хотя призмный спектроскоп благодаря яркому изображению спектра рекомендуется для начальных практических работ по спектроскопии,

он имеет недостаток, заключающийся в том, что спектр в нем неравномерный по распределению цветов. Это связано с дисперсионной характеристикой призмы, которая сжимает спектр в красном конце и растягивает его в направлении фиолетового. Очень слабые линии и полосы поглощения становится труднее заметить, если они растянуты, а поскольку глаз менее чувствителен в сине-фиолетовом конце спектра, это также иногда может служить ограничивающим фактором. В связи с тем что преломление света в призме зависит от длины волны, фокус спектроскопа нуждается в небольшой регулировке при просматривании разных участков спектра.

### 3.2.3. СПЕКТРОСКОП С ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКОЙ

В отличие от призмного спектроскопа для разложения света на спектральные составляющие здесь используется дифракционная решетка. Решетка обычно имеет вид стеклянной пластинки, на которую нанесены серии очень тонких эквидистантно расположенных параллельных линий. Число линий составляет от 15 000 до 30 000 на один дюйм, они наносятся на стекло фотографическим способом с более крупного негатива.

Хотя дифракционный спектроскоп (рисунок 3.9) может казаться более простым, чем его призмный аналог, его действие с помощью оптической теории объясняется сложнее. Приведенное ниже объяснение, хотя и упрощенное, дает представление о получении спектра этим способом.

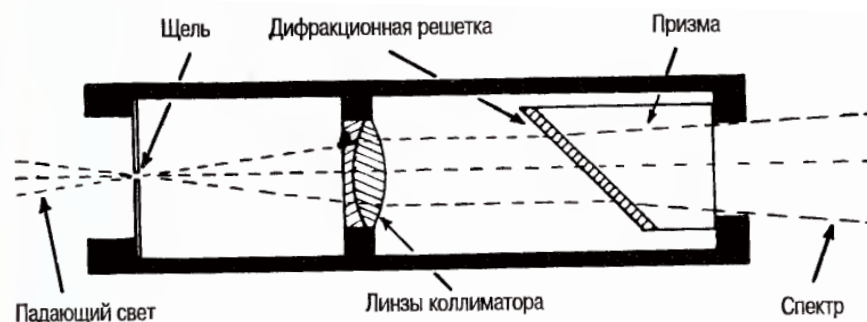


Рисунок 3.9 – Схема устройства спектроскопа с дифракционной решеткой

В спектроскопе с дифракционной решеткой для расщепления света на спектральные цвета используется комбинация эффектов дифракции и интерференции. Дифракция искривляет световые лучи, когда они проходят через узкое отверстие, а интерференция вызывается различной длиной пути луча. Когда световые волны должны пройти через небольшое отверстие (такое, как щель), часть света распространяется от источника не по одной прямой. Если используется серия щелей (как в дифракционной решетке),

дифрагированные лучи интерферируют и тем самым приводят к образованию спектра.

### 3.2.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПА

Прежде чем начать работу со спектроскопом, нужно отрегулировать щель и устройство установки фокуса (если оно не встроенное). При частично открытой щели устанавливается фокус, для чего используют фраунгоферовы линии дневного света или эмиссионные линии натриевой либо люминесцентной лампы.

Одним из наиболее важных дополнений к спектроскопу является источник белого света высокой интенсивности. В некоторых спектроскопах он является частью прибора вместе с охлаждающим вентилятором и инфракрасным фильтром, предохраняющими исследуемый образец от перегрева. Но даже с этим усовершенствованием образцы, чувствительные к нагреву, не следует слишком долго держать под источником света. Для передачи света на образец в таких приборах часто служат гибкие оптоволоконные световоды.

Когда используются отдельный источник света и световод, нужно удостовериться, что ни тот ни другой не имеет своего собственного спектра поглощения, который мог бы создать ложные полосы в спектре образца.

Если есть микроскоп, его можно использовать как источник света и держатель для портативного спектроскопа. Образец помещают на столик микроскопа, устанавливают самое малое увеличение и удаляют окуляр. Источник света, положение образца и фокус микроскопа регулируют так, чтобы цвет образца занимал все поле зрения равномерно (рекомендуется при этом помещать кусочек бумаги или опалового стекла перед зрительной трубой, чтобы не слепило глаза). Затем спектроскоп помещают в зрительную трубу и закрепляют бумажным клином или крепежным кольцом.

Когда микроскоп имеет встроенный источник света, используйте освещение светлым полем (т.е. проходящий свет). Если в столике микроскопа есть ирисовая диафрагма, с ее помощью можно избежать потерь света на краях образца (вместо диафрагмы можно закрепить металлическую шайбу). Для непрозрачных драгоценных камней нужно использовать падающий (отраженный) свет, и этот способ освещения также может быть пригоден для просвечивающих и прозрачных камней. Ограненные прозрачные камни нужно класть на столик площадкой вниз, свет должен падать на них через боковые грани павильона, отражаться внутри от площадки и выходить через противоположные грани павильона (рисунок 3.10). Альтернативным способом освещения является использование точечного источника света, направленного вертикально на грани павильона. Оба этих

способа освещения увеличивают длину пути светового луча в камне и интенсивность окрашивания выходящих лучей.

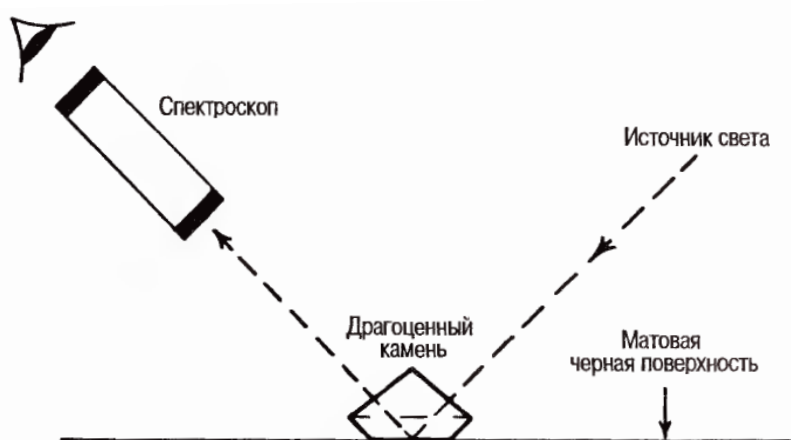


Рисунок 3.10 – Схема использования света, отраженного от внутренней грани драгоценного камня

Для камней с сильным дихроизмом существует различие в спектрах обыкновенного и необыкновенного лучей. Из-за этого такие камни нужно вращать, чтобы любые изменения в спектре были замечены до окончательной идентификации камня.

Еще один способ используется в спектроскопии в основном для исследования крупных образцов. Это – усиление слабых линий и полос при охлаждении образца до очень низких температур – порядка – 160 °С (т.е. температуры жидкого азота).

На практике очень малое количество образцов дает такие четко выраженные спектры. Неопытным геммологам, которые впервые пытаются увидеть спектры цветных камней, следует вначале использовать подходящие образцы синтетического рубина, синтетической синей шпинели, зеленых и коричневых цирконов из Шри-Ланки и альмандина. Они также должны помнить, что среди окрашенных камней всего лишь 20% имеют диагностические спектры, которые можно увидеть с помощью портативного спектроскопа.

Избирательное поглощение свойственно и многим другим камням, так как именно благодаря ему камень выглядит окрашенным, но интенсивность поглощения незначительна и выражается в небольшом ослаблении яркости видимого в спектроскопе спектра.

### 3.3. ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Когда некоторые материалы приобретают дополнительную энергию в той или иной форме ниже уровня, который мог бы вызвать накаливание или возгорание, они превращают эту энергию в «холодное» излучение,

длина волны которого, как правило, лежит в пределах видимого диапазона спектра.

Механизм, вызывающий это холодное свечение, или люминесценцию, связан с возбуждением атомов вещества. Дополнительная энергия, получаемая люминесцирующим веществом, идет на перевод электронов с их нормальных электронных оболочек (т.е. из «основного» состояния) на орбиты с более высоким уровнем энергии (т.е. в «возбужденное» состояние). Когда эти электроны возвращаются на свои более стабильные орбиты, они испускают полученную ими дополнительную энергию в виде электромагнитных колебаний.

Спектрофотометры сейчас широко используются для анализа драгоценных камней. Они состоят из источника света (который может охватывать как видимый, так и ультрафиолетовый и инфракрасный диапазоны спектра), монохроматора, который может быть настроен на определенный спектральный диапазон, приемного блока для регистрации прошедшего через образец, отраженного от него света, фотоумножителя, усиливающего сигнал и передающего его на дисплей.

Из многих видов люминесценции, которые могут существовать, для геммологических целей наиболее информативна, вероятно, фотолюминесценция. Этот вид люминесценции возбуждается электромагнитным излучением, которое может быть видимым светом, УФ и гамма-излучением или рентгеновскими лучами. Важной особенностью фотолюминесценции является то, что какой бы ни была длина волны возбуждения, длина волны люминесцентного излучения будет лежать в видимом диапазоне спектра.

Соотношение между длинами волн возбуждающего излучения и люминесценции устанавливается правилом Стокса. Оно гласит, что люминесценция материала проявляется всегда в более длинноволновом диапазоне, чем исходное возбуждающее излучение.

Доступные для геммологов виды электромагнитного излучения включают видимый свет, длинноволновое и коротковолновое УФ излучение и рентгеновские лучи. Каждый из этих видов энергии имеет свое приложение для идентификации драгоценных камней по фотолюминесцентным свойствам.

В качестве источника УФ лучей используют пары ртутных ламп, так как они дают интенсивное излучение в диапазоне от желтого до дальнего ультрафиолетового. Главная эмиссионная линия ртути, используемая при освещении длинноволновым УФ излучением, имеет длину волны 365 нм, а главная линия коротковолнового ртутного излучения — 254 нм.

Ртутная лампа, используемая для получения длинноволнового УФ излучения, представляет собой газоразрядную лампу высокого давления, снабженную фильтром для блокирования видимого излучения. Фильтр сделан из стекла Вуда, которое содержит кобальт и незначительное коли-

чество никеля. Ртутная лампа, используемая для получения коротковолнового ультрафиолета, является кварцевой колбой низкого давления.

Хотя коротковолновое УФ излучение с более высокими уровнями энергии необходимо, чтобы стимулировать орбитальные колебания электронов в некоторых материалах (например, бенитоит, бесцветная синтетическая шпинель паста), в целом такая флюоресценция оказывается более слабой, чем возбуждаемая длинноволновым УФ излучением в большинстве драгоценных камней.

Это в равной степени относится к алмазам, только 15 % которых обладают сильной флюоресценцией при освещении длинноволновым УФ излучением.

Однако если алмаз светится синим светом при облучении его длинноволновым ультрафиолетом, а после выключения источника дает желтую фосфоресценцию, это является для алмаза однозначным диагностическим, так как ни один минерал, флюоресцирующий синим при этих условиях, не обладает желтым послесвечением.

### 3.4. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР – спектроскопия) позволяет определять природные камни с точностью до месторождения, а синтетические – с точностью до метода синтеза. Особенно успешно метод применяется для изумрудов. Данный метод также используется для изучения природы окраски минералов.

Метод ЭПР даёт уникальную информацию о парамагнитных центрах. Он однозначно различает примесные ионы, изоморфно входящие в решётку от микровключений. При этом получается полная информация о данном ионе в кристалле: валентность, координация, локальная симметрия, гибридизация электронов, сколько и в какие структурные положения электронов входит, ориентирование осей кристаллического поля в месте расположения этого иона, полная характеристика кристаллического поля и детальные сведения о химической связи. И, что очень важно, метод позволяет определить концентрацию парамагнитных центров в областях кристалла с разной структурой.

Но спектр ЭПР это не только характеристика иона в кристалле, но и самого кристалла, особенностей распределения электронной плотности, кристаллического поля, ионности-ковалентности в кристалле и наконец, просто диагностическая характеристика минерала, так как каждый ион в каждом минерале имеет свои уникальные параметры. В этом случае парамагнитный центр является своеобразным зондом, дающим спектроскопические и структурные характеристики своего микроокружения.

### 3.5. РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Рамановская спектроскопия (спектры комбинационного рассеяния) используется для определения вещества, а также определения состава включений, не выходящих на поверхность камня, без его повреждения.

