

УДК 549.091.7

О.П. БЕЛІЧЕНКО, кандидат геологічних наук

О.Р. БЕЛЄВЦЕВ, кандидат геологічних наук

Л.І. ВИШНЕВСЬКА

Ю.Д. ГАЄВСЬКИЙ

ДГЦУ



Облагородження дорогоцінного каміння

<http://kinopress.info>

Частина друга. Облагородження смарагдів, рубінів, сапфірів

Стаття посвячена описанию основных методов облагораживания изумрудов, рубинов и синих сапфиров. Детально охарактеризованы методы облагораживания этих камней, а также способы выявления признаков облагораживания.

The article reviews the basic methods of emerald, ruby and blue sapphire treatment, and the technique of the treated stone features revealing.

Сьогодні багато родовищ, які традиційно поставляли високоякісні смарагди, рубіни і сапфіри, вироблені або їхні запаси виснажуються. На родовищах, які розробляються, рідко зустрічаються камені високої якості, і тому існує потреба облагородження середньо- і низькоякісної сировини, що складає більшу частину обсягу каменів, які добувають. Коли ми говоримо про поліпшення якості дорогоцінних каменів, то насамперед мова йде про їх чистоту, колір, прозорість і стійкість до механічного впливу.

Увага розроблювачів технологій облагородження каменів сконцентрована в основному на покращенні їхнього кольору, прозорості і механічної міцності. Далі розглянемо методи облагородження, а також ідентифікаційні ознаки облагороджених смарагдів, рубінів і сапфірів [5, 6, 7, 9].

Облагородження смарагдів

Зараз майже всі смарагди (95-99 %) піддають обробці оліями або полімерами. Більшість каменів оброблюють для

покращення зовнішнього вигляду та міцності. Внутрішня будова смарагду, тріщинувата структура і наявність газово-рідинних включень роблять таке облагородження можливим. Якщо використовують речовини, які поліпшують колір каменю (кольорові наповнювачі), це призводить до збільшення ціни без покращення якості каменю і викликає суперечки в професійному співтоваристві.

Багато століть назад греки стали використовувати різні матеріали для поліпшення зовнішнього вигляду смарагдів, завезених з Єгипту. Ці матеріали в

основному містили олії, віск і смоли. Олія проникала в невеликі тріщини всередині каменю, поліпшуючи проходження світла через нього. Цей метод був найбільш розповсюдженим в облагородженні смарагдів протягом століть.

Заповнення тріщин – основний спосіб облагородження смарагду. Для цього використовують безбарвну рослину, найчастіше кедрову олію, синтетичні смоли або полімери. Останні 15-20 років цей процес здійснюється у вакуумній камері для забезпечення найбільш повного проникнення олії всередину каменя (рис. 1).



Рисунок 1. Просочення каменів безбарвною олією в гемологічній лабораторії Т. Темеліса, Бангкок

Заповнювачі

Кедрова олія. Cedar Wood Oil. Природну безбарвну кедрову олію використовують з 60-х років. Вона досить стабільна, але згодом якась частина олії може випаруватися або витекти. Останнім часом також використовують частково або повністю синтезовану кедрову олію.

Епоксидна смола. Epoxy. Існує багато видів епоксидних смол, які використовують для заліковування тріщин. Їх застосовують значно рідше, ніж кедрову олію, і вважають менш прийнятним способом облагородження каменів.

Оптикон. Opticon. Полімер уперше використано в 1980 р. у бразильських смарагдах. Покупців про використання оптикону не інформували, і тому цей метод облагородження вважали неетичним. У Колумбії й інших країнах оптикон стали використовувати в 1996-1997 рр. Через кілька місяців або років оптикон може пожовтіти. Більшість продавців смарагдів не хочуть мати справи з каменями, обробленими оптиконом, а віддають перевагу кедровій олії.

Гематрат (полімер). Gematrat. Гематрат був розроблений у 1997 році компанією "Arthur Groom lab". На відміну від оптикону, він не жовтіє з часом. Розробники також стверджують, що він не витече з каменю, стійкий до впливу ультразвуку і чищення парою, дозволяє робити переогранювання каменю. Гематрат не фарбує камені. Він містить маркер, який синіє в ультрафіолетовому світлі. Не надходить у вільний продаж. Процес Gematrat має найвищий рейтинг стабільності AGL (American gemmological laboratories).

