

УДК 549.08 : 549.731.11

О.П. Беліченко, кандидат геологічних наук

Ю.Д. Гаєвський

ДГЦУ

К.І. Деревська, доктор геологічних наук

ННПМ НАНУ

Ю.І. Ладжун, кандидат геологічних наук

Л.Д. Фуголь

ДГЦУ

Комплексні гемологічні дослідження шпінелі

Авторами було проведено дослідження геммологічних, фізических і хімічних діагностических характеристик природної, синтетическої і облагороженої шпінелі. Образцы были исследованы методами ИК-Фурье спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа, приведено их детальное геммологическое описание.

The authors made a research of the gemological, physical and chemical diagnostic characteristics of the natural, synthetic and treated spinel. The samples were studied by IR-Fourier spectroscopy methods, X-Ray fluorescence analysis, and their detailed gemological description was given.

Вступ. Шпінель – мінерал, окис магнію, заліза й алюмінію координаційної будови – $(\text{Mg,Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$, що є мінеральним видом змінного складу від крайнього магнієвого члена (власне шпінелі) до крайнього залізного члена (герциніту).

До дорогоцінного каміння належать прозорі, яскраво забарвлені відміни шпінелі, що класифікуються згідно з ТУ У 36.2-21587162.003:2009 «Камені дорогоцінні (другого-четвертого порядку)» як дорогоцінне каміння другого (шпінель благородна) і третього (шпінель) порядку.

Благородна шпінель разом зі смарагдами, рубінами, сапфірами синіми та кольоровими, олександритами і цаворитом входить до переліку «кольоро-

вого коштовного каміння високої вартості – high-value colored gemstones (HVCG)» [1].

Відповідно до календарного плану виконання НДР «Створення комплексної бази даних фізико-хімічних характеристик дорогоцінного каміння українського ювелірного ринку» в 2015 р. були проведені комплексні гемологічні дослідження природної і синтетичної шпінелі.

Мета роботи – визначення гемологічних характеристик зразків природної, синтетичної та облагороженої шпінелі, дослідження інфрачервоних спектрів і спектрів рентгенівської флуоресценції цих зразків, їх порівняння і виявлення характерних діагностичних особливостей.

Методи досліджень – рентгенофлуоресцентний аналіз, інфрачервона спектроскопія.

Дослідження методом ІЧ-Фур'є спектроскопії проводилося відповідно до «Методики діагностики дорогоцінного каміння методом ІЧ-Фур'є спектроскопії» [2]. Дослідження методом РФА виконувалося відповідно до «Методики діагностики дорогоцінного каміння та його замінників методом рентгенофлуоресцентного аналізу» [3]. Цим дослідженням передувало визначення гемологічних характеристик досліджуваних зразків.

Об'єкти дослідження: зразки природної шпінелі загальною кількістю 72 шт., країни походження каменів – Шрі-Ланка (7 шт.), М'янма (8 шт.), В'єтнам (4 шт.), Таджикистан (4 шт.), Танзанія (5 шт.),

Пакистан (2 шт.), Мадагаскар (3 шт.), для 39 зразків країна походження не визначена. Також були досліджені шпінелі синтетичні (37 шт.), синтезовані методами Вернейля і флюсовим.

Маса зразків природної шпінелі від 0,15 до 620,0 ст, синтетичної шпінелі – від 0,28 до 4,99 ст.

Характеристика досліджуваних зразків. Для зразків природної та синтетичної шпінелі були визначені такі гемологічні характеристики: показник заломлення, густина, люмінесценція при освітленні УФ-лампю, зразки вивчались за допомогою гемологічного мікроскопа та фільтра Челсі (табл. 1.1, 1.2).

Під час вивчення гемологічних властивостей колекції природної і синтетичної шпінелі було виявлено, що окремі зразки характеризуються особливими фізичними або оптичними властивостями:

1. У шпінелі природної чорного кольору виявлено здатність до намагнічування, що пов'язано з великою кількістю Fe у камені (рис. 1). Визначено, що зразок є високозалістим різновидом шпінелі – плеонастом [4].