Когда пучок света высокой интенсивности (например, лазерный луч) падает на поверхность, небольшое количество света испытывает комбинационное рассеивание (эффект Рамана). Рассеянный свет имеет компоненты с более короткими или более длинными волнами, чем в падающем свете. Данный эффект связан с колебаниями молекул в поверхностном слое материала. Степень изменения длины волны, или рамановский сдвиг, между падающим и рассеянным светом зависит от природы атомов поверхностного слоя и их структурной связи. Этот спектральный сдвиг позволяет получать диагностические спектры в инфракрасном диапазоне и увидеть их в видимом диапазоне с помощью стандартного спектрофотометра [2].

## **ГЛАВА 4. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ВЫРАЩИВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ**

Драгоценные камни – это минералы, образующиеся в горных и осадочных породах. Каждый минерал (или группа минералов) имеет определенный химический состав, что находит отражение в его формуле.

Помимо основных элементов в его составе могут присутствовать и другие химические вещества, не отраженные в химической формуле, эти аксессуарные элементы (элементы-спутники) могут влиять на свойства минерала, например на его цвет. Изменения температуры или давления могут повлиять на концентрацию и состав жидкой фазы, в которой образуются драгоценные камни.

Драгоценные камни образуются в горных породах трех типов: магматических, осадочных и метаморфических. Образование горных пород – это непрерывный цикл событий (рисунок 1.1), включающий все изменения, которым подвергается горная порода: превращение в пыль под воздействием ветра, снега и дождя (выветривание), размывание реками и потоками воды (эрозия) и превращение в осадки на дне рек и морей (отложение). Затем эти осадки превращаются в новые горные породы, и цикл продолжается.

В силу того, что драгоценные камни дороги и редки, всегда будет существовать рынок имитаций и дешевых подделок.

Великие алхимики и химики еще в прошлом стали создавать и использовать нетрадиционные материалы, близкие по свойствам к синтетическим аналогам. Синтетический аналог имеет сходные цвета, тот же химический состав, кристаллическую структуру, физические и оптические характеристики, близкие к свойствам природных камней. Вместе с этим



Пересыщение системы, необходимое для образования зародышей и роста кристаллов, может быть достигнуто различными способами: понижением температуры или давления, испарением растворителя, введением в систему кристаллизующегося вещества. В зависимости от недосыщения — пересыщения система может находиться в одном из трех состояний: стабильном, метастабильном и лабильном.

В стабильной области (недосыщения) зародыши будут неустойчивы, и образование новой фазы невозможно. В метастабильной области уже существует некоторое пересыщение, но оно еще недостаточно для самопроизвольного (спонтанного) зародышеобразования. Тем не менее кристаллизация здесь возможна на искусственно введенных затравочных кристаллах, лабильной (резко пересыщенной) области происходит спонтанное зародышеобразование.

Современные теории образования кристаллических зародышей основаны на термодинамической теории Дж. Гиббса, согласно которой изолированная система будет абсолютно устойчивой (стабильной), если любое конечное изменение ее состояния (при постоянстве энергии) оставляет неизменной (или уменьшает) ее энтропию. Система будет относительно устойчивой (метастабильной), если при некоторых конечных изменениях ее состояния энтропия возрастает. Примером метастабильной системы является пересыщенный раствор, энтропия которого возрастает на конечную величину при кристаллизации.

Как известно из классической термодинамики, метастабильная система может быть выведена из устойчивого состояния лишь при совершении определенной работы, величину которой Дж. Гиббс назвал мерой устойчивости метастабильной системы. Таким образом, чтобы вызвать кристаллизацию, например, в пересыщенном растворе или паре, необходимо затратить работу на создание зародыша раздела двух фаз — стабильной и метастабильной. Если зародыш достигает определенной (критической) величины, то далее кристаллизация на его поверхности уже будет самопроизвольной, так как сопровождается уменьшением свободной энергии.

Образование зародышей новой фазы в системе начинает происходить при некоторой критической величине работы, связанной со свойствами как исходной среды, так и новой фазы. Внешне эта связь проявляется зависимостью между степенью пересыщения системы и размером зародышей.

Исследование зависимости работы образования зародыша от его размеров указывает, что в условиях пересыщения функция имеет максимум, отвечающий определенному (критическому) значению размера зародыша. Ниже этого размера изменение свободной энергии Гиббса имеет положительное значение, то есть зародыши являются неустойчивыми. При размерах зародыша, превышающих критические, изменение свободной

энергии Гиббса становится отрицательным, то есть процесс кристаллизации может протекать самопроизвольно.

Критический размер зародыша при гетерогенном зарождении при  $0 < 180$  °С всегда меньше, чем при гомогенном. Отсюда следует, что для начала кристаллизации при гетерогенном образовании зародышей необходимы меньшие пересыщения, чем при гомогенном зародышеобразовании.

Самопроизвольное возникновение зародышей новой фазы в исходной является весьма нежелательным явлением при выращивании монокристаллов, так как приводит к росту многочисленных «паразитных» кристаллов. Поэтому рост кристаллов обычно проводят в метастабильной области на заранее введенный в систему затравочный кристалл.

Важное значение для процессов кристаллизации имеет скорость образования зародышей, которая оценивается как их количество, возникшее в единице объема за единицу времени.

Существует определенный механизм роста кристалла.

Кристалл характеризуется тем, что участвующие в его строении ионы, атомы или молекулы образуют устойчивую пространственную решетку. Рост кристаллов можно представить как упорядоченное встраивание таких аналогичных ионов, атомов или молекул на его поверхности.

Существуют различные количественные теории роста кристаллов. Первая из них была разработана на термодинамической основе Дж. Гиббсом и исходила, из того, что кристалл, находящийся в равновесии с окружающей средой, принимает форму, отвечающую минимуму его поверхностной энергии при постоянном объеме. Рост грани начинается скачкообразно, путем образования на ней двумерного зародыша.

Зарождение и рост кристаллов происходит, когда в кристаллизующей системе возникает определенное перенасыщение. В практике синтеза и выращивания кристаллов пересыщение обычно задается путем создания и поддержания в системе градиента температур, давлений и концентраций. Существует множество классификаций методов синтеза и выращивания кристаллов. Все они в той или иной степени основываются на фазовом состоянии и компонентном составе исходной среды, а также на характере движущей силы процесса. В зависимости от этих факторов могут быть выделены следующие методы:

1. Из расплавленного вещества при охлаждении
2. При выделении вещества из насыщенного раствора
3. При сублимации паров вещества, т.е. путем непосредственного перехода в твердое состояние, минуя жидкую фазу
4. Осаждением вещества из раствора, его содержащего, когда оно свободно выпадает в осадок при химической реакции.

## 4.1. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

Методы выращивания кристаллов из расплавов наиболее широко применяются в промышленности. Сущность их сводится к тому, что исходный материал вначале расплавляют, а затем кристаллизуют при тщательно контролируемых условиях. Чтобы вырастить кристалл из расплава, надо нагреть вещество выше температуры плавления, а затем медленно охладить.

В зависимости от направления изменения температурного градиента можно вырастить кристаллы различной текстуры. Например, если тепло при охлаждении отводится наружу (рисунок 4.2 а), то есть температура печи ( $T_v$ ) меньше температуры точки плавления вещества ( $T_{пл}$ ), то при кристаллизации переохлажденного расплава выделяется тепло, за счет которого растущий кристалл приобретает более высокую температуру, чем расплав. В целом тепловой поток направлен от кристалла через расплав к внешней среде кристаллизационной установки. Поскольку температура кристалла ( $T_{кр}$ ) ниже точки его плавления, он приобретает полиэдрическую огранку.

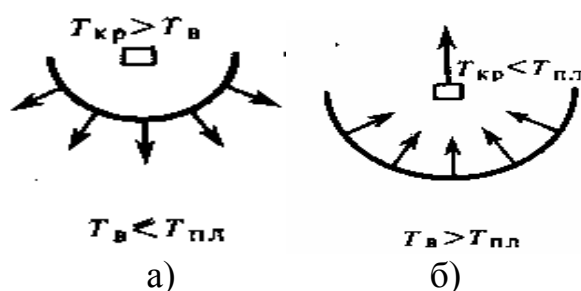


Рисунок 4.2 – Направление температурного градиента

Возможен и другой случай, когда тепловой поток движется в направлении от расплава к кристаллу и далее через локальный холодильник, к которому прикреплен кристалл, во внешнюю среду (рисунок 1.2 б). Здесь температура расплава выше температуры точки плавления. Поэтому характер поверхности кристалла полностью определяется положением изотерм в плоскости границы между твердой и жидкой фазами и особенно положением этой плоскости относительно изотермы точки плавления. Так, для кубического кристалла и изотропного расплава изотермы будут представлены концентрическими поверхностями, окружающими кристалл. При сильном охлаждении изотерма точки плавления может, отойти на значительное расстояние от границы кристалл — расплав, и тогда возникают условия, благоприятные для полиэдрического роста.

### 4.1.1. МЕТОД ВЕРНЕЙЛЯ

При кристаллизации из расплавленного вещества высокие температуры неизбежно приведут к тому, что большая часть материала драгоценных камней расплавится, и классическим приемом должен быть способ Вернейля – плавление в пламени. Для того, чтобы использовать материал в качестве драгоценного камня, необходимо наличие отдельных кристаллов, а не поликристаллических агрегатов и применение методов, обеспечивающих получение именно кристаллов.

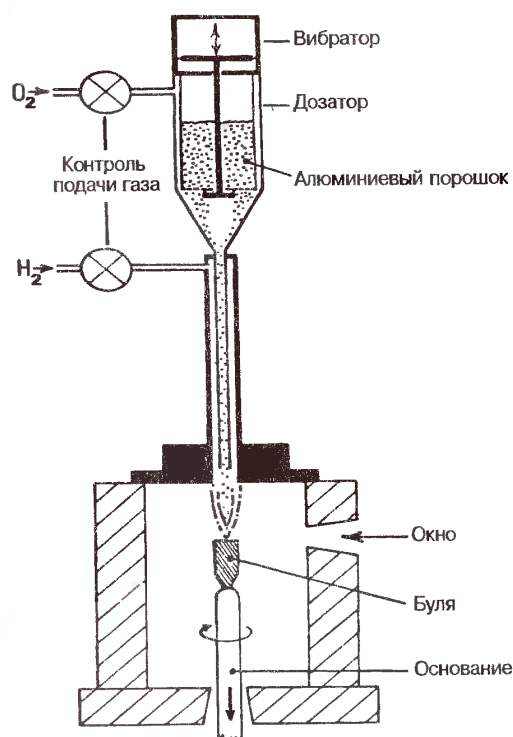


Рисунок 4.3 - Схема печи Вернейля

Печь Вернейля (рисунок 4.3) состоит из вертикальной кислород-водородной горелки, дозатора порошка и керамического основания. В пламя горючего (кислородно-водородного) газа, направленное сверху вниз, из бункера отдельными регламентированными дозами поступает очень тонкий (<20 мкм) порошок исходного вещества. С небольшими изменениями эту печь можно использовать для выращивания синтетических кристаллов корунда, шпинели, рутила и титаната стронция.

Вначале подбирается такая температура, при которой на стержне кристаллодержателя, входящем в пламя снизу вверх, образуется спеченный шарик. Сторона шарика, обращенная кверху, затем оплавляется, и на нее падает новая порция оплавленного порошка, который, кристаллизуясь, приводит к формированию небольшого монокристаллического штырька, разрастающегося в дальнейшем в основной кристалл – булю (рисунок

4.4) происходит от французского «boule» - шар: первые кристаллы были круглые.

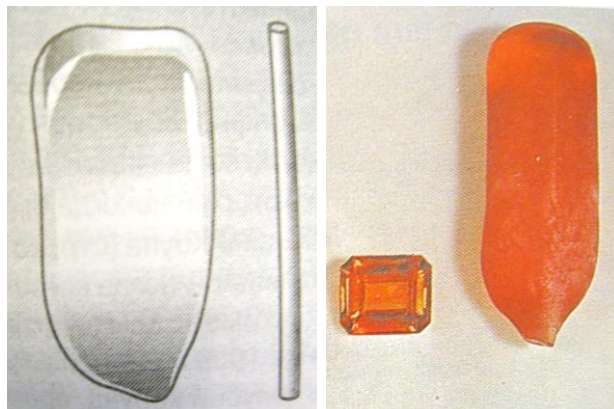


Рисунок 4.4 - Були

Быстрый рост и последующее охлаждение були приводят к возникновению в ней внутренних напряжений, которые вызывают растрескивание при распиливании ее перпендикулярно удлинению.

В результате буля (если она еще не треснула) после удаления из печи расщепляется на две части по длине, при этом снимаются внутренние напряжения. Для получения максимального выхода камни обычно гранят из этих двух половинок були так, чтобы их площадки были параллельны поверхности расщепления були.