ExCel (полімер). Новітня поліпшена розробка тієї самої фірми, яка виготовила гематрат. Не містить маркера. Інформація про те, що камінь піддавався обробці ExCel, нанесена лазером на рундисті.

Пальмова смола (полімер). Palm Resin 828 & 6010. Також відома як "Пальма" і використовується для заповнення тріщин. Через кілька місяців перетворюється в молочно-білу речовину. У 1998 р. конгрес у Боготі (Emerald Congress) визнав цей наповнювач неприйнятним для використання.

Пермасейф. Permasafe. Синтетична епоксидна смола була розроблена "Permasafe Lab" – гемологічним центром вивчення смарагдів у Боготі, Колумбія. Є альтернативою гематрату і ExCel. Пермасейф стійкий до чищення ультразвуком, не витікає, не випаровується. Як і гематрат, не надходить у вільний продаж, склад зберігається в секреті.

Joban. Використовують в Індії. Являє собою зелену олію, яка не тільки заповнює тріщини, а й поліпшує колір каменю. У Європі метод визнано неетичним.

Парафін. Paraffin. Використовують в африканських смарагдах у рідкому або твердому стані.

Тут зазначені лише основні речовини, які застосовують для облагородження смарагдів [14, 15, 16].

Ці матеріали мають коефіцієнт заломлення близький до коефіцієнта заломлення смарагду, і тому зразок, оброблений такими матеріалами, набуває кращого вигляду, тобто зникають видимі дефекти та покращується зовнішній вигляд.

Розпізнати такий облагороджений смарагд досить легко:

- за наявністю тріщин, заповнених непрозорою речовиною білого кольору (рис. 2) [3];

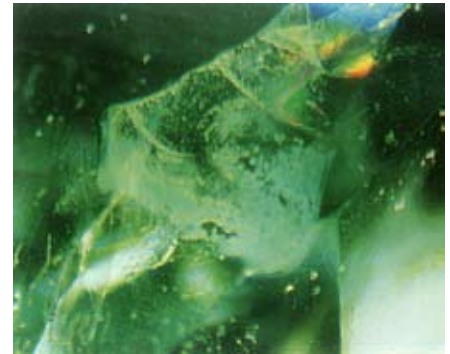


Рисунок 2. Штучний заповнювач у тріщинах природного смарагда

- за наявністю флеш-ефекту (явища інтерференції світла в тріщині). Усередині каменя з'являється невеликий відблиск світла, який нагадує маленьку веселку, а сам дефект стає добре помітним (рис. 3) [2].

Також в облагороджених смарагдах можуть бути помітними газові пухирці в областях неповного заповнення тріщин, колір або текстура наповнювача.

Велику кількість смарагдів облагороджують за чистотою під час їхнього огранювання і полірування, однак в останні десятиліття було виявлено, що