Рисунок 1. Плеонаст – високозалістий різновид шпінелі

2. Під час дослідження флуоресценції зразків природної та синтетичної червоної шпінелі виявлено світіння як в довгохвильовому, так і в короткохвильовому випромінюванні. Під час вивчення цих зразків за допомогою призматичного спектроскопа було виявлено тонкі R-лінії в діапазоні 680-700 нм. Характеристичні R-лінії в цьому діапазоні дозволяють стверджувати про наявність Cr як елемента-барвника у червоній шпінелі. Дослідження спектрів рентгенівського випромінювання зразків також свідчить про високий вміст Cr за досить невеликої кількості інших елементів [5].

3. У деяких фіолетових різновидах природної шпінелі виявлено ефект зміни кольору – при штучному освітленні у цих каменях виявлено рожевий відтінок.

4. Під час дослідження темно-фіолетової шпінелі з ефектом астеризму (4-променева зірка на поверхні) було виявлено ознаки облагородження, а саме дифузійної обробки: в імерсійному мікроскопі помітно, що поверхня каменю має сіре забарвлення; спектр рентгенівського випромінювання зразка характеризується досить високим вмістом Ti [6].



Рисунок 2. Складові частини триплету (А) під час дослідження в імерсійному мікроскопі (зб. 37) (В)

5. У синій і блакитній шпінелі, синтезованій методом Вернейля, під час дослідження за допомогою фільтра Челсі виявлено світіння червоного кольору. Це пов'язано з присутністю у каменях досить великої кількості Co [7].

6. Внаслідок дослідження окремих зразків природної шпінелі в імерсійному мікроскопі знайдено сліди термообробки у вигляді дископодібних тріщин [6].

7. Під час вивчення в імерсійному мікроскопі синтетичної шпінелі, вирощеної за допомогою методу Вернейля, виявлено газові пухирці різної форми, а в синтетичній шпінелі, вирощеної за допомогою флюсового методу, – залишки флюсу [5].

8. Внаслідок детального дослідження вставки фіолетового кольору (зразок 13) встановлено, що вона складена трьома шарами: синтетична шпінель (метод Вернейля) – невідома речовина (можливо скло) – синтетична шпінель (метод Вернейля). В імерсійного мікро-

скопі чітко видно пластину матеріалу (скло?), яка надає фіолетовий колір каменю (рис. 2).

Під час дослідження флуоресценції вставки було виявлено, що складові частини триплету відрізняються за інтенсивністю світіння, а саме, крайові частини характеризуються інтенсивним світінням, характерним для шпінелей, синтезованих методом Вернейля, а в центральній частині (скло?) світіння відсутнє.

Дослідження шпінелі методом ІЧ-Фур'є спектроскопії. Вимірювання проводилися за допомогою спектрометра моделі «Nicolet 6700» виробництва «ThermoFisher Scientific» на приставці «Collector II» та приставці конденсатора пучка променів «Condenser» за кімнатної температури, в спектральному діапазоні 7000–400 cm^{-1} . Кількість сканувань у циклі вимірювання – 192–3584, за роздільної здатності 4 cm^{-1} .

У результаті аналізу отриманих ІЧ-спектрів шпінелі виявлено такі закономірності:

1. В ІЧ-спектрах досліджених природних зразків спостерігається серія піків поглинання різної ширини в діапазоні близько 3300–3600 cm^{-1} , які, за літературними відомостями, пов'язані з коливаннями OH (рис. 3) [8].

У більшості зразків синтетичної шпінелі в цьому діапазоні було виявлено два піки поглинання з максимумами близько 3514 та 3348 cm^{-1} , що