Процесс выращивания можно ускорить путем предварительного закрепления на кристаллодержателе затравки. Кристаллы, выращенные этим методом, имеют форму буль, направленных утолщением кверху. Для получения более совершенных кристаллов наращивание их желательно проводить при одной и той же температуре. Это достигается тем, что кристалл по мере роста вместе с кристаллодержателем медленно перемещается вниз. Обычная скорость роста кристаллов от 5 до 10 мм/ч. Диаметр кристаллов порядка 10—20 мм, а длина обычно не превышает 50—100 мм.

Выращивание кристаллов методом Вернейля с кислородно-водородным пламенем теоретически возможно для веществ с температурой плавления не выше 2810°C. Однако при использовании обычной газовой горелки из-за потерь тепла в результате радиации кристалла и шихты реальной оказалась возможность выращивать кристаллы с температурой плавления не выше 2250°C. Также были найдены новые способы нагрева, а также автоматизации процесса кристаллизации. В частности, были разработаны радиационный (высокочастотный) и плазменный способы нагрева, разогрев с помощью световых источников большой мощности, позволившие существенно повысить (до 2600—2800°C) температуры кристалли-

зации и, самое главное, создавать в камерах кристаллизации необходимую окислительно-восстановительную обстановку или вакуум. Благодаря этому методом Вернейля к настоящему времени удалось вырастить более ста различных кристаллов. Однако наибольшее промышленное значение он имеет, как правило, при выращивании рубина, сапфира и других окрашенных разновидностей корунда, а также магниево-алюминиевой шпинели; в значительно меньшем масштабе этим методом производятся рутил, магнетит и шеелит.

Для промышленных целей метод Вернейля усовершенствовали очень мало. Попытка заменить дорогостоящий водород угольным газом не увенчалась успехом из-за того, что этот газ трудно достаточно хорошо очистить. Молоток вместо электромагнита часто управляется эксцентриком, при этом, ряд печей располагают на одной линии, так их эксцентрики работают от одного вала. Экран из огнеупорной глины, окружающий пламя, разделен, чтобы его удобно было снимать, вдоль на две половины и спереди оставлено небольшое окно для наблюдения за булькой во время роста; экран из красного стекла защищает глаза от ослепительного блеска. Изменены центрировка, подъем и спуск аппарата. Процесс настолько просто, что один человек может следить примерно за дюжиной таких машин, и выращивание бульки, достаточно большой, чтобы огранки получить камень весом 10 каратов, занимает лишь один час.

Для ювелирных целей в настоящее время выращивают бульки почти цилиндрической формы. Обычно они разделяют вдоль центральной оси на половины, которые по форме, если только она не подчинена ориентировке кристалла, превосходно подходят для последующей огранки; как правило, в процессе остывания бульки раскалываются в нужном направлении, по видимому, благодаря развитию плоскости отдельности при двойниковании.

Каждая булька представляет собой отдельный кристалл, а не глиноземистое стекло или неправильное скопление мелких кристаллов, как это можно было бы предложить. Стороны бульки, имеющие цилиндрическую форму, обычно яркие и гладкие без признаков граней, но купол, или округлый конец, может быть шероховатым из-за того, что на нем развита тонкая сетка линий, пересекающихся под углом  $60^\circ$ .

Преимущества данного метода: отсутствие флюсов и дорогостоящих материалов тиглей; отсутствие необходимости точного контроля температуры; возможность контроля за ростом монокристалла. Недостатки: из-за высокой температуры роста кристаллы имеют внутренние напряжения; стехиометрия состава может нарушаться вследствие восстановления компонентов водородом и испарения летучих веществ.

### 4.1.2. ЗОННАЯ ПЛАВКА

Метод зонной плавки может служить для очистки (т.е. повышения чистоты материала) или для выращивания высокочистых кристаллов из твердого или частично расплавленного порошка. Установка включает в себя радиочастотную индукционную катушку, которая перемещается вдоль емкости с питающим материалом, расплавляя его. При дальнейшем передвижении катушки материал перекристаллизуется. В другом варианте индукционная катушка может быть неподвижной, а материал двигается внутри нее.

При очистке этим методом (рисунок 1.5) кристалл держат вертикально и вращают по мере его движения внутри индукционной катушки. Расплавленная зона удерживается от расплзания поверхностным натяжением материала. Во время перемещения кристалла вниз через катушку примеси переносятся в расплавленной зоне к концу кристалла.

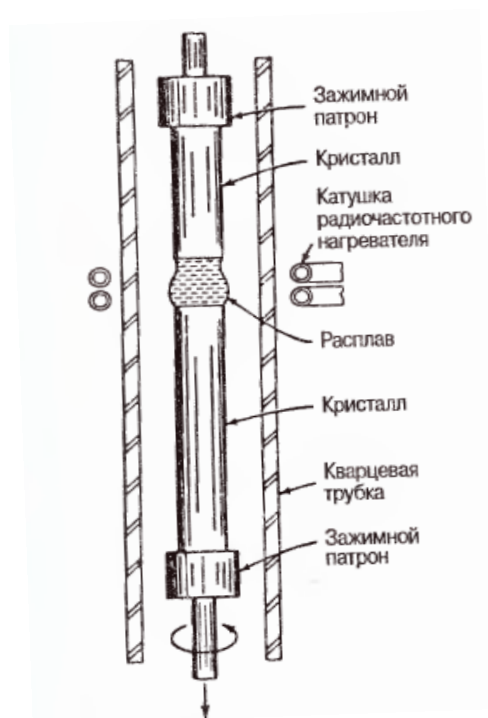


Рисунок 4.5 – Процесс зонной плавки

Другой бестигельный метод получил название метода плавающей зоны (рисунок 4.6), он является вертикальной модификацией метода зонной плавки.

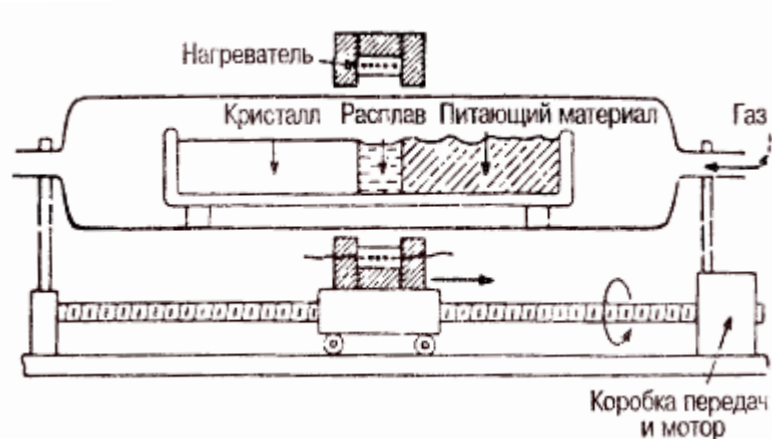


Рисунок 4.6 – Метод плавающей зоны

Сущность его заключается в том, что в вертикальном стержне из спеченной или спрессованной исходной шихты создается узкая расплавленная зона, которая, перемещаясь вдоль стержня, приводит к образованию монокристалла. Для расплавления обычно используют высокочастотный индукционный нагрев. Расплавленная зона в поликристаллическом агрегате удерживается только силами поверхностного натяжения.

Методом плавающей зоны выращиваются синтетические рубины, сапфиры и alexandrites «Сейко». Кристаллы, полученные таким образом, не имеют включений и видимых признаков роста.

#### 4.1.3. ТИГЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ВЫТЯГИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Помимо бестигельных методов существуют и тигельные. В этих методах выращивания кристаллов из расплава используются тигли, или лодочки, в связи с чем все эти методы получили общее название тигельных. Особенностью некоторых из них является то, что граница расплав — кристалл находится на контакте с материалом тигля. Это нежелательно, так как наличие таких контактов способствует возникновению в кристаллах различных дефектов.

Одна из групп тигельных методов объединяется под общим названием методов вытягивания кристаллов. Она берет начало от разработок Р. Наккена, показавших, что если к поверхности расплава прикоснуться охлаждаемым металлическим стержнем, то на участке соприкосновения возникает локальное переохлаждение и начинается рост кристаллов. Эта идея в дальнейшем была использована С. Киропулосом, им разработан метод, получивший широкое применение при выращивании кристаллов галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов.

Вначале в расплав, находящийся в тигле и нагретый примерно на  $150^{\circ}\text{C}$  выше температуры точки плавления, осторожно вводится холодильник, представляющий собой охлаждающую проточным воздухом металлическую трубку. Хорошо заизолированная печь снабжается небольшим смотровым окошком, в которое можно наблюдать за погружением его в расплав. Затем расплав медленно охлаждается и при достижении температуры, несколько превышающей температуру точки плавления, начинается продувка холодильника воздухом. В результате охлаждения на конце холодильника начинается кристаллизация с образованием полусферолита. Затем он извлекается из расплава настолько, чтобы его величина, оставшаяся в расплаве, была примерно равна диаметру холодильника. В результате этого создаются благоприятные условия для геометрического отбора зародыша, на котором затем доращивается монокристалл.

Другой метод вытягивания кристаллов, получивший в настоящее время чрезвычайно широкое развитие для выращивания кристаллов различных металлов, полупроводников и диэлектриков, носит название метода Чохральского. Он может рассматриваться как дальнейшее усовершенствование метода Киропулоса. Кристалл постепенно вытягивается из расплава, причем для достижения лучших условий роста вытягивание кристалла проводят при непрерывном его вращении со скоростью 10—100 об/мин (или вращении тигля в противоположном направлении). Широкому распространению метод Чохральского обязан прежде всего хорошему качеству получаемых кристаллов, что во многом определяется отсутствием соприкосновения границы кристалл — расплав с материалом тигля и возможностью в значительной степени избежать радиальных температурных градиентов.

В этом методе используется затравочный кристалл, который помещают в иридиевый тигель, содержащий расплавленный питающий материал (иридий и платина — два из немногих металлов, устойчивых к высоким температурам и химическому воздействию, которые характерны для этого и других процессов синтеза). Тигель обычно нагревают с помощью радиочастотной индукционной катушки (рисунок 1.7).

Когда затравочный кристалл приходит в соприкосновение с поверхностью расплава, его вращают и затем начинают медленно поднимать с тщательно контролируемой скоростью. Материал кристаллизуется на затравке и растет вниз по мере вытягивания его из расплава. Температура расплавленного материала является критической и удерживается на несколько градусов выше точки плавления. Слишком высокая температура приведет к расплавлению затравочного кристалла, слишком низкая — к спонтанной кристаллизации в расплаве.

Этот метод позволяет выращивать крупные кристаллы рубина и редкоземельных гранатов, применяемых в лазерах. Он используется также для производства синтетического шеелита и плавикового шпата. Не так давно

японской компанией «Киосера» методом Чохральского был синтезирован александрит. Этот камень с торговым названием «Crescent Vert Alexandrite» в США продается как «Inamori Created Alexandrite» и (в отличие от синтетических корунда и шпинели, имитирующих александрит) обладает таким же эффектом смены цвета, как его природный аналог.

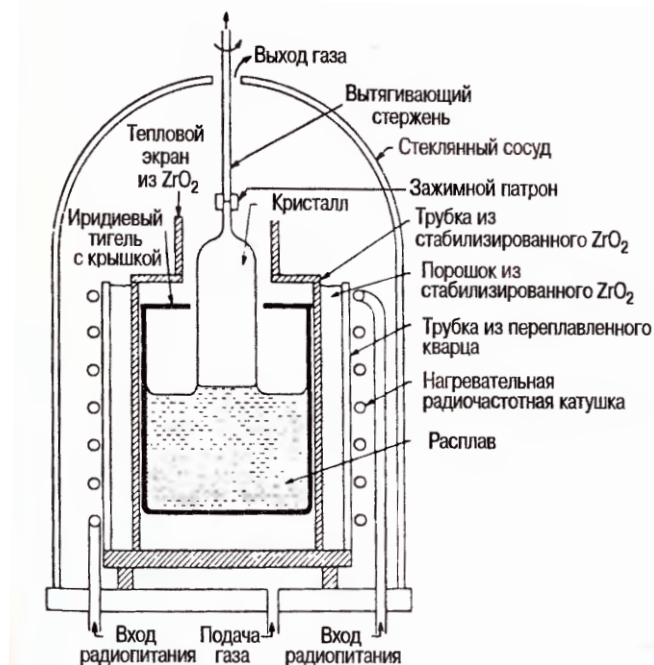


Рисунок 4.7 – Схема аппарата Чохральского для «вытягивания кристалла»

## 4.2. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

Выращивание кристаллов из растворов в расплаве осуществляют обычно при нормальном давлении. Процесс проводят в платиновых, иридиевых, графитовых или алундовых тиглях, которые помещают в печи электрического сопротивления. Выбор материала тигля определяется его устойчивостью к взаимодействию с исходным расплавом — растворителем. Кристаллизацию проводят либо путем постепенного охлаждения расплава, насыщенного при определенной температуре компонентами выращиваемого кристалла, либо в изотермических условиях при испарении расплава (он должен обладать достаточно высокой упругостью пара), либо методом температурного перепада. Мелкие (примерно до 1—1,5 см) кристаллы получают, как правило, при спонтанной кристаллизации; для получения более крупных кристаллов выращивание проводят на затравках.