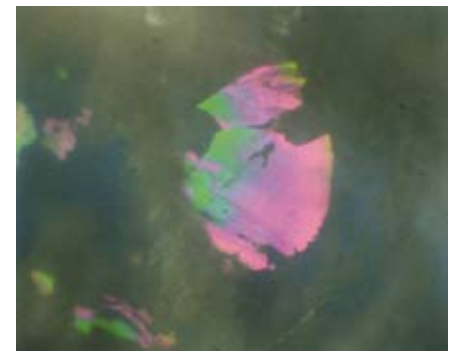


Рисунок 3. Флеш-ефект в обробленому берилі

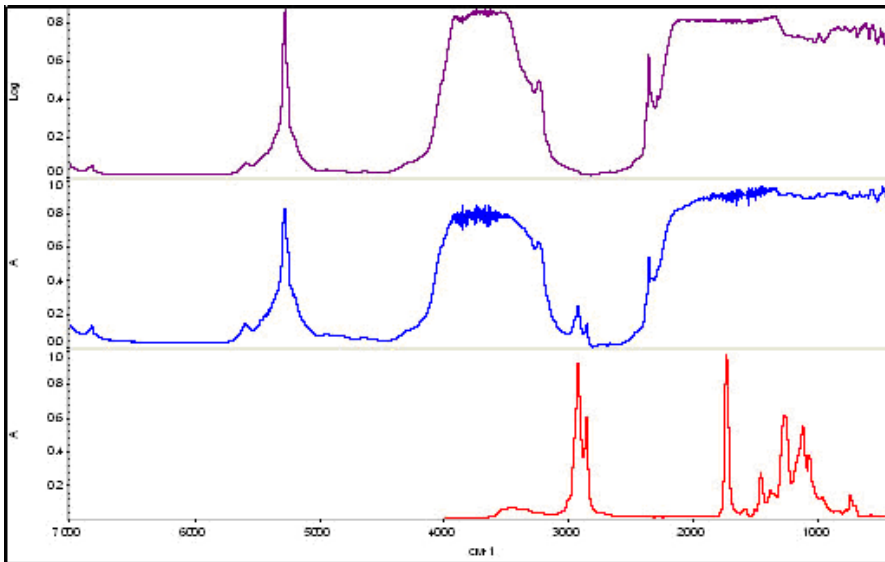


Рисунок 4. Інфрачервоні спектри природного (фіолетовий спектр), облагородженого (синій спектр) смарагду та полімерного заповнювача (червоний спектр)

смарагди в сировині також піддаються процесу облагородження за допомогою полімерів для збільшення їх міцності, що дає можливість огранювати камені великих розмірів.

Вивчення облагороджених смарагдів методом інфрачервоної спектроскопії дає можливість ідентифікувати речовини, якими їх було облагороджено (рис. 4) [1].

Інший загальновідомий метод обробки смарагдів полягає в заповненні каменів кольоровою зеленою олією в сполученні з епоксидними смолами. Висихаючи і твердіючи всередині каменя, ці смоли скріплюють різні “шматочки”. Такі смарагди ні в якому разі не можна піддавати чистенню ультразвуком. На жаль, в останнє десятиліття використання цього методу призвело до численних спекуляцій на цінності смарагду. Несумлінні “фахівці” перетворюють таким способом у смарагд бліді, іноді навіть майже безбарвні, заповнені

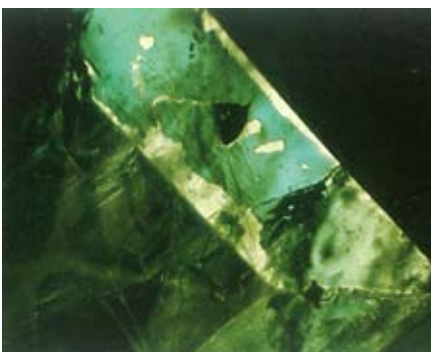


Рисунок 5. Сліди руйнування поверхневого забарвлення берила

включеннями берили та аквамарини, використовуючи смоли з барвниками. І часто саме такі камені надходять на ринок як “необроблені” смарагди, але при цьому за дуже низькими цінами.

Для поліпшення або посилення кольору блідих смарагдів також використовують покриття поверхневою оболонкою. Цей вид обробки є нестабільним (рис. 5) [4].

Облагородження рубінів і сапфірів

Виснаження родовищ, які традиційно поставляють високоякісні рубіни і сапфіри, в той час як попит на дорогі цінні камені залишається дуже високим, призводить до того, що низькосортні камені за допомогою методів облагородження намагаються зробити прибутковими. Типові приклади таких каменів – це сапфіри Шрі-Ланки, так звані “геуди” (назва “Geuda” походить від сингалезького слова і використовується для опису низькосортних сапфірів молочно-білого кольору, напівпрозорих і непрозорих з включеннями рутилу (TiO_2) у вигляді хмарин і окису заліза (Fe_2O_3) у вигляді темних плям), що наводнили ринок у другій половині 70-х, і рубіни з бірманського родовища Монг-Шу (Mong-Hsu), які з’явилися у величезній кількості на ринку на початку 90-х років. Сапфіри “геуда”, як правило, блідо-блакитні і на ступінь їхньої прозорості сильно впливає присутність великої кількості рутилу у вигляді хмарин або у формі смуг “шовку”. Для рубінів Монг-Шу майже завжди характерна

яскраво виражена синя зональність, яка впливає на колір, і присутність великої кількості рутилу. В обох випадках у результаті термічної обробки значно поліпшується колір і прозорість шляхом руйнування “шовку” (рутилу). Однак під час облагородження таких рубінів додають хімічні домішки (флюс), щоб залікувати численні тріщини, типові для цієї сировини.

