

УДК [549.091:666.23](075)

ББК 26.31:35.46

**Баранов П.Н., Куцевол М.Л.**

Искусственные аналоги драгоценных камней: учебное пособие. – Днепропетровск: Национальный горный университет.– 2002.– 64 с., илл.

ISBN 966–8271–05–X

Учебное пособие относится к курсу "Геммология". В нем приведены сведения об основных искусственных заменителях драгоценных камней, истории их создания и использования. Освещены вопросы терминологии. Описаны главные способы синтеза аналогов драгоценных камней, дана их классификация. Рассмотрены методы диагностики искусственных ювелирных материалов.

Книга предназначена для студентов специальности "Геология".

Рецензенты:

Соболев В.В., профессор кафедры строительных геотехнологий и конструкций НГУ, доктор технических наук;

Баранов В.А., старший научный сотрудник Института геотехнической механики, доктор геологических наук

ISBN 966–8271–05–X © Баранов П.Н., Куцевол М.Л., 2002  
© Национальный горный университет, 2002

# СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| Введение . . . . .  | 4  |
| Глава 1. Искусственные заменители драгоценных камней. . . . . | 6  |
| Глава 2. Способы и методы синтеза кристаллов. . . . .         | 12 |
| Глава 3. Синтез ювелирных материалов из расплавов. . . . .    | 17 |
| Глава 4. Синтез из жидких растворов. . . . .                  | 22 |
| 4.1 Метод флюса (синтез из раствора в расплаве). . . . .      | 22 |
| 4.2 Гидротермальный метод. . . . .                            | 25 |
| Глава 5. Методы диагностики искусственных камней. . . . .     | 29 |
| 5.1 Исследования с помощью микроскопа. . . . .                | 29 |
| 5.2 Электронный микроанализатор. . . . .                      | 37 |
| 5.3 Другие методы диагностики синтетических камней. . . . .   | 38 |
| 5.4 Имитации алмаза. . . . .                                  | 41 |
| 5.5 Имитации из стекла и составные камни. . . . .             | 46 |
| Глава 6. Характеристика главных искусственных камней. . . . . | 48 |
| Заключение. . . . .   | 62 |
| Литература. . . . .   | 63 |

## ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие предназначено для студентов специальности "Геология", которые обучаются по специализации "Диагностика, оценка драгоценных и поделочных камней".

Для успешного освоения данного курса студентам необходимы знания, приобретенные при изучении фундаментальных дисциплин направления "Геология": физика, химия, минералогия.

Искусственные материалы, заменяющие драгоценные камни, находят в наши дни широкое применение в ювелирном деле. История использования минералов в качестве драгоценных камней с давних пор сопровождалась попытками людей воссоздать природные образования. Уже в древности в украшениях использовались различные заменители редких и дорогих природных камней. Около ста лет назад появились первые искусственные камни, физические свойства которых соответствовали свойствам минералов. С тех пор на рынке появляется все больше разнообразных ювелирных материалов, созданных человеком. В наши дни в заводских условиях производится множество кристаллических веществ, соответствующих по свойствам драгоценным камням, а часто и превосходящих их по качеству. Однако стоимость искусственных камней в десятки и сотни раз ниже, чем стоимость природных камней таких же размеров. Это вызвано, конечно, редкостью драгоценных камней в природе. С течением времени происходит рост цен на натуральные камни, которых