Доставка материала к растущей поверхности достигается благодаря диффузии и конвекции. Роль последней увеличивается с уменьшением вязкости расплавов. Вращение затравки в расплаве или перемешивание его с помощью мешалок улучшает условия кристаллизации и увеличивает ско-

рость роста кристаллов. Это связано с уменьшением толщины диффузионного слоя и увеличением доставки вещества растущей поверхности.

Кристаллизация путем медленного испарения и температурного перепада происходит в изотермических условиях. Эти методы применяют в тех случаях, когда выращиваемый кристалл является устойчивой фазой в довольно узкой температурной зоне, и коэффициент распределения примесей обнаруживает заметную зависимость от температуры и скорости роста кристаллов.

При исследовательских работах кристаллизацией из раствора в расплаве получены кристаллы многих соединений, в том числе цинкит, рутил, бромеллит, молибдаты и вольфраматы кальция, кадмия, цинка и других элементов, магнетит, гематит, корунд и его окрашенные разновидности, ортоферриты редких земель, ортохроматы, гранаты, редкоземельные бораты, титанаты бария, стронция и свинца, ниобаты и танталаты щелочных металлов и другие соединения. Методом флюса налажено промышленное выращивание кристаллов синтетического изумруда.

#### 4.2.1. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТОД

Для выращивания ювелирных кристаллов особенно перспективен гидротермальный метод температурного перепада, поскольку большинство природных ювелирных минералов образовывались из водных растворов при высоких температурах и давлениях.

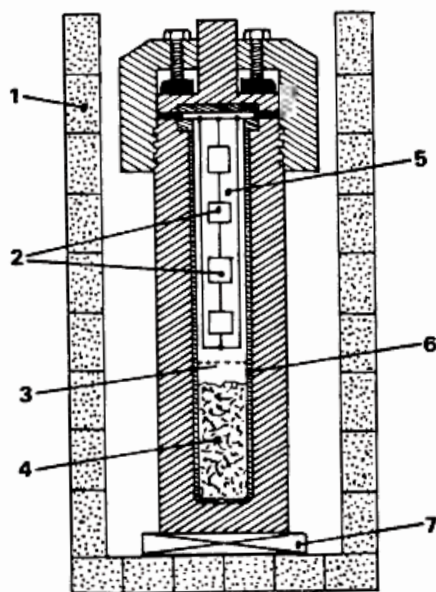
Если воду нагреть под давлением в герметичном сосуде, ее температуру можно поднять выше ее обычной точки кипения 100 °С. Используя соответствующий сосуд, называемый автоклавом, точку кипения можно поднять еще выше. При давлении 144,8 МПа точка кипения воды поднимается до 400 °С. Вода такой температуры и связанный с нею перегретый пар действуют как растворитель на многие минералы, в том числе кварц. В связи с такой высокой реакционной способностью перегретой воды внутренние стенки автоклава делают из благородных металлов, таких, как серебро.

Гидротермальный метод синтеза повторяет природные процессы роста кварца и других минералов. Используя способность питающих материалов растворяться в перегретых воде и паре, можно получать пересыщенные водные растворы, из которых ювелирные материалы осаждаются и выращиваются на затравках.

Как правило, кристаллы выращиваются на затравочных пластинках необходимой кристаллографической ориентации, обеспечивающей максимальные скорости роста и вхождение (или, наоборот, исключая вхождение) в кристаллы тех или иных примесей.

Выращивание кристаллов осуществляется в герметичных сосудах (автоклавах) высокого давления, изготовляемых из жаропрочных сталей и

сплавов (рисунок 4.8), позволяющих проводить процесс при температурах 250— 600 °С и давлениях в десятки и первые сотни мегапаскалей. Необходимость таких высоких температур и давлений обуславливается резким возрастанием при этом растворяющей способности воды и водных растворов электролитов.



1 – теплоизоляция; 2 – затравочные пластины; 3 – перегородка; 4 – питающий материал; 5 – обогащенный водный раствор; 6 – серебряная облицовка; 7 – электронагреватель.

Рисунок 4.8 – Автоклав для выращивания кристаллов в гидротермальном растворе

Автоклавы представляют собой аппараты цилиндрической формы с соотношением длины к внутреннему диаметру порядка 8—9. Важнейшей деталью автоклава является затвор, обеспечивающий надежную герметизацию системы при высоких температурах и давлениях в течение довольно длительного (до нескольких месяцев) времени.

Внутри автоклав разделен перфорированной перегородкой на две примерно равные зоны: нижнюю — зону растворения, в которой помещается питающий материал (шихта), представленный веществом кристалла или его компонентами, и верхнюю — зону кристаллизации, в которой размещаются затравочные пластины.

Автоклав с шихтой и затравками на 70—80% объема заполняется исходным раствором. При нагревании автоклава жидкость расширяется. Вначале, до полного заполнения ею всего объема, давление в системе равняется давлению насыщенных паров жидкости. Затем, после полного за-

полнения жидкостью свободного объема, давление резко повышается и при данной температуре определяется составом раствора и его плотностью.

Нагрев автоклавов осуществляется в специальных электропечах сопротивления, причем промышленные установки, как правило, имеют свои собственные селективные нагревательные элементы (наружные или внутренние), позволяющие создавать близкие к изотермическим зоны внутри автоклава.

В нижней (шихтовой) зоне автоклава устанавливается температура на несколько градусов (или первых десятков градусов) выше, чем в верхней зоне. В результате этого более горячий (и, следовательно, менее плотный) раствор конвективно поднимается в верхнюю менее горячую зону, доставляя к затравочным пластинкам вещество для роста кристаллов. Охлаждение раствора до температуры верхней зоны создает относительное пересыщение и приводит к росту кристаллов. Обедненный (до величины растворимости кристалла) и охлажденный (ставший относительно более плотным) раствор конвективно возвращается в нижнюю зону. Нагреваясь в ней, он насыщается недостающими компонентами за счет растворения шихты, вновь поднимается в зону кристаллизации и так далее. Таким образом, в системе создаются условия непрерывного роста кристаллов, и процесс может продолжаться практически до полного растворения шихты.

В основе конвективного перемещения раствора лежит разница плотностей нагретого и охлажденного растворов.

Если вещество обладает такой высокой растворимостью, что плотность раствора в нижней зоне при заданной разности температур становится выше (или равной) плотности растворимости в верхней зоне, то метод температурного перепада в выбранной модификации для выращивания кристаллов неприменим. В таких случаях для нахождения благоприятных условий роста необходим либо поиск нового растворителя, либо иное расположение зон растворения и роста кристаллов.

Несмотря на кажущуюся простоту гидротермального метода температурного перепада, в промышленном масштабе он используется при выращивании весьма ограниченного числа кристаллов.

Сложность метода определяется тем, что процесс протекает в герметичном толстостенном сосуде и практически недоступен для прямого наблюдения за многокомпонентностью кристаллообразующей системы. На различных участках системы одновременно происходят процессы как на границе кристалл — раствор (растворение шихты, рост кристаллов и др.), так и в объеме самого раствора (его перенос с растворенными компонентами, теплообменные явления в самом растворе, между ним и автоклавом, его арматурой, шихтой и растущими кристаллами).

Практически любое из указанных явлений может лимитировать процесс роста кристаллов. Отработка методических приемов при выращива-

нии кристалла на конкретном оборудовании сводится к нахождению таких условий, при которых процесс лимитировался бы суммой микропроцессов, происходящих на границе раствор — кристалл, а процессы растворения и переноса вещества не были бы лимитирующими стадиями. В этом случае скорость роста кристаллов будет пропорциональна величине реального пересыщения. Если же в автоклаве имеет место недостаточный массообмен, то скорость роста становится зависимой не только от реального пересыщения, но и от массопереноса.

На практике необходимый (избыточный) массоперенос обычно подбирают экспериментально путем изменения площади отверстий в перегородке. Эта величина, как правило, составляет первые проценты от площади всей перегородки.

Большое значение при выращивании кристаллов в гидротермальных условиях имеет выбор затравочных пластин кристаллографической ориентации, поскольку кристалл во время роста ограняется комплексом граней и, в зависимости от соотношений скоростей их роста, приобретает ту или иную форму. Обычно находят такой срез, который обеспечивает наиболее высокие скорости роста и хорошее качество кристаллов. Скорости роста при промышленном выращивании кристаллов гидротермальным методом температурного перепада составляют, как правило, десятые доли миллиметров в сутки и реже достигают 1—2 мм/сут.

На процесс кристаллизации и изменение скоростей роста кристаллов при выбранных температуре, давлении, растворителе и площади отверстий в перегородке можно активно влиять путем изменения температурного перепада. Многочисленными исследователями установлено, что при выращивании кристаллов в гидротермальных условиях методом температурного перепада характер зависимости скорости роста от температурного перепада носит прямолинейный характер. Это обусловлено тем, что зависимость растворимости большинства веществ от температуры также имеет характер, близкий к прямолинейному. Поэтому зависимость объема от температурного перепада отражает по существу влияние на скорость роста пересыщения. Однако определить истинную величину реального пересыщения, как справедливо отмечено А. А Штернбергом, в условиях эксперимента практически невозможно из-за конвективного перемешивания раствора, даже если известны данные по растворимости кристалла при температурах нижней и верхней зон автоклава.

Роль состава растворителя при выращивании кристаллов — во многих случаях главенствующая, так как именно им зачастую определяются характер и степень конгруэнтности растворения шихтового материала, возможность образования новых фаз, величина и температурный коэффициент растворимости.

Синтетические изумруд и рубин также можно получать гидротермальным методом. Впервые использовал этот метод для наращивания тон-

кого слоя синтетического изумруда на уже ограненный природный слабоокрашенный берилл в 1960 г. И. Лехлейтнер в Инсбруке (Австрия), под названием «эмерита», затем его изменили на «симеральд».

### 4.3. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Кристаллизация из газовой фазы имеет ряд преимуществ перед другими методами выращивания кристаллов. Это низкие температуры и переисыщения, обеспечивающие высокое совершенство кристаллов, легкость управления составом, слабое воздействие тигля на процесс кристаллизации. Однако путем кристаллизации из газовой фазы можно получить кристаллы очень ограниченных (до 10—15 мм) размеров. Существует ряд методов выращивания кристаллов из газовой фазы, которые можно разделить на две основные группы — методы, основанные на конденсации (метод сублимации, молекулярного пучка), и химические методы (в том числе транспортные реакции). Кристаллизация из собственного пара особенно удобна, для тех веществ, которые сразу переходят из твердого состояния в газообразное, минуя жидкую фазу. Выращивание по методу сублимации производят в проточных и закрытых системах как в вакууме, так и в атмосфере газа. Кристаллизацию часто ведут в запаянных кварцевых трубках. В одной части трубки помещают исходное вещество. Вначале обе части трубки нагревают до одинаковой температуры с установлением соответствующего этой температуре давления насыщенного пара. Затем одну часть трубки охлаждают до температуры, при которой возникают зародыши кристаллов. Далее температуру опять несколько повышают, чтобы не возникли новые зародыши, и при постоянных условиях ведут рост на заправке. Сублимацию используют для выращивания кристаллов сульфата кадмия, окиси цинка, карбида кремния и других веществ.

При выращивании кристаллов методами химических реакций состав газовой фазы отличается от состава растущего кристалла. Для кристаллизации могут быть использованы реакции восстановления, термического разложения, окисления и другие.

Важнейшим из химических методов кристаллизации из газовой фазы является метод химических транспортных реакций, который получил наиболее широкое применение для выращивания интерметаллических соединений. Сущность метода химического переноса состоит в том, что твердое или жидкое вещество, взаимодействуя по обратимой реакции с газообразным веществом-транспортёром, образует только газообразные продукты, которые после переноса в другую часть системы при изменении условий равновесия разлагаются с выделением кристаллического вещества. В качестве транспортирующего агента используются легколетучие галогены  $\text{HCl}$ ,  $\text{HI}$ . При оценке транспортных свойств реакции решающее

значение имеет разность парциальных давлений над первичной и вторичной фазами транспортируемого вещества, она должна иметь достаточно большую величину.