Таблиця 1.1. Загальна характеристика досліджених зразків природних шпінелей

№ з-ка	Колір	Країна походження	Форма	Геометричні розміри, мм	Маса, ст/г	Показник заломлення	Густина г/см ³	Флуоресценція	
								LW	SW
1	рожевий	н/в* (Ук-10)	гексагон	4,55x5,15 h 2,40	0,43 ст	N – 1,714	3,59	червона	рожева
2	рожевий	Таджикистан	круг	∅ 11,08-11,10 h 6,12	4,98 ст	N – 1,717	3,57	червона	біло-рожева
3	червоний	Бірма	кристал, октаедрична	—	0,95 ст	N – 1,718	3,58	червона	рожева
4	червоний	Танзанія	кристал	10,80x7,08 h 7,88	1,01 г	N – 1,718	3,58	рожева	червона
5	чорний	н/в	квадрат	3,0*3,03 h 2,43	0,20 ст	N – 1,799	3,76	інертна	інертна
6	темно-оранжевий	В'єтнам	кристал	38,22x23,23 h 20,56	35,20 г	N – 1,718	—	інертна	інертна
7	темно-фіолетовий	Танзанія	кристал	8,86x7,38 h 5,61	0,80 г	N – 1,717	3,59	інертна	інертна
8	зелено-блакитний	Шрі-Ланка	круг	∅ 4,58-4,59 h 2,72	0,40 ст	N – 1,718	3,61	інертна	інертна
9	зеленувато-синій	Пакистан	друза кристалів	24,53x21,59 h 20,21	5,51 г	N – 1,719	—	інертна	інертна
10	синій	н/в (Ук-179)	овал	4,99x4,27 h 2,45	0,45 ст	N – 1,723	3,57	інертна	інертна
11	блакитно-пурпурний/ біло-фіолетовий	н/в (Ек-66)	круг	∅ 3,80 - 3,90 h 2,24	0,25 ст	N – 1,721	3,68	інертна	інертна
12	темно-фіолетовий, астеризм	н/в	овал	6,65x5,48 h 3,45	1,19 ст	N – 1,71	3,63	інертна	інертна
13	блакитно-пурпурний / фіолетовий/Г	н/в (Ек-65)	круг	∅ 3,11-3,17 h 2,10	0,15 ст	N – 1,717	3,65	інертна	інертна

Таблиця 1.2. Загальна характеристика досліджених зразків синтетичної шпінелі

№ з-ка	Колір	Метод синтезу	Форма	Геометричні розміри, мм	Маса, ст	Показник заломлення	Густина, г/см ³	Флуоресценція	
								LW	SW
14	безбарвний	Вернейля	круг	∅ 5,03-5,02 h 3,20	0,58	N – 1,728	3,68	інертна	слабка біла
15	безбарвний	Вернейля	круг	∅ 4,96-5,02 h 2,92	0,44	N – 1,727	3,67	біло-зелена	біло-зелена
16	червоний	Флюсовий (Ук-121)	багет	4,85x2,93 h 1,81	0,26	N – 1,719	3,62	червона	червона
17	синій	Вернейля (Тз-53)	круг	∅ 3,47-3,48 h 2,28	0,19	N – 1,729	3,66	червона	біло-зелена
18	синій	Вернейля	круг	∅ 5,0-5,03 h 3,08	0,50	N – 1,729	3,65	червона	блакитна
19	блакитний	Вернейля (Тз-32)	овал	14,8x7,9 h 5,3	4,99	N – 1,728	3,61	червона	зелена
20	блакитний	Вернейля	круг	∅ 3,0-3,03 h 2,55	0,29	N – 1,729	3,67	рожева	блакитна
21	біло-жовто-зелений	Вернейля	овал	15,14x7,37 h 3,86	3,90	N – 1,731	3,63	зелена	зелена
22	темно-зелений	Вернейля	овал	11,24x8,51 h 5,82	4,36	N – 1,730	3,62	рожева	блакитна
23	темно-фіолетовий	триплет (Ук-134) Вернейля/скло/Вернейля	октагон	6,99x5,04 h 3,08	1,13	N – 1,729	3,73	інертна	біло-зелена – інертна – біло-зелена