Заповнення тріщин. Тріщинуваті корунди можуть оброблятися безбарвною олією, воском, рідше смолою. Органічний заповнювач поглинається тріщинами в камені і заміщує повітря та рідину, які колись там були. Після такої обробки тріщини стають менш помітними. При вивченні під мікроскопом видно, що заліковані області виглядають темними, а рідина в тріщинах має інший показник заломлення, тому і виникає так званий флеш-ефект, описаний вище (рис. 6) [11].

Просочення корунду з тріщинами також часто здійснюється червоним або синім барвником. Просочення виконується водо- і спирторозчинними барвниками. Це означає, що отриманий шляхом просочення барвниками колір каменю – нестабільний, і барвник може витікати з тріщин. Ідентифікацію такого облагородження можна здійснити за допомогою розчинників.

Термообробка. Природа кольору і властивості корундів вивчені досить детально. Встановлено, що колір рубінів здебільшого зумовлений домішкою іонів хрому (Cr). Тональність кольору залежить і від вмісту інших хромофорних іонів. Коричнюватий відтінок пов’язаний з підвищеним вмістом домішок іонів за-

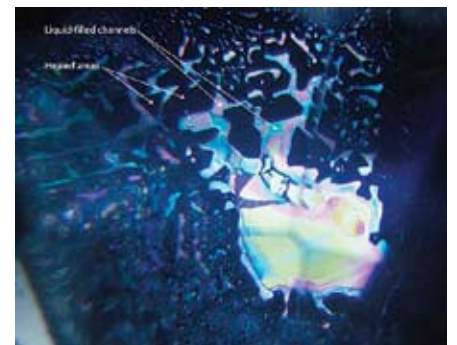


Рисунок 6. Залікована тріщина в сапфірі. Структура заліковування співвідноситься зі структурою кристала, розташування залікованих областей повторює кристалографічну структуру сапфіра (у цьому випадку під кутами $60/120^\circ$)

ліза (Fe), а посилення фіолетових відтінків спричинене підвищеним вмістом домішки ванадію (V). Звичайні домішки – Cr і Fe, а також Ti, Mn, Ni, V й ін. Вміст Fe_2O_3 не перевищує 2 %, а Cr_2O_3 – 4 %.

Синій колір сапфірів зумовлений присутністю в їхній структурі домішки іонів Fe і Ti. Тільки за умови спільного введення цих елементів у ґратки штучно вирощених кристалів Al_2O_3 виникає синій колір (кристали, активовані тільки титаном або тільки залізом, мають відповідно рожевий або жовтий колір). Процес називається IVCT (inter-valence charge transfer) – перенос заряду по валентних зв'язках – рух електрона від одного іона до іншого. Насиченість синього кольору залежить від співвідношення домішок Fe/Ti та інших параметрів.

Якщо синій сапфір занадто світлий або навіть молочно-білий (“геуда”), то нагрівання у відновному середовищі без хімічних домішок може створювати синій колір каменю. За високої температури (близько $1800^\circ C$) у відновному середовищі звичайні для корундів ряди включень рутилу TiO_2 розчиняються, і титан разом із залізом, які теж присутні в корунді, діють як хромофор, що фарбує камінь у синій колір.

Термообробка рубінів в окислювальному середовищі без хімічних домішок видаляє небажаний рожево-червоний із синіми плямами або червонувато-фіолетовий відтінки ($Fe^{3+} - Fe^{2+}$). Такий процес можна умовно назвати *внутрішньою дифузією*, тому що сама речовина хромофору вже знаходиться в камені, і температура лише викликає “внутрішнє переміщення і з'єднання” його компонентів.