Химический перенос может осуществляться в закрытых системах посредством конвекции и диффузии или же в потоке. Открытая система с вынужденным гидродинамическим режимом более эффективна. Здесь, при оптимальной скорости потока процесс переноса уже не является лимитирующей стадией процесса роста.

## **ГЛАВА 5. МЕТОДЫ ИМИТАЦИИ И ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ**

### **5.1 ИМИТАЦИЯ КАМНЯ**

В силу того, что драгоценные камни дороги и редки, всегда будет существовать рынок имитаций и дешевых подделок. Их изготавливают из натуральных и синтетических материалов, которые внешне похожи на настоящие драгоценные камни.

У синтетических камней физические и химические свойства такие же, как и у соответствующих натуральных камней, а у камней имитирующих натуральные аналоги только внешнее сходство, а остальные их физические свойства и химический состав не имеют ничего общего со свойствами и составом имитируемых драгоценных камней.

Имитацию камня делают, главным образом, из стекла. Стекло – самый подходящий материал, потому что его можно выкрасить почти в любой цвет и огранить, придав ему внешнее сходство с настоящим драгоценным камнем. Стекло представляет собой твердое вещество, которое получают плавлением при высокой температуре одного кислотного окисла, но чаще вместе с основным окислом, после чего расплав охлаждают достаточно быстро, чтобы не допустить образования видимых кристаллов.

Как химический состав, так и физические свойства стекла изменяются в очень широких пределах, поскольку стекло представляет собой расплав, а не кристаллическое вещество, поэтому даже если считать, что в него входят одни и те же определенные компоненты, их пропорции можно менять как угодно, а число возможных компонентов очень велико, о чем только что говорилось. Окрасить стекло можно при помощи множества окислов металлов, и соответствующий выбор стекла и красящей примеси позволяет получить почти любой оттенок. Определенный оттенок зависит не только от количества красящего вещества, но и от характера стекла или условий плавления.

Обычно для имитации драгоценных камней используют два вида стекла.

1. Кронглас, оконное или бутылочное стекло: кремнезем, окислы калия или натрия и известь с окисью железа и окисью титана в качестве красящих примесей. Для слабоокрашенного или бесцветного материала показатель преломления 1,52–1,54, а удельный вес 2,53–2,57. Если для окраски добавить большое количество окиси железа, то эти значения будут намного выше: показатель преломления 1,57–1,59, удельный вес 2,66–2,75.

2. Флинтглас, или свинцовое стекло: кремнезем (раньше для него использовали толченый кремень – флинт, отсюда название стекла), окислы калия или натрия, окись свинца. У материала, который обычно применяют для поддельных камней, показатель преломления колеблется в пределах от 1,58 до 1,68, а удельный вес равен 3,15–4,15. Можно изготовить свинцовое стекло с низким показателем преломления 1,52, удельный вес его будет 2,70. Для имитации бриллианта иногда используют свинцовое стекло такого состава: 38,2 % кремнезема, 53,3 % окиси свинца, 7,8 % карбоната калия и небольшое количество других веществ. Этот состав дает верхний предел приведенных значений показателя преломления и удельного веса. Такой материал называют стразом.

Дешевую стеклянную бижутерию делают либо из кронгласа, либо из флинтгласа с показателем преломления 1,53–1,63. Добавка свинца увеличивает преломление и дисперсию, и эти камни, пока они новые, очень красивые, если их правильно огранить, но при трении во время носки они быстро теряют свою полировку.

Отличить имитации из стекла от драгоценных камней совсем не трудно. Гораздо более низкая твердость позволяет легко распознать страз. Дисперсия света в стекле выше дисперсии в драгоценных камнях, и при испытании стеклянных подделок на рефрактометре едва ли можно увидеть окрашенную тень. Поскольку такие камни являются изотропными, они не обладают дихроизмом, который наблюдается у многих драгоценных камней, а их показатели преломления и удельный вес редко даже примерно совпадают с соответствующими характеристиками имитируемых натуральных камней.

С точки зрения ювелиров сорт стекла, имитирующего камни, имеет существенное значение (таблица 5.1).

Для того, чтобы камни в оправе по твердости не отличались от настоящих, изготавливают различные типы сложных камней. Дублет состоит из двух разных веществ: верхняя часть (коронка) – из кварца или другого дешевого природного минерала, а основание (павильон) – из окрашенного стекла.

Для тех случаев, когда на твердость проверяется и основание камня, изобрели триплет. При этом павильон делают из настоящего камня, а нужного цвета добиваются, окрашивая тонкую пластинку, скрытую в оправе. Все подобные имитации легко распознать, поместив камень в масло, что позволяет без труда рассмотреть его внутреннюю часть и увидеть поверх-

ности, разделяющие разные элементы сложного камня. Склеенные камни могут распасться на куски, если погрузить их в соответствующий растворитель, например, в кипящую воду, спирт или хлороформ. В последние годы достижения в производстве синтетических камней высокого качества значительно уменьшили потребность в сложных камнях.

Таблица 5.1 – Группы стекла

Вид стекла	Показатель преломления	Удельный вес
Флинтглас (свинцовое стекло)	1,58–1,68	3,15–4,15
Кальциево-железистое	1,57–1,59	2,66–2,75
Кальциевое стекло	1,52–1,54	2,53–2,57
Боросиликатное стекло	1,50	2,36
Титаново-железистое стекло	1,47–1,49	2,40–2,52
Опаловое стекло	1,44–1,46	2,07–2,15

Стеклоподобные пасты, особенно метакрил и аминопласт, дают чистое прозрачное вещество, бесцветное или разных приятных оттенков. Поскольку их легче отливать в форму, чем стекло, ребра камней получаются гораздо более острыми. Спутать их с драгоценными камнями или даже со стеклом, если они без оправы, невозможно, так как их удельный вес настолько мал (чуть выше 1,20), что достаточно просто взять их в руки, чтобы определить их природу. Если он в оправе, нужно определить их показатель преломления, который у них ниже, чем у любого драгоценного камня, на который они похожи по цвету. Кроме того, они очень мягкие – твердость их по шкале Мооса равна только ~ 2,5, и, обладая гораздо меньшей теплопроводностью, чем драгоценные камни, они кажутся теплыми, если до них дотронуться.

## 5.2. ИМИТАЦИЯ БРИЛЛИАНТОВ

Один драгоценный камень может быть использован для имитации другого, более дорогого, драгоценного камня. Так, цитрин может использоваться для имитации топаза, а бесцветный кварц или стекло – для имитации бриллиантов. Бесцветное стекло нельзя признать хорошей имитацией бриллиантов, ибо оно недостаточно твердое и лишено свечения и сияния.

Другими имитациями бриллиантов являются кубический диоксид циркония (фианит) и появившийся сравнительно недавно муассанит. Муассанит почти такой же твердый, как алмаз, по шкале Мооса его твердость выше 9. Основное отличие заключается в том, что у алмаза один показатель преломления, тогда как у муассанита их два. В более крупных кристаллах муассанита это проявляется в виде удвоения фасетов павильона, если смотреть через камень, но маленькие камни муассанита, вставленные в ювелирные изделия, отличить непросто.

Известны и другие имитации бриллиантово, включая алюмоиттриевый гранат и титанат стронция, но все они либо лишены сверкания (шпинель, кварц, топаз) или сверкают слишком ярко (титанат стронция, рутил), либо слишком мягкие или слишком хрупкие. Имитации можно отличить от бриллиантов благодаря тому, что они значительно хуже проводят тепло. Проверка камня с помощью прибора, измеряющего теплопроводность, сразу же натолкнет геммолога на мысль о подделке.

### 5.3. УЛУЧШЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ

Улучшение внешнего вида камня человеком проводится с использованием современных высоких технологий. Хотя многие виды обработки, используемой для улучшения цвета, а соответственно и для увеличения стоимости камня, разработаны сравнительно недавно, искусственное улучшение внешнего вида ювелирных материалов известно с древнейших времен.

#### 5.3.1. ОКРАШИВАНИЕ

Сравнительно легкий путь улучшить или изменить внешний вид камня – окрасить или протравить его. Микрокристаллические и поликристаллические ювелирные материалы имеют слегка пористую поверхность, что делает их пригодными для такого вида обработки. Первоначально использовались органические красители, но они портятся с течением времени. В настоящее время широко применяются более устойчивые неорганические красители. Протравливая агаты, имеющие пористую поверхность, удается изменить их цвет и усилить контрастность их полос. Имитацию черного оникса можно получить кипячением халцедона в сахарном сиропе и последующей обработкой его серной кислотой.

Протравливанием яшмы можно получить имитацию лазурита — так называемый швейцарский или немецкий лазурит. Белый или слабоокрашенный нефрит подвергают травлению для усиления его зеленого цвета и тем самым повышения его цены. Аналогичным образом улучшают цвет бирюзы. Все эти виды обработки можно обнаружить при просмотре в микроскоп, особенно если есть поверхностные трещины, в которых кон-

центрируется краска. При использовании спектроскопа у «облагороженного» зеленого жадеита можно увидеть широкую полосу поглощения в красной области спектра, связанную с наличием красителя, тогда как типичные для этой же области спектра линии, связанные с хромом, отсутствуют.

Для улучшения цвета драгоценных камней применяется также окрашивание павильона. Нанесение тонкого полупрозрачного голубого или фиолетового покрытия на павильон желтых бриллиантов серии Кейп осветляет их желтый цвет (фиолетовый цвет является дополнительным к желтому). В то время как большинство красителей можно удалить, промывая камень в соответствующих растворителях, голубоватое фтористое покрытие (используемое при изготовлении линз) является более устойчивым. При обнаружении на павильоне бриллианта его можно удалить только механическим путем или кипячением в воде.

### 5.3.2. ПРОПИТЫВАНИЕ

Некоторые ювелирные материалы (такие, как бирюза), пропитывают бесцветным парафином (или пластиком, дающим более устойчивый результат), для того чтобы стабилизировать их и защитить от внешнего воздействия (такая пропитка является допустимым видом обработки). Менее допустима пропитка окрашенными веществами с целью повышения стоимости, например, бесцветной или бледно-окрашенной бирюзы. Прожилки бирюзы имеют неправильную форму и бывают очень тонкими, и, чтобы сделать из них кабошон, на обратную сторону камня наносят насыщенную металлом эпоксидную смолу. Бирюза затем устанавливается в глухую закрепку, скрывающую основание из эпоксидной смолы (стоимость такой бирюзы гораздо ниже, чем бирюзы аналогичного качества без подложки).

Бесцветное масло также используется для заполнения поверхностных трещин, а применение окрашенного масла преследует две цели: с одной стороны – заполнение поверхностных трещин, с другой – улучшение цвета изумрудов, рубинов и сапфиров (как ограненных, так и в сырье). В случае изумрудов масло вводят в вакууме, используя капиллярный эффект. В одном из методов обработки изумрудов трещины сначала тщательно промывают в соляной кислоте в вакууме. Затем камень подвергают ультразвуковой очистке (обычно это не рекомендуется делать, так как камень может треснуть), а потом помещают в сосуд с кедровым маслом, которое имеет показатель преломления, близкий к изумрудному 1,57. Масло нагревают, чтобы уменьшить его вязкость, и сосуд помещают в вакуумную камеру для удаления воздуха из трещин и введения в них масла. В некоторых случаях изумруды выдерживают несколько часов при температуре 83 °С для лучшего проникновения в них масла.

В некоторых промышленных методах пропитка производится по трещинам в изумруде, достигающим поверхности. Для этого применяется

канадский бальзам (природная смола), либо бесцветная или зеленая эпоксидная смола, например оптикон, либо для заполнения трещин в алмазах методом Иегуды – бесцветное стекло.

При заполнении трещин Оптиконом промытый ограненный камень погружают в эпоксидную смолу при низкой температуре (около 95 °С) на 24 часа. Затем на поверхность камня наносят отвердитель и оставляют на 10 минут, прежде чем удалить излишек отвердителя.

Обработка изумрудов с целью улучшения цвета методом «LubriGem» состоит в использовании красителя на масляной основе одновременно с нагревом (не в вакууме), усиливающим проникновение заполнителя в поверхностные трещины. Емкостью для окрашивания служит толстостенный цилиндр, наполовину заполненный выбранным маслом. Наполнитель нагревают до 95 – 100 °С, и изумруды, помещенные в перфорированную стеклянную чашку, погружают в наполнитель. В верхней части цилиндра помещают пружинный металлический поршень, на который нажимают рукой, чтобы сжать содержимое. Обработка продолжается от 30 минут до 12 часов в зависимости от качества изумруда, после чего нагрев прекращают. Изумруды вынимают и масло с поверхности удаляют тряпкой.