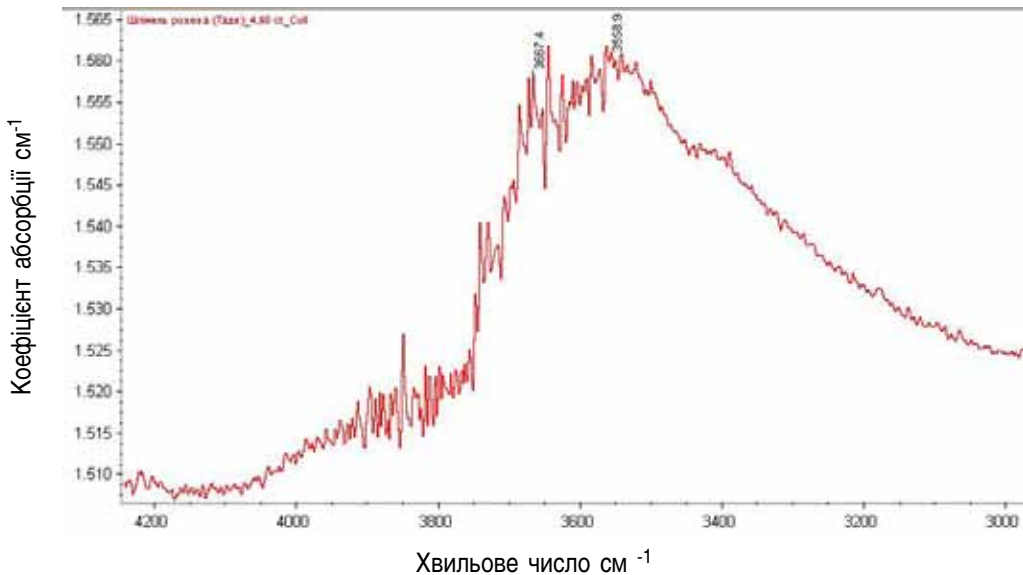


Рисунок 3. Серія піків поглинання в діапазоні близько 3300–3600 см^{-1} рожевої шпінелі (Таджикистан)

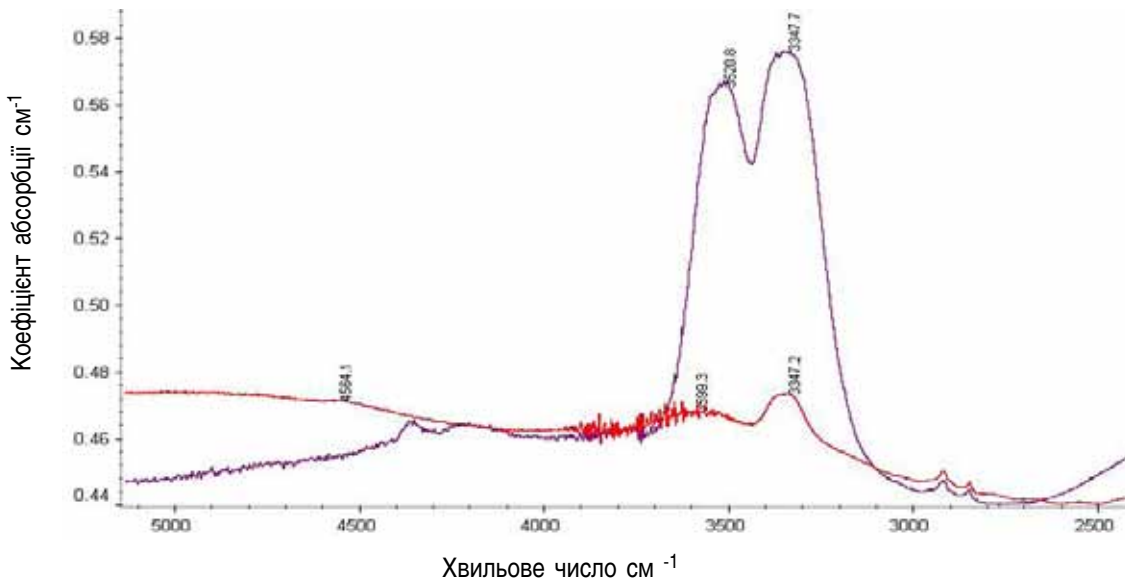


Рисунок 4. Піки поглинання з максимумами близько 3514 та 3348 см^{-1} у шпінелі, синтезованій флюсовим методом і методом Вернейля

також пов'язують з коливаннями залишків групи OH [8]. Слід зазначити, що амплітуда цих піків значно вища в каменях, синтезованих методом Вернейля, порівняно зі шпінеллю, синтезованою методом флюсу (рис. 4). Встановлена закономірність може бути використана як діагностична ознака під час визначення методів синтезу.

2. Більшість ІЧ-спектрів природних шпінелей характеризуються інтенсивною смугою поглинання з максимумом близько 5000 см^{-1} , яку зазвичай пов'язують зі змінами на електронному рівні в тетраедричних Fe^{2+} [9].

3. У спектрах більшості природних зразків виявлено пік близько 625 см^{-1}

(рис. 5), який інтерпретується як складне коливання типу $\text{Me}^{2+}\text{-O-3Me}^{3+}$. Його позиція у спектрі дещо коливається залежно від взаємної кількості елементів у камені [10].