У ході процесу термообробки відбувається:

- зменшення темно-синього або посилення світло-синього кольорів;
- зменшення пурпурно-фіолетового відтінку;
- видалення коричнюватого та фіолетового відтінків;
- зменшення “шовку” (включення рутилу);
- посилення пурпурно-червоного кольору;
- заповнення/заліковування тріщин.

Термообробку можна визначити в рубінах та сапфірах шляхом вивчення зруйнованих включень рутилу та/або сторонніх речовин у тріщинах під час дослідження в імерсійному мікроскопі (рис. 7, 8) [4, 12].

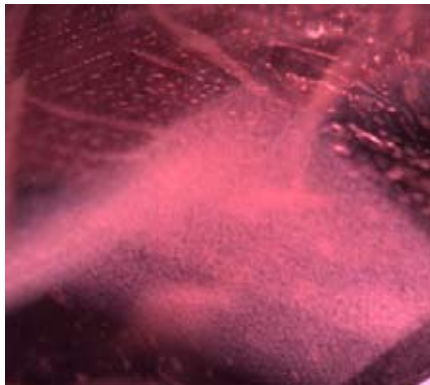


Рисунок 7. Включення рутилу до і після термообробки рубінів

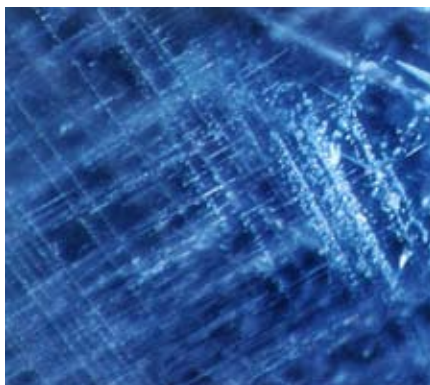
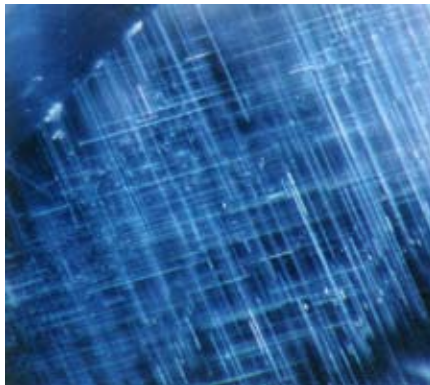


Рисунок 8. Включення рутилу до і після термообробки сапфірів

Термообробка сапфірів “геуда”, перетворення їх у сині сапфіри – чи не єдиний шлях сапфірів Шрі-Ланки на світовий ринок. Світовий ринок абсолютно спокійно сприймає просто нагріті сапфіри на відміну від дифузійно оброблених, які завжди коштують дешевше термооброблених. З цього не випливає, що зовсім не облагороджені сапфіри повинні коштувати так само, як і нагріті. За однакової якості вони можуть бути і на третину, і у два рази дорожчими, якщо про це буде попереджено покупця (що найчастіше не відбувається на практиці). Таким чином, купуючи темно-сині прозорі сапфіри в ювелірних виробках, багато хто навіть не здогадується, що це були “геуди” – дуже світлі шрі-ланкійські або інші сапфіри (рис. 9) [13].



Рисунок 9. Сапфір “геуда” до і після термообробки

Термічний процес дифузії може також створювати ефект астеризму (“зірки”) в корунді за рахунок формування “рутилових голок” (рис. 11). Формування “рутилових голок” звичайно відбувається за температури $1300^\circ C - 1400^\circ C$ і завершується появою щільних тривимірних форм, які утворюють 6-променеви зірку на каменях, огранованих у вигляді кабошонів (рис. 10) [8].

У процесі термообробки корунди часто обробляють спеціальними речовинами, так званими флюсами, щоб запобігти їх можливому розтріскуванню і розколу. Заліковування відбувається під час нагрівання корунду з бурою (bogax) або іншими речовинами, які фактично розчиняють поверхню корунду разом з тим, що на ній випадково виявилось, включаючи внутрішню поверхню тріщин, при цьому чистий розплав флюсу “збагачується” цими речовинами. У процесі корозії поверхні корунду формується велика частка оксиду алюмінію, яка стає “зайвою” після



Рисунок 10. Ефект астеризму ("зірки") в корунді природному (1) та термообробленому (2)

оохолодження й осаджується на поверхні тріщин, заповнюючи і заліковуючи тріщини до повного закриття. Флюсове заповнення тріщин корунду виявляється за допомогою уважного вивчення його в гемологічному мікроскопі (рис. 11, 12) [10].