Наличие искусственного заполнения доходящих до поверхности трещин можно обнаружить, используя микроскоп с малым увеличением и рассеянным проходящим светом. Необходимо избегать ультразвуковой очистки изделий с изумрудами, так как это вредно для камней независимо от того, пропитаны они маслом или нет!

В опалах тоже часто имеются поверхностные трещины, которые пропитывают маслом, чтобы улучшить вид камня. Для них применяют масло с показателем преломления около 1,41, но его вязкость ниже, чем масла, используемого для изумрудов, поэтому оно быстрее испаряется и трещины снова становятся заметными.

При любом способе обработки масло имеет тенденцию высыхать, и тогда камень приобретает свой исходный вид, причем это может произойти быстрее, если камень подвергать очистке. Присутствие масла можно выявить, погружая камень на несколько часов в теплую воду, после чего на поверхности воды появится тонкая масляная пленка. Когда вы держите в руках промасленные камни, ограненные или неограненные, вы чувствуете, что они жирные.

### 5.3.3. ТЕРМООБРАБОТКА

В настоящее время все большее число драгоценных камней для улучшения или изменения их цвета подвергают термической обработке. Иногда при покупках и неоднократных перепродажах камней каждый владелец, чтобы повысить привлекательность камня и поднять его цену, под-

вергает их тепловой обработке, что подчас приводит к губительным для камня результатам. Однако существует множество других методов (и других драгоценных камней, которые ими обрабатывают), используемых как в коммерческих, так и в научных целях.

Веками термообработка применяется к кварцу, турмалину, топазу, циркону и корунду. Многие цитрины, например, представляют собой результат нагревания до 450 °С слабоокрашенных аметистов, и их называют «отожженные аметисты». Иногда такая обработка приводит к образованию зеленого кварца (называемого празмолитом).

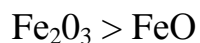
Красновато-коричневый циркон из Камбоджи может стать голубым при нагревании его до 1000 °С в бескислородной атмосфере. Хотя это изменение считается необратимым, интенсивность полученного цвета с годами уменьшается, особенно при воздействии яркого солнечного света.

Глубину окраски можно восстановить при нагревании до температуры красного каления на воздухе, и этой обработке невольно подвергаются некоторые камни при починке ювелирных изделий!

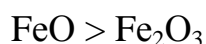
Зеленый и сине-зеленый берилл (аквамарин) нагревают до 450 °С, чтобы получить наиболее популярный оттенок голубого аквамарина. Берилл оранжевого и абрикосового цвета нагревают до 400 °С, получая розовую разновидность, называемую морганит.

Розовый цвет топаза можно получить нагреванием желтого и желто-коричневого топаза, содержащего следы хрома, до 550 °С (при этой температуре топаз становится бесцветным, а при охлаждении приобретает розовый цвет). Если же термообработку провести до 1000 °С, то после охлаждения большинство топазов останется бесцветными.

Наиболее коммерчески важным из процессов тепловой обработки является тот, который применяют к корундам. Синий цвет сапфира, содержащего титан, можно улучшить нагревом до температуры порядка 1600 °С в бескислородной атмосфере. При этом происходит переход трехвалентного железа в двухвалентное:



Нагревание камня до аналогичной температуры на воздухе осветляет его вследствие обратного перехода:



Это осветление или усиление цвета связано с увеличением или уменьшением поглощения при электронных переходах между оксидами двух/трехвалентного железа и оксидом титана.

### 5.3.4. ПОВЕРХНОСТНАЯ ДИФФУЗИЯ

Бледно окрашенные или бесцветные корунды могут стать рубинами и сапфирами с насыщенной окраской, если предварительно обработанные камни (ограненные, но не полированные) поместить в глинистую смесь, содержащую необходимое количество добавок переходных элементов. Для рубина это – оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а для синего сапфира – оксид железа  $\text{FeO}$  и диоксид титана  $\text{TiO}_2$ . Затем камни нагревают приблизительно до  $1750\text{ }^\circ\text{C}$  в течение нескольких дней, для того чтобы вызывающие появление окраски элементы проникли в их поверхностный слой. Раньше толщина диффузионно окрашенного поверхностного слоя составляла лишь тысячные доли дюйма (менее десятой доли миллиметра), теперь же удается достичь большей его толщины. Используя смесь с диоксидом титана, можно получить поверхностный астеризм.

В связи с тем, что под воздействием высоких температур на поверхности камня появляются ямки, после диффузионного окрашивания необходимо провести окончательную полировку. Малая толщина окрашенного слоя и возможное его удаление при переполировке делают поверхностную диффузию не самым удачным типом обработки. Ее можно выявить по отсутствию нормальной цветовой зональности у камня (окраска распределена необычайно равномерно, либо вовсе отсутствует на тех гранях, которые подверглись переполировке). Другим признаком является наличие ямок.

Если диффузионно окрашенный камень погрузить в воду, хорошо видна концентрация окраски на ребрах, так как на гранях после полировки окрашенный слой становится тоньше, но это менее заметно, если окрашенный слой толще. Поскольку при таком окрашивании используется высокая температура, некоторые включения увеличиваются в размерах (и часто становятся белыми), вызывая появление кольцевых трещин.

### 5.3.5. МЕТОДЫ ОБЛУЧЕНИЯ

Механизм усиления или изменения цвета драгоценных камней в результате облучения связан с образованием центров окраски, которые при последующей термообработке могут трансформироваться. Одним из камней, на которые наиболее часто воздействуют облучением для улучшения их цвета, является голубой топаз. Гамма-лучи, генерируемые источником радиоактивного излучения, например кобальтом-60, электроны с высокими энергиями, генерируемые линейным ускорителем, или нейтроны, генерируемые ядерным реактором, все эти виды облучения используются для такой обработки и превращают некоторые бесцветные материалы в коричневые. Чтобы возникла устойчивая голубая окраска, камни проходят термообработку при  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Если не остается некоторой остаточной радиоак-

тивности (что может случаться при использовании излучения высокой энергии для получения более глубокой окраски, а также если камни попадают на рынок слишком быстро), нет возможности каким-либо простым способом отличить природно окрашенный голубой топаз от облученного.

Облучение также позволяет превращать бесцветный синтетический кварц в цитрин и получать аметистовую окраску у синтетического кварца, содержащего оксид железа.

Используя  $\gamma$ -лучи, можно усилить цвет бледно-окрашенных желтых сапфиров, но это изменение цвета неустойчиво и окраска может побледнеть при воздействии солнечных лучей, УФ (а также при нагревании). Как и в случае отоженных сапфиров, диагностическая полоса железа при 450 нм исчезает в результате облучения. В необработанных сапфирах Шри-Ланки эта полоса часто настолько слабая, что в спектроскоп не видна и ее присутствие или отсутствие можно установить только с помощью спектрофотометра.

### 5.3.6. ЗАПОЛНЕНИЕ СТЕКЛОМ

На гранях рубинов и сапфиров, в частности на камнях, имеющих большую стоимость, обычно присутствуют поверхностные полости и ямки. Их оставляют потому, что механическое удаление подобных дефектов приводит к значительной потере веса и соответственно уменьшению стоимости камня. В 1984 г. на рынке Тайланда начали появляться камни с поверхностными ямками, заполненными стеклом. Стекло, введенное в полости, делает их менее заметными, и внешняя привлекательность камня повышается.

Из-за различия в отражательной способности стекла и корунда обман легко заметить, так как контраст между двумя материалами хорошо виден. Это еще более заметно, если поместить камень в иммерсионную жидкость с высоким показателем преломления, такую, как йодистый метилен, и смотреть на него в рассеянном свете. Внутри заполняющего стекла часто видны газовые пузырьки. Аналогичное заполнение стеклом может быть обнаружено и в сапфирах.

Недавно аналогичный метод заполнения стеклом был применен и к алмазу, но здесь целью является повышение чистоты алмаза. Трещины, достигающие поверхности, понижают качество алмаза и соответственно его стоимость, и их заполняют, используя метод, разработанный Жви Иегудой (Рамат-Ган, Израиль). Используется свинцовое оксихлоридное стекло с низкой температурой плавления, которое имеет показатель преломления, близкий к показателю алмаза. Этот способ обработки вызвал дискуссии в торговле, и некоторые лаборатории отказываются оценивать алмазы, чистота которых улучшена методом Иегуды.

Идентификация заполненных трещин в алмазах производится визуально. При исследовании таких алмазов методом темного поля наблюдаются интерференционные окраски – так называемый «флэш-эффект». Это выражается в том, что в темном поле на трещине появляются желтовато-оранжевые цвета, сменяющиеся ярко-синим при вращении камня до положения, когда подложка становится ярко освещенной. В стекле могут быть также уплощенные газовые пузыри. Если заполняющий материал имеет большую толщину, появляются светло-коричневые до оранжево-желтых цвета. Крупные заполненные трещины непрозрачны для рентгеновских лучей.

### 5.3.7. ЛАЗЕРНОЕ СВЕРЛЕНИЕ АЛМАЗОВ

Лазерное сверление алмазов – косметический способ улучшения чистоты камня. В нем для того, чтобы достичь включения, в алмазе лазером высверливается маленькое отверстие (диаметром менее 0,005 дюймов). В темные включения через отверстие вводится обесцвечивающее вещество, которое отбеливает его. Чтобы сделать отверстие менее заметным, его часто заполняют прозрачным гелем или эпоксидной смолой.

Поскольку длина волны лазерного пучка лежит в инфракрасном диапазоне (около 1060 нм), в котором алмазы прозрачны, необходимо начать сверление с покрытия области отверстия поглощающим энергию веществом (например, аморфным углеродом). Когда этот слой испарится под действием лазерного луча, освобожденная энергия перейдет в находящийся под покрытием алмазный слой и можно переходить к сверлению.

У некоторых алмазов имеется несколько лазерных каналов. При просмотре в микроскоп эти каналы имеют «смятый» вид и могут слегка менять направление по длине канала.

## **ГЛАВА 6. ПРОВЕДЕНИЕ ГЕММОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ НЕКОТОРЫХ ЭКЗЕМПЛЯРОВ ИЗУМРУДОВ**

Изумруд - это зеленая разновидность берилла. Известен он еще с древних времен, и уже тогда считался дорогим ювелирным украшением. Название его - smaragdus - в переводе с древнегреческого означает "зеленый". Предполагается, что русское название пришло от арабско-персидского слова "зуммуруд". Изумруд прозрачный минерал зеленого цвета, зеленую окраску которому придает примесь окиси хрома. Однако интенсивность окраски у изумруда может быть различна от слабо зеленого до густого насыщенного изумрудного цвета. Интенсивность окраски изу-

мруда связана с количеством содержания хрома, о котором говорилось выше.

Параметры ювелирного изумруда:

1. Цветовой тон, светлота и насыщенность ювелирных изумрудов должна быть в пределах, предусмотренных комплектов арбитражных образцов цвета. В ювелирных изумрудах допускается не равномерное распределение цвета не выходящие за пределы двух смежных групп цвета.

2. В ювелирных изумрудах не допускаются внутренние включения и сквозные трещины, которые могут привести к разрушению камня.

3. На поверхности ювелирных изумрудов не допускаются внешние дефекты в виде сколов, царапин трещин, природных включений.

4. Поверхность ювелирных изумрудов должна быть зеркально блестящей, полированной. Допускается матовый не полированный рундист, соответствующий стандарту предприятия.

5. Ребра граней ювелирных изумрудов должны быть четко выражены. Допускается скругление ребер рундиста, кабошонов.

6. Ювелирные изумруды массой 5 карат и более изготавливаются только темно - зеленые, средне-темно - зеленые и средне-зеленые 1, 2, 3 групп чистоты [16].

Характеристики, по которым можно определить подлинность изумруда, представлены в таблице 6.1 [6].

Таблица 6.1 – Характеристики изумруда

Химическая формула	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$
Показатель преломления	1,57-1,58
Сингония	гексагональная
Дисперсия	низкая, 0,014
Двойное лучепреломление	0,005 - 0,009
Плеохроизм	слабый
Блеск	стеклянный
Прозрачность	Прозрачный, полупрозрачный
Спектр поглощения:	обыкновенный луч – 6820, 6795, 6370, 6300-5800 необыкновенный луч – 6820, 6795, 6620, 6460

## 6.1 РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРТИЗЫ ПЕРЕДСТАВЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Образец № 1: кольцо, красное золото 585 проба, изумруд (Колумбия), вес 0,23 карат, цвет 2, чистота 3.