4. В ІЧ-спектрах зразків чорної шпінелі виявлено пік близько 610 см^{-1} , який також пов'язують із складним коливанням типу $\text{Me}^{2+}\text{-O-3Me}^{3+}$. Він відрізняється від аналогічних коливань у спектрах шпінелі інших кольорів, що корелюється з великим вмістом Fe, V, Ni (рис. 6) [10].

5. У спектрах шпінелі синтетичної виявлено пік близько 619 см^{-1} (рис. 7). Цей пік також інтерпретується дослідниками як складне коливання типу

$\text{Me}^{2+}\text{-O-3Me}^{3+}$. Його позиція у спектрі дещо змінюється в залежності від взаємної кількості елементів, як і в природних зразках [10].

6. Під час вивчення синьої і блакитної шпінелі, синтезованої за допомогою методу Вернейля, було виявлено зону поглинання в діапазоні 5800–7000 см^{-1} . Інтерпретувати цю зону поглинання, на жаль, не вдалося, але вона відсутня у відповідному діапазоні природних аналогів і тому може бути допоміжною ознакою під час діагностики.

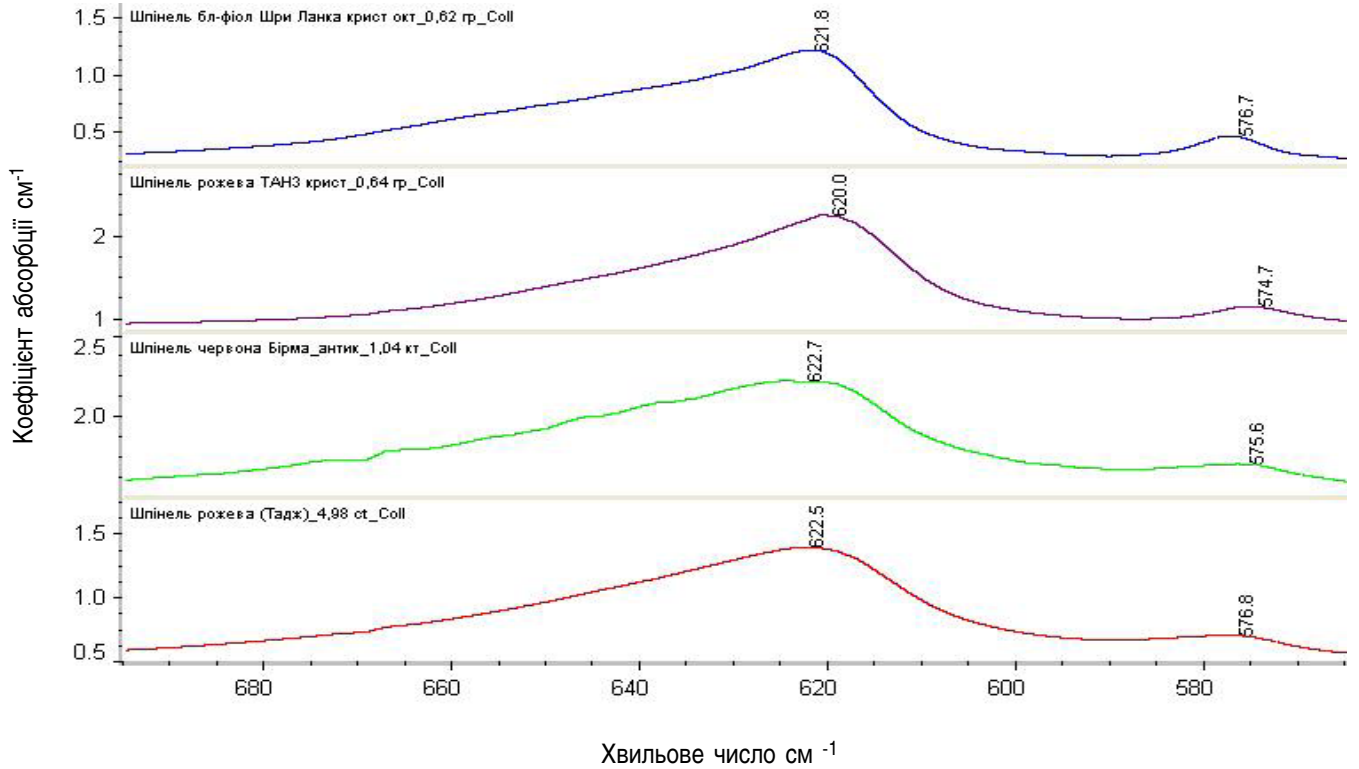


Рисунок 5. Пік близько 625 см⁻¹ у шпінелі блідо-фіолетовій (Шрі-Ланка), рожевій (Танзанія), червоній (Бірма), рожевій (Таджикистан)