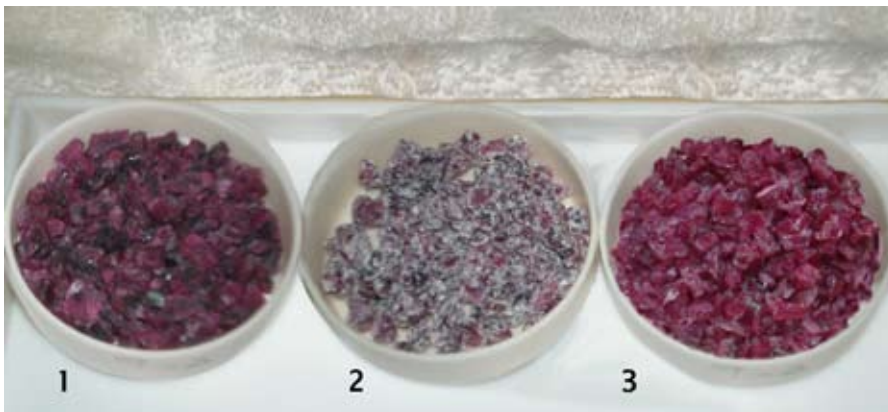


Рисунок 11. Термообробка рубінів Монг-Шу з заповненням флюсоподібною речовиною в гемологічній лабораторії Т. Темеліса, Бангкок: 1 – до термообробки, 2 – рубіни, оброблені бораксом, 3 – після термообробки

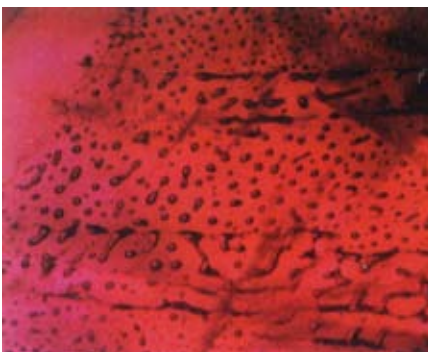


Рисунок 12. Залишки заповнювача (флюсоподібною речовиною) в тріщинах термообробленого рубіна

Останнім часом для облагородження низькоякісних рубінів все частіше використовують термообробку з заповнювачем зі свинцевого скла, що плавиться за низької температури (близько 700°C). Вид заповнення тріщин свинцевим склом досить просто розпізнати. Площини тріщин містять газові пухирці, а склоподібні заповнювачі дають "спалахи кольору" від синюватих до жовтогарячих, які видно в камені під час огляду під мікроскопом (рис. 13).

Наявність заповнювача зі свинцевого скла в рубінах також легко визначити методом рентгенофлуоресцентного аналізу за наявністю домішки Рb (рис. 14).

Одержання стійкого кольору досягається дифузійною обробкою. Процес проходить за високої температури (до 1800°C). Речовини-фарбники наносять на поверхню вже огранованих каменів, і під дією температури вони дифундують через поверхню в камінь. Для дифузійно-

го облагородження корунду звичайно використовують Ti, V, Cr і Be.

Поверхневу і приповерхневу дифузію кольору застосовують в основному для синіх сапфірів. Поверхня огранованих каменів покривається тонкою плівкою на основі легкоплавких оксидів металів з вмістом іонів титану (Ti) і ванадію (V). Титан під час дифузії надає каменю додатковий синій колір за умови, що двовалентне залізо (Fe^{2+}) в корунді присутнє в достатній кількості. Потім камінь поміщають у піч, де під час прожарювання плівка руйнується, а іони ванадію і титану проникають у поверхневі шари каменю. При цьому профарбовується тільки поверхня на глибину не більше ніж кілька десятків мікронів. Цей процес часто використовували в середині 80-х років ХХ століття.