По сертификату данный образец заявлен, как колумбийский изумруд. Это страна традиционно считается основным поставщиком изумрудов (около 64 % мирового рынка), поэтому заявленный сертификат у покупателя не вызывает подозрений.

Внешний осмотр выявил неоднородность цвета, цвет травяно-зеленый, видны включения.

Измерения рефрактометра показали значения коэффициента преломления 1,61 - 1,65 (рисунок 6.1, а), двойное лучепреломление отсутствует, дисперсия средняя 0,027.

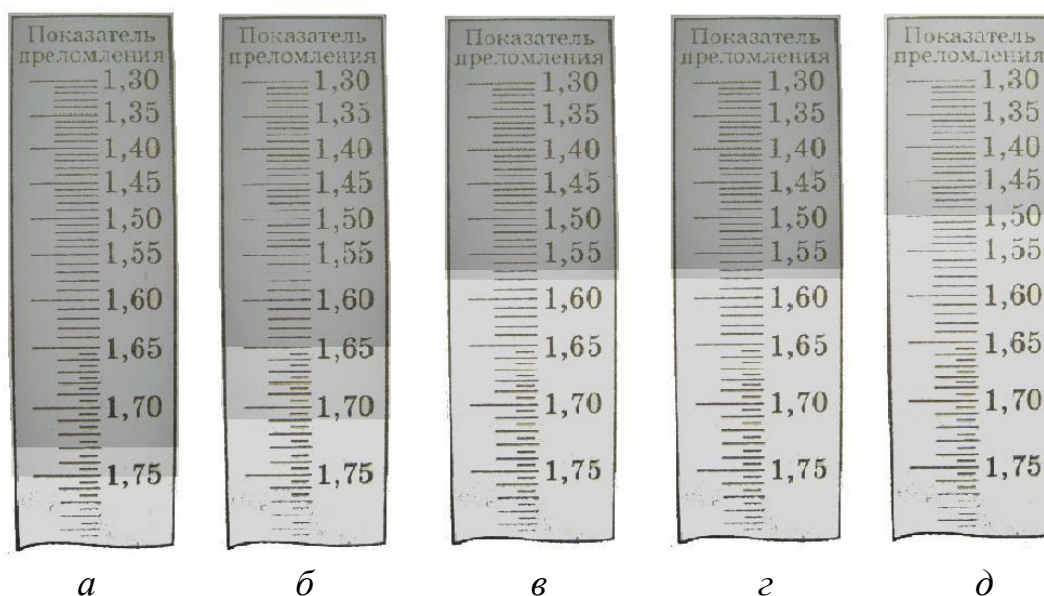


Рисунок 6.1 – Показания рефрактометра пяти образцов

Спектры поглощения первого образца: 4980 – в зеленом цвете, 4610 – в синем. На рисунке 6.2 показаны полученный спектр и спектр-эталон, т.е. спектр поглощения натурального изумруда.

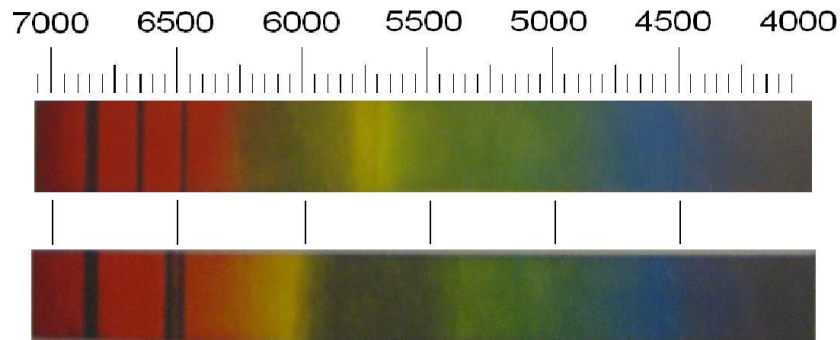


Рисунок 6.2 – Спектры поглощения изумруда (сверху) и образца (снизу)

Исследования на включения проводились на микроскопе, были обнаружены мелкие включения темного цвета при увеличении  $\times 20$  (рисунок 6.3).

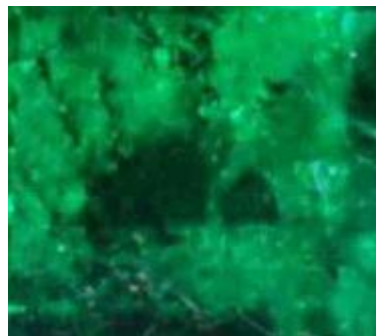


Рисунок 6.3 – Включения темного цвета,  $\times 20$

Характеристики данного образца достаточно высокие: хороший цвет и степень чистоты. Однако проведенные исследования по измерению коэффициента преломления, спектра поглощения и исследования включений показали, что представленный камень не соответствует сертификату. Сравнение этих показателей с соответствующими показателями других минералов позволяют высказать предположение, что данный экземпляр не является изумрудом, аgrossуляром – разновидность граната (рисунок 6.4). Эти минералы также обладают красивым зеленым цветом, на чем и основывалась имитация в данном случае. Однако они ни в коем случае не являются изумрудами, они отличаются и химическим составом, и оптическими, и физическими свойствами. И, конечно же, стоимость данного камня ниже стоимости настоящего изумруда.



Рисунок 6.4 - Гроссуляр

Образец № 2: кольцо, красное золото 585 проба, изумруд (Колумбия), вес 0,38 карат, цвет 2, чистота 2; 5 фианитов 0,035 карат.

Данный образец также как и первый, заявлен, как колумбийский изумруд.

Внешний осмотр не выявил включений, цвет образца неровный, травянистый.

Измерения рефрактометра показали значения коэффициента преломления 1,65 - 1,71 (рисунок 5.1, б), двойное лучепреломление 0,053, дисперсия сильная 0,028.

Спектры поглощения второго образца: 5560 – в зелено-желтом цвете, 4540 – в синем (рисунок 5.5).

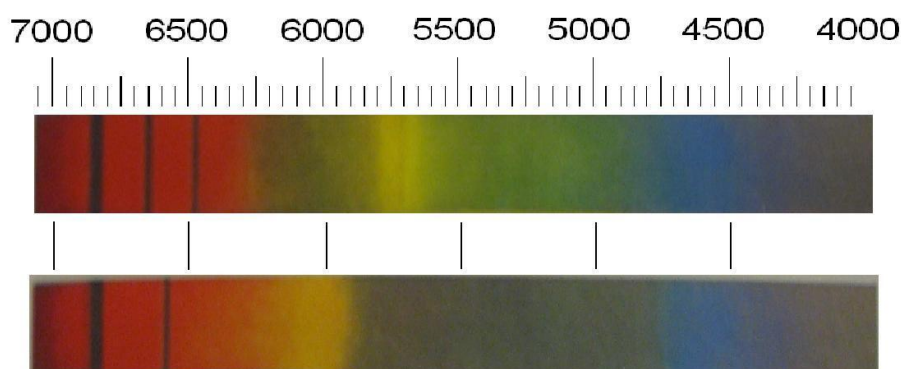


Рисунок 6.5 - Спектры поглощения изумруда (сверху) и образца (снизу)

Включения не были обнаружены даже при увеличении  $\times 100$  (рисунок 6.6), что является не характерным признаком для изумрудов.



Рисунок 6.6 – Включения отсутствуют, x100

Несоответствие показателей преломления, спектров поглощения говорят о том, что данный образец не является изумрудом, по полученным характеристиками можно предположить, что данный экземпляр является диоптазом (рисунок 6.7), который в свою очередь обладает изумительным зеленым цветом, но он не ценится, т. к. твердость его по шкале Мооса – 5, следовательно, украшения из него непрочны, поэтому этот камень называют «изумрудом бедняков».



Рисунок 6.7 – Диоптаз

Образец № 3: кольцо, красное золото 585 проба, изумруд (Урал), вес 0,24 карат, цвет 3, чистота 4.

Изумруды на Урале были найдены в 19 веке и с тех пор месторождение изумрудов на Урале славится своими камнями по всему миру.

Внешний осмотр камня показал достаточно ровный цвет образца, видны включения.

Измерения рефрактометра показали значения коэффициента преломления 1,57 - 1,58 (рисунок 6.1, в), двойное лучепреломление 0,005 – 0,009, дисперсия света низкая 0,014.

Спектры поглощения третьего образца: 6820 – в зелено-желтом цвете, 6620 – в сине-зеленом цвете (рисунок 6.8).

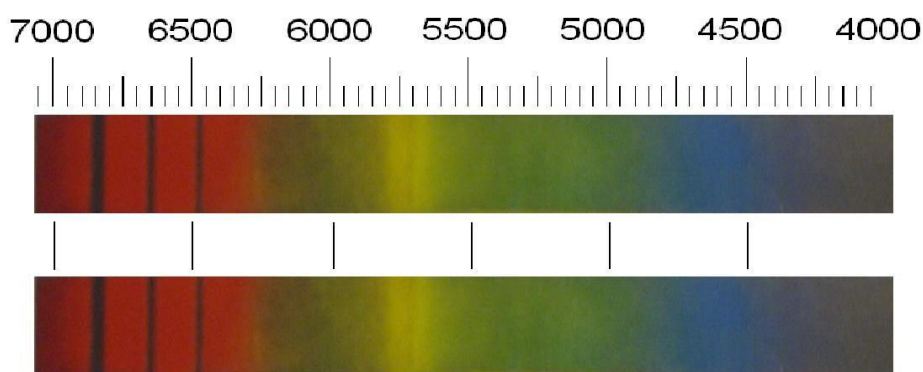


Рисунок 6.8 – Спектры поглощения изумруда (сверху) и образца (снизу)

При увеличении  $\times 20$  были обнаружены мелкие включения, характерные для изумрудов. Такие включения носят название *jardin*, что с французского означает «сад» (рисунок 6.9). «Сад» не считается недостатком, если включения не представляют угрозы целостности камня.

Данный экземпляр действительно натуральный изумруд среднего качества, о чем и заявлено в сертификате: цвет - 3, чистота - 4. Все показатели оптических свойств совпали с эталонными. При хорошем увеличении четко видны характерные для изумруда включения (*jardin*), которые и подтверждают его натуральное происхождение.



Рисунок 6.9 – Включения *jardin* «сад»,  $\times 20$

Образец № 4: пусеты, красное золото 585 проба, 2 изумруда (Индия), вес 0,29 карат, цвет 4, чистота 4.

Данный образец обладает ярким травянисто-зеленым однородным цветом.

Измерения рефрактометра показали значения коэффициента преломления 1,57 - 1,58 (рисунок 6.1, г), двойное лучепреломление 0,0058 – 0,009, дисперсия света низкая 0,013.

Спектры поглощения третьего образца: 6820 – в зелено-желтом цвете, 6620 – в сине-зеленом цвете (рисунок 6.10).

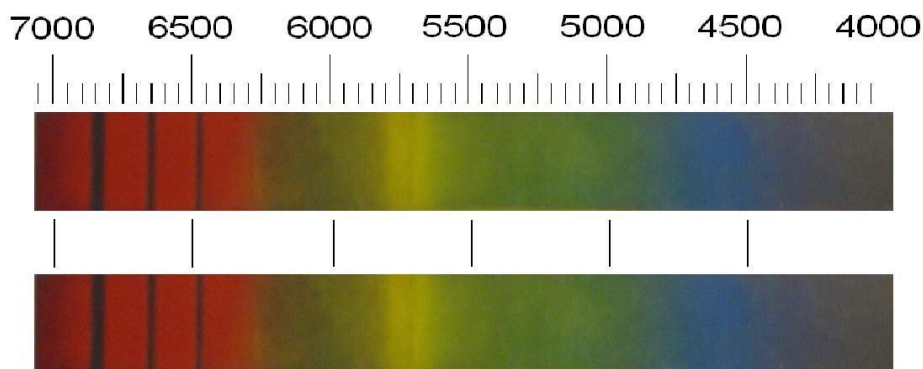


Рисунок 6.10 – Спектры поглощения изумруда (сверху) и образца (снизу)

При увеличении  $\times 100$  никаких включений не наблюдалось, как и в образце №2 (см. рисунок 6.6).

При заявленной характеристике цвета 4, данный образец лучшего качества, что настораживает. Все показатели также соответствуют натуральному изумруду. Возможно предположение, что данный экземпляр является синтетическим изумрудом.