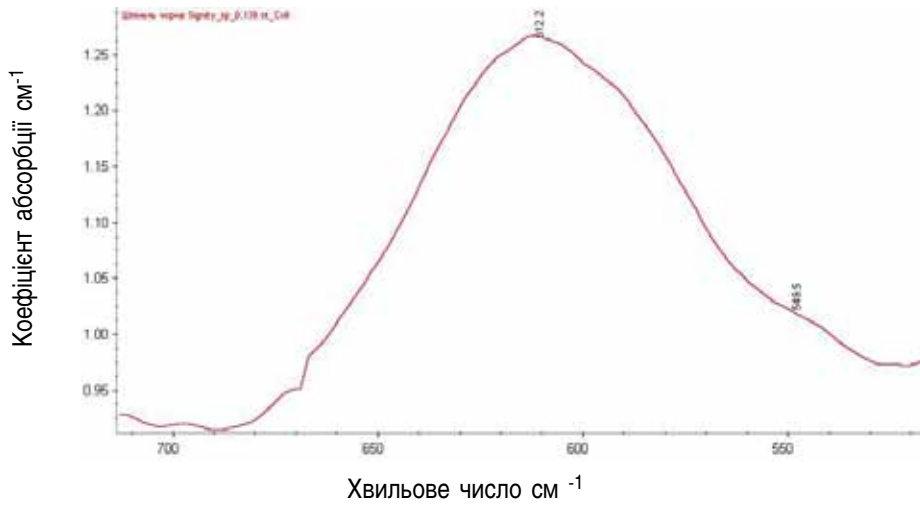


Рисунок 6. Пік близько 610 см⁻¹ у чорній шпінелі

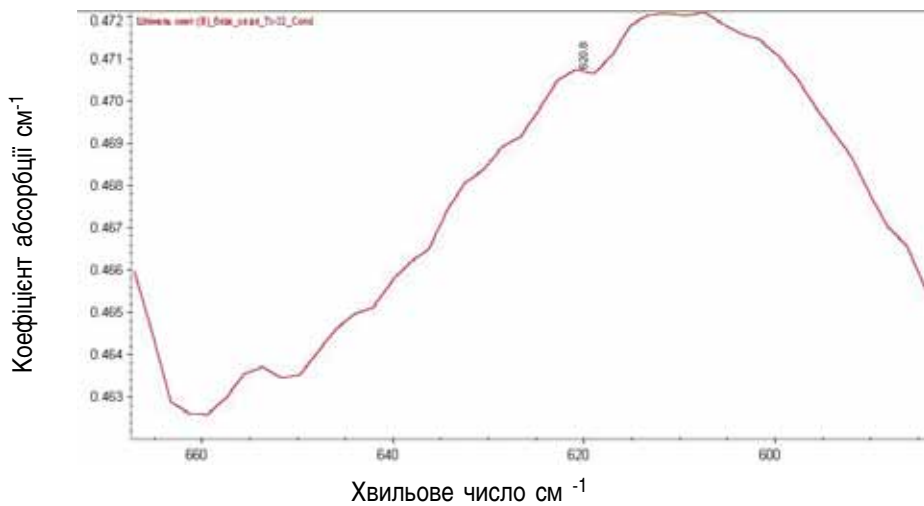


Рисунок 7. Пік близько 619 см⁻¹ у шпінелі, синтезованій методом Вернейля

Таблиця 2.1. Інтенсивність ліній рентгенівської флуоресценції природної шпінелі

№ з-ка	Колір	Країна походження	Маса	Інтенсивність ліній рентгенівської флуоресценції, ум. од.													
				Na	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ga	Ni		
1	рожевий	н/в (Ук-10)	0,43 ст	—	5,0	25,3	—	0,7	1,1	0,6	4,1	1,25	7,5	4,0	—		
2	рожевий	Таджикистан	4,98 ст	0,3	7,2	35,7	—	0,4	0,8	0,5	6,5	0,5	9,2	3,4	—		
3	червоний	М'янма	0,95 ст	0,5	3,4	19,6	0,2	1,4	2,5	0,45	3,2	—	32,3	1,8	—		
4	червоний	М'янма	0,95 ст	0,5	3,4	19,6	0,2	1,4	2,5	0,45	3,2	—	32,3	1,8	—		
5	чорний	Танзанія	1,01 г	—	5,5	30,5	0,3	1,1	2,8	0,7	13,0	—	30,8	2,3	0,3		
6	темно-оранжевий	В'єтнам	35,20 г	—	5,0	28,0	0,5	2,2	1,8	0,9	42,3	0,7	2,9	2,0	0,7		
7	темно-фіолетовий	Танзанія	0,80 ст	—	5,0	28,5	0,3	0,5	0,6	1,20	33,3	—	24,8	1,5	0,5		
8	зелено-блакитний	Шрі-Ланка	0,40 ст	—	6,4	34,8	—	—	—	1,1	30,2	0,9	11,1	3,5	—		
9	зеленувато-синій	Пакистан	5,51 г	—	5,3	30,0	0,3	—	—	1,4	46,4	—	39,3	1,8	—		
10	синій	н/в (Ук-179)	0,45 ст	—	3,5	21,0	0,4	—	—	2,8	78,0	5,5	94,5	2,9	1,2		
11	блакитно-пурпурний/фіолетовий	н/в (Ек-66)	0,25 ст	1,0	3,5	18,0	—	—	—	1,0	68,3	0,6	31,5	2,1	—		
12	темно-фіолетовий, астеризм	н/в	1,19 ст	—	4,4	23,3	0,5	0,7	—	1,0	36,4	1,3	59,3	2,3	—		

Таблиця 2.2. Інтенсивність ліній рентгенівської флуоресценції синтетичної шпінелі

№ з-ка	Колір	Метод синтезу	Маса, ст	Інтенсивність ліній рентгенівської флуоресценції, ум. од.															
				Si	Ca	Mg	Al	Ti	V	Cr	Fe	Co	Mn	Cu	Zn	Ni	Sr	Pb	Ga