Дифузія хрому (Cr) змінює колір корундів з рожевого на червоний. Через велику атомну масу хрому, його проникнення в камінь здійснюється на невелику глибину, хоча часу на це може бути витрачено багато.

Ідентифікація подібного облагородження корунду можлива під час занурення його в імерсійну рідину: синє або червоне дифузійне фарбування відбувається тільки в тонкому поверхневому шарі каменя товщиною лише кілька десятків міліметра (рис. 15).

Невелика атомна маса берилію (Be) дозволяє здійснювати більш глибоке його проникнення в корунд під час дифузії. Каміні розміром 3 мм були повністю дифузійно пофарбовані берилієм без видимих границь фарбування. Берилій забезпечує жовтий компонент кольору. Причому новий колір, зумовлений берилієвою дифузією, може фактично "перекривати" раніше існуючий.

Так, у середині 2001 року незвичайні жовто-оранжеві сапфіри почали з'являтися на тайському ринку дорогоцінних каменів. Пізніше було доведено, що ці каміні спочатку були рожевими, а потім облагороджені методом дифузії берилію.

Мільйонних масових часток берилію (від маси корунду) досить, щоб істотно змінити колір. У випадку деяких жовто-оранжевих сапфірів, облагороджених берилієвою дифузією, для ідентифікації типу облагородження буває достатньо занурити їх в імерсійну рідину й оглянути краї каменя. Але часто берилій повністю проникає всередину дорогоцінного каменя, і цей візуальний метод

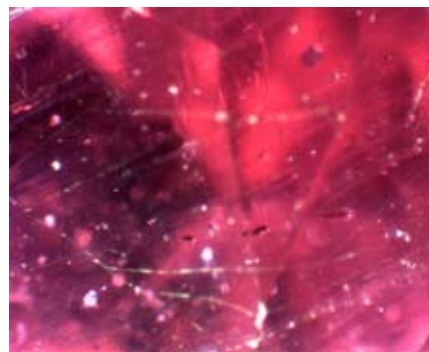


Рисунок 13. Термообробка рубінів із заповненням свинцевим склом. Рb-скло в тріщинах природного рубіна

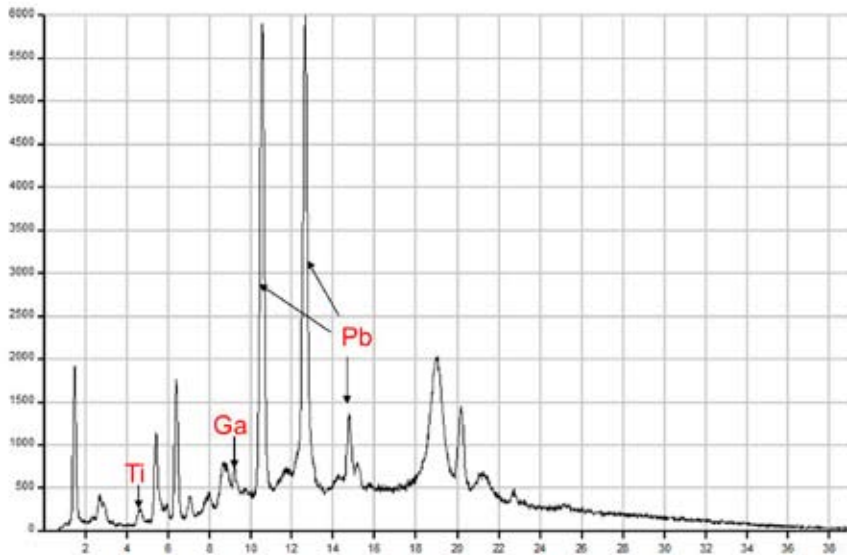


Рисунок 14. Рентгенофлуоресцентний аналіз термообробленого рубіна із заповненням свинцевим склом



Рисунок 15. Дифузійне забарвлення синього сапфіра

не працює, тоді ідентифікація берилієвого облагородження можлива тільки шляхом хімічного або спектрального аналізу, а також іншими сучасними методами лабораторної діагностики.