Образец № 5: серьги, серебро 925 проба, 2 изумруда (Шри-Ланка), вес 0,859 карат, цвет 2, чистота 5.

Цвет данного образца яркий, яблочно-зеленый. Включений при осмотре лупой не наблюдается.

Коэффициент преломления 1,5 (рисунок 6.1, д), двойного лучепреломления не наблюдается, дисперсия света очень сильная 0,034.

Спектр поглощения света не дал четкой картины (рисунок 6.11), границы и значения спектров невозможно распознать.

Включения отсутствуют, при увеличении  $\times 100$  ничего не наблюдается.

Данный образец уже при внешнем осмотре кажется подделкой или имитацией: изумруд не оправляют в серебро (только по индивидуальному желанию заказчика), т.к. изумруд - достаточно твердый минерал. Исследования показали, что в данном случае – это даже не синтетический камень, а стеклянная имитация. Все характеристики не совпали с эталонными. Иными словами, цена этого изделия, по крайней мере, в 20 раз ниже заявленной.

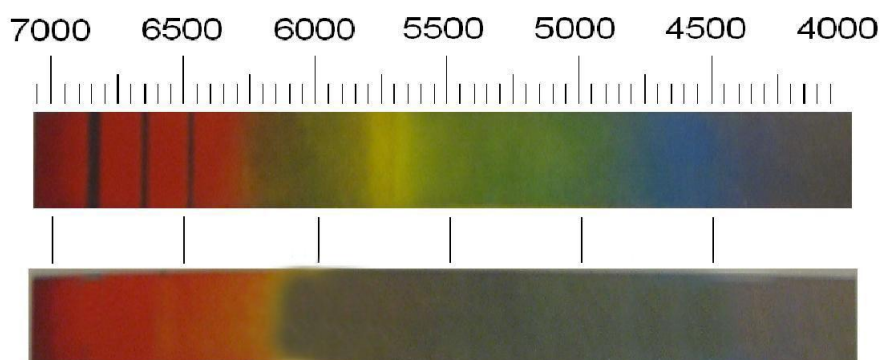


Рисунок 6.11 - Спектры поглощения изумруда (сверху) и образца (снизу)

Проведенный анализ очень небольшой выборки камней показал, что большая часть их не соответствует заявленному сертификату. Результаты экспертизы представлены в таблице 6.2.

Для отличия подлинных изумрудов от подделок и имитаций был сконструирован цветной фильтр Челси, также известный как изумрудный фильтр.

Изумруды пропускают темно-красный свет в желто-зеленой части спектра. Цветной фильтр Челси эквивалентен двум цветным фильтрам, которые тщательно разделяют по пропусканию только темно-красный свет и желто-зеленый свет.

В то время как зеленые камни сильно светятся и видны зелеными через фильтр, большинство изумрудов проявляют отчетливо окраску от желтовато-розовой до красной (в зависимости от густоты цвета камня). Подделки изумрудов (например, зеленое стекло, зеленые гранаты с двойникованием и большинство зеленых турмалинов) проявляют темно-зеленую окраску при освещении.





Розово-красный внешний вид изумрудов при просмотре их через цветной фильтр Челси появляется благодаря окрашивающему их элементу - хрому, который отсутствует почти во всех камнях, похожих на изумруд (главные исключения – зеленый демантоидный гранат и некоторые хромо-зеленые турмалины, которые могут также проявлять розовый цвет при просмотре через фильтр).

№ образца	заявленная характеристика	внешний осмотр	коэффициент преломления	дисперсия	двойное лучепреломление	спектр поглощения	исследование включений	заключение
1	натуральный изумруд 2/3 Колумбия	цвет неровный, травяно-зеленый, видны включения	1,73 -1,75	средняя 0,027	отсутствует	4980 - в зеленом, 4610 - в синем	мелкие включения темного цвета x20	несоответствие, возможно,grossular
2	натуральный изумруд 2/2 Колумбия	цвет неровный, травянистый	1,65 -1,71	сильная 0,028	0,053	5560 - в зелено-желтом 4540 - в синем	Отсутствуют x100	несоответствие, возможно, диоптаз
3	натуральный изумруд 3/4 Урал	Цвет достаточно ровный, видны включения	1,57-1,58	низкая 0,014	0,005-0,009	6820 - в желто-зеленом 6620- в синем-зеленом	мелкие включения, (jardin) x20	соответствие
4	натуральный изумруд 4/4 Индия	цвет яркий, травяно-зеленый, однородный	1,57-1,58	низкая 0,013	0,0058- 0,009	6820 - в желто-зеленом 6620- в синем-зеленом	включения отсутствуют x100	несоответствие, качество лучше, чем заявлено, предположительно, синтетический изумруд
5	натуральный изумруд 2/5 Шри-Ланка	цвет яркий, яблочно-зеленый	1,5	очень сильная 0,034	отсутствует	неясный	включения отсутствуют x100	несоответствие, предположительно, стекло - флинтглас

Кроме изумрудов существуют другие камни, такие как рубин и красная шпинель, которые обязаны своим цветом хромю и также проявляют красную окраску через фильтр (синтетические камни обычно получаются более красными, чем натуральные камни).

Как было выяснено из заключения проведенной геммологической экспертизы, драгоценный камень не всегда соответствует заявленному. Ниже приводится таблица (таблица 6.3), в которой рассмотрены наиболее часто попадающиеся камни, используемые взамен изумруду, т.е. для его имитации или подделки.

Таблица 6.3 – Систематика использования других камней для имитации изумруда

Характеристика/ Название камня	Изумруд	Диоптаз	Перидот	Гроссуляр
Фото				
Химическая формула	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	$\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Цвет	зеленый	изумрудно-зеленый	от оливкового до зеленого	бесцветный, окраска зависит от примесей
Показатель преломления	1,57-1,58	1,65-1,71	1,64-1,69	1,73-1,75
Твердость	7-8	5	6,5	6,5-7,0
Сингония	гексагональная	тригональная	ромбическая	кубическая
Дисперсия	низкая, 0,014	сильная 0,028	средняя 0,02	средняя 0,027
Двойное лучепреломление	0,005 - 0,009	0,053	0,036	отсутствует
Плехроизм	слабый	слабый	явный	отсутствует
Цена за карат, \$	100-280	15-20	10	10

Ниже приведена аналогичная систематика для красных камней – рубинов (таблица 6.4).

Таблица 6.4 – Систематика использования других камней для имитации изумруда

Характеристика/ Название камня	Рубин	Альмандин	Шпинель
Фото			
Химическая формула	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$
Цвет	от красного до коричневого	красный	красный, коричневый
Показатель преломления	1,76-1,77	1,83	1,715-1,72
Твердость	9	6,5 – 7,5	8
Сингония	тригональная	кубическая	кубическая
Дисперсия	слабая, 0,018	относительно высокая 0,024-0,027	средняя
Двойное лучепреломление	0,008	отсутствует	отсутствует
Плехроизм	сильный	отсутствует	отсутствует
Цена за карат, \$	80-150	15-40	50-90

## *ЗАКЛЮЧЕНИЕ*

В настоящее время как в Казахстане, так и в мире прежде всего необходимы знания о товарных свойствах драгоценных камней. Существует разрыв между теми знаниями, которые можно получить при покупке камня или ювелирного изделия, и той информацией, которая необходима покупателю.

Введение элементарных методов геммологической экспертизы, популяризация основных сведений о качестве и диагностике камня являются необходимыми. К сожалению, как показал проведенный опрос, даже в специализированных ювелирных отделах, консультанты не обладают необходимым минимумом сведений.

Кроме того, необходимо иметь в виду еще один аспект деятельности геммологической экспертизы, такой как геммологическая экспертиза, проводимая в таможенных целях. Объектом ее деятельности является анализ перемещения драгоценных металлов разной степени технологической обработки, геммологических объектов разных видов (изделия, сырье, полуфабрикат). Экспертизы такого рода позволяют диагностировать камни и минералы; установить, является ли данный камень драгоценным или поделочным, природным, синтетическим или имитацией; определить вес, размер и стоимость камней; месторождение, из которого происходят необработанные камни; условия обработки камней; квалификацию лица, осуществлявшего эту обработку; находился ли ранее камень в ювелирном изделии; выявить следы ювелирных камней на инструментах (предметах).

Такие экспертизы позволят улучшить работу таможенных и пограничных служб, так как будет возможность выявлять подлинность или фальсификацию драгоценных камней. Параметры, по которым проводится таможенная геммологическая экспертиза несколько отличаются от описанных выше, но основные принципы и методы исследования остаются неизменными. Учитывая, что Республика Казахстан обладает достаточным количеством месторождений природных самоцветов и драгоценных металлов, деятельность такой экспертизы необходима.

Существование геммологических лабораторий необходимо и для обычных покупателей драгоценных камней, для подтверждения качества приобретаемого товара. Отчет геммологической лаборатории, являющейся независимой третьей стороной, удостоверяющий подлинность и качество драгоценного камня, играет важную роль в формировании потребительского доверия, а также важную роль в формировании цены.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Смит. Г. Драгоценные камни: Пер. с англ. – 3-е изд. - М.: АСТ: Астрель, 2006. – 511с., ил.
2. Рид П. Геммология: Пер. с англ. - М.: Мир: ООО «Издательство АСТ», 2003. – 366 с.: ил.
3. Элуэлл Д. Искусственные драгоценные камни: Пер. с англ. – 2-е изд. – М.: Мир, 1986. – 160 с.: ил.
4. Иванова Г.Н. Синтетические аналоги ювелирных камней: Учеб. пособие. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2006. – 108 с.
5. Андерсон Б. Определение драгоценных камней: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 458 с.: ил.
6. Олдершоу К. Атлас драгоценных и декоративных камней: Идентификация, свойства и применение: Пер с англ. – СПб.: Амфора. ТИД Амфора, 2010. – 239 с.: ил.
7. Балицкий В.С., Лисицына Е.Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. М.: Недра, 1981.-158 с.
8. Шаскольская М.П. Кристаллография: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 376 с.: ил.
9. Баранов П.Н. Геммология: диагностика, дизайн, обработка, оценка самоцветов 2002. - 208 с.: ил.
10. Баландин Р.К. - Энциклопедия драгоценных камней и минералов: Справочник – М.: Вече, 2000 – 416 с.: ил.
11. Корнилов Н.И., Солодова Ю.П. Ювелирные камни. – М.: Недра, 1986. – 283 с.
12. Шуман В. Мир камня. Драгоценные и поделочные камни. – М.: Мир, 1986. – 262 с.
13. Джексон К. Основные представления о росте кристаллов. М., 1968, -128 с.
14. Вильке К. Т. Методы выращивания кристаллов: Пер. с нем. – Ленинград.: Недра, 1968. – 424 с.
15. Стоун Дж. Все о драгоценных камнях. – СПб.: СЗКЭО Кристалл, 2005. – 176 с.: ил.
16. Букин Г.В., Готовников А.А., Кляхин В.А, Соболев В.С. Синтетический изумруд. Новосибирск, 1978. – 275 с.
17. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. М., 1974. – 243 с.
18. О’Донохью М. Искусственные драгоценные камни. – Лондон N.A.G.Press, 2005, - 294 с.
19. Матлинз А., Бонанно А.С. Методы определения драгоценных камней. Настольное руководство по квалифицированным продажам и покупкам. – Вудсток: Джемстоун Пресс, 2008, - 354 с.: ил.

20. Кроу Дж. Справочник для ювелиров. Руководство по оценке и использованию драгоценных камней. – М.: Арт-Родник, 2007. - 176 с.: ил.
21. Жуков А.М. Драгоценные камни (миниатюрное издание). – М.: Харвест, 2004. – 512 с.
22. Попов Г.М., Шафрановский И. И. Кристаллография. - М.: Высшая школа, 1972. – 353 с.
23. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. М., 2005, - 589 с.
24. Кантор Б.З. Минерал рассказывает о себе. М.: Недра, 1981.-158 с.: ил.
25. Юбельт Р. Определитель минералов. М.: Мир, 1978. – 326 с.
26. Синкенкес. Дж. Руководство по обработке драгоценных и полудрагоценных камней: Пер с англ. – М.: Мир, 1989. – 423 с.: ил.

*Научное издание*

**Квон** Светлана Сергеевна

**Куликов** Виталий Юрьевич

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ  
ФИЗИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
В ГЕММОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ**

**МОНОГРАФИЯ**

*Редактор* Б.А. Асылбекова

Подписано в печать . Формат 60x90/16

Объем 5.4 п.л. Тираж экз. Заказ

Издательство КарГТУ. 100027.г. Караганда, Бульвар Мира, 56.