14	безбарвний	Вернейля	0,58	—	1,6	37,3	—	—	0,3	—	—	0,5	—	—	0,1	—	—	—	—
15	безбарвний	Вернейля	0,44	—	2,3	41,5	0,5	—	0,15	—	—	1,1	—	—	—	—	—	—	—
16	червоний	Флюсовий	0,26	—	1,5	9,3	0,5	0,20	7,65	0,5	—	1,3	0,3	1,15	—	—	—	0,25	0,65
17	синій	Вернейля	0,19	—	0,9	22,9	0,4	0,8	1,0	0,1	5,9	—	0,2	0,2	—	—	—	—	—
18	синій	Вернейля	0,50	—	2,5	47,5	—	0,15	0,92	0,34	2,65	—	0,5	—	—	—	—	—	—
19	блакитний	Вернейля	4,99	—	2,0	36,5	0,05	0,15	0,34	0,25	0,3	—	0,9	0,2	—	—	—	—	—
20	блакитний	Вернейля	0,29	—	2,7	54,5	0,05	—	0,16	0,28	—	0,10	0,27	—	—	—	—	—	—
21	блідо-жовто-зелений	Вернейля	3,90	—	0,4	15,4	—	—	2,4	—	21,6	2,5	—	—	—	—	—	—	—
22	темно-зелений	Вернейля	4,36	—	0,1	7,15	0,7	—	1,0	0,1	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—
23	темно-фіолетовий	триплет	1,13	1,5	0,2	16,0	—	—	0,5	0,4	0,8	0,9	0,2	—	—	2,8	91,0	4,0	—

Дослідження шпінелі методом рентгенофлуоресцентного аналізу. Вимірювання проводилися у лабораторних умовах за допомогою спектрометра енергій рентгенівського випромінювання «СЕР-01» моделі «ElvaX-Light» з інтервалом досліджень від Na до U. Дослідження виконувались методом якісного аналізу.

За результатами досліджень встановлено закономірності (табл. 2.1, 2.2):

У досліджених зразках природної шпінелі виявлено домішки Ga, який розглядається як діагностичний критерій природного походження мінералу [11].

Зразки природної і синтетичної шпінелі червоного кольору характеризуються підвищеним вмістом Cr за відносно невеликої кількості домішок Fe. Підвищений вміст Cr^{3+} призводить до зміни забарвлення від блідо-рожевого до червоного, оскільки червоний колір шпінелі зумовлений вмістом цієї домішки [4, 5].