Крім того, на ринку зустрічаються не облагороджені берилієвою дифузією сині сапфіри, що містять берилій у дуже невеликій кількості. Тому вважається, що тільки корунди, які містять берилій більше ніж 5 ppm, є облагородженими берилієвою дифузією. Не можна, однак, забувати, що на ринку є термічно облагороджені жовті сапфіри, відомі приблизно з 1985 року, колір яких спричинений звичайною термообробкою в окислювальному середовищі, тобто ніякої дифузії під час їхньої обробки не відбувалося.

До того ж існують інші методи облагородження, які використовують досить рідко:

Заповнення тріщин у синіх сапфірах кобальтовим склом. Як описувалося вище, метод заповнення тріщин свинцевим склом був розроблений з метою

поліпшення чистоти низькоякісних рубінів. Для синіх сапфірів використовують кобальтове синє скло з метою обробки низькоякісних корундів і поліпшення їхньої чистоти. Цей вид облагородження спочатку застосовували для низькоякісних намистин з корунду.

Покриття кобальтом. Іноді на ринку дорогоцінних каменів зустрічаються неоновосині корунди, колір яких викликаний аморфною оболонкою, що містить алюміній і кобальт. Колір цих каменів різко відрізняється від колірних варіацій природних сапфірів.

Сучасною тенденцією світового ринку є значне збільшення кількості облагороджених дорогоцінних каменів. Це пов'язано з поширенням відомих та розвитком нових методів обробки. Істотно збільшилася кількість шахраїв, які ошукують споживачів ювелірних виробів, продаючи облагороджені камені низької якості під виглядом дуже дорогих природних смарагдів, сапфірів, рубінів тощо. Вирішити ці складні проблеми експертизи облагороджених дорогоцінних каменів можливо за допомогою наявного в сучасних лабораторіях високотехнологічного обладнання. Використання сучасного гемологічного обладнання в комплексі з актуальними методами гемологічних досліджень дозволяє експертам Державного гемологічного центру України успішно здійснювати діагностику облагородженого дорогоцінного каміння.

Використана література:

1. Грущинська О.В., Гаєвський Ю.Д. Дослідження природних смарагдів за допомогою інфрачервоної спектроскопії // Коштовне та декоративне каміння. – 2009. – №2 (56). – С. 4–7.
2. Jianjun L., Yuan S., Wangjiao H., Han L., Youfa Ch., Huafeng L., Ying L., Hong Y., Chengxing F. Polymer-filled aquamarine. – *Gems&Gemology*, Vol XLV, № 3, Fall 2009. – P. 197–199.
3. Johnson M. L., Shane E., Muhmeister S. On the identification of various emerald filling substances – *Gems&Gemology*, summer 1999. – P. 82–107.
4. Kammerling R. C., Koivula. J. I., Kane R. E. Gemstone enhancement and its detection in the 1980s – *Gems&Gemology*, spring 1990. – P. 32–49.
5. Smith C. P., Beesley C.R. “Cap”, Darenus E. Q., Mayerson W. M.. Inside Rubies // *Rapaport diamond report*. – Vol.31, № 47, December 5, 2008. – P. 140–148.
6. Smith C. P., Darenus E. Q. Inside Emeralds // *Rapaport diamond report*. – Vol.32, № 9, September 2009. – P. 139–148.
7. Smith C. P. Inside Sapphires // *Rapaport diamond report*. – Vol.33, № 7, July 2010. – P. 123–132.
8. Themelis T. The heat treatment of ruby&sapphire. Second edition. A&T Publishers, 2010. – 384 p.
9. Themelis T. Training course in treating ruby&sapphire, emerald, diamonds and other gems. Thailand, Gemlab, 2010. – 180 p.
10. Themelis T. Flux-Enhanced rubies&sapphire. USA, A&T Publishers, 2004. – 74 p.
11. http://www.palagems.com/flux_healing.htm
12. <http://www.gemologyproject.com/wiki/>
13. <http://www.mardonjewelers.com/blog/gemstones/what-is-the-best-color-for-blue-sapphire-part-4/>
14. <http://www.embassyemeralds.com>
15. <http://www.emeraldstone.com>
16. <http://www.clarityenhancementlab.com>