У природної шпінелі чорного кольору виявлено велику кількість домішок Fe та Ti, які спричиняють колір цих каменів [4].

Зразки природної шпінелі фіолетового, синього, синьо-зеленого кольору характеризуються наявністю домішок Mn, Fe, Cu, Zn у різних співвідношеннях [4].

Зразок темно-оранжевої шпінелі (країна походження В'єтнам) характеризується специфічним набором елементів-домішок – Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu [4].

У зеленувато-жовтій шпінелі (метод Вернейля) виявлено досить велику кількість Mn, який, за літературними відомостями, є причиною появи цього кольору в камені [7].

У шпінелі блакитного і синього кольорів, вирощених методом Вернейля, присутні домішки Co, Ti, Cr, Fe, які спричиняють появу вищевказаних кольорів у каменях.

У зразку червоної шпінелі, вирощеної за допомогою флюсового методу, присутні одночасно елементи Pb та Ga, які є складовою частиною флюсу. Необхідно зазначити, що флюс, який містить ці домішки, розподілений у зразку нерівномірно. Комплекс Pb+Ga може бути використаним під час діагностики цього методу синтезу.

Під час дослідження триплету синтетична шпінель (метод Вернейля) – невідома речовина (скло?) – синтетична шпінель (метод Вернейля) виявлена постійна присутність елементів Si, Ca, Pb, Ga. Можна припустити, що присутність вказаних елементів у триплеті пов'язана з наявністю у ньому пластини зі скла.

Таким чином, вперше в ДГЦУ досліджено високоталісизистий різновид шпінелі – плеонаст з високою магнітністю, виявлено зв'язок червоної люмінесценції з наявністю хрому у червоній шпінелі, досліджено зразки з ефектом зміни кольору, досліджено облагородження (астеризм) та виявлено під мікроскопом дископодібні сліди розпаду природних включень. Під час дослідження синтетичної шпінелі описано характерні для певних видів синтезу внутрішні включення, визначено складові частини триплету із синтетичної шпінелі. Також вивчено природу кольору деяких різновидів синтетичної і природної шпінелі.

Використана література

1. Giuliani G., Ohnenstetter D., Fallick A., Groat L., Feneyrol J. Geographic origin of gems linked to their Geological History // InColor. – 2012. – No. 19. – P. 16–27.
2. Методика діагностики дорогоцінного каміння методом ІЧ-Фур'є спектроскопії, затверджена наказом ДГЦУ від 21.12.2012 № 149/12-1.
3. Методика діагностики дорогоцінного каміння та його заміників методом рентгенофлуоресцентного аналізу, затверджена наказом ДГЦУ від 25.01.2013 № 6/13-1.
4. www.archive.lib.cmu.ac.th
5. Muhlmeister S., Koivula J.I., Kammerling R.C., Smith C.P., Fritsch E., Shigley J.E. Flux-grown synthetic red and blue spinels from Russia // Gems & Gemology, - Vol. 29. - No. 2. - P. 81–100.
6. Smith C. P. Spinel and its treatments: A current status report // InColor – No. 19. – Spring 2012. – P. 50–54.
7. Балицкий В.С., Лисицына Е.Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней // М. – Недра, 1981. – 158 с.
8. Geoffrey D. Bromiley, Fabrizio Nestola, Simon A.T. Redfern, Ming Zhang Water incorporation in synthetic and natural $MgAl_2O_4$ spinel // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 74. – 2010. – P. 705–718.
9. Taran M.N., Parisi F., Lenaz D., Vishnevskyy A.A. Synthetic and natural chromium-bearing spinels: an optical spectroscopy study // Physics and Chemistry of Minerals. – September 2014. – Volume 41. – Issue 8. – P. 593–602.
10. Куражковская В.С., Дорохова Г.И., Розенберг К.А., Кабалов Ю.К. Рентгенографические и ИК-спектроскопические характеристики алюмо- и хромосодержащих шпинелей // Вестник ОГГГН РАН – № 5. – т.1 (15). – 2000.
11. S. Saeseaw, W. Wang, K. Scarratt Distinguishing Heated Spinel from Unheated Natural Spinel and from Synthetic Spinel A short review of on-going research // GIA Laboratories. – May 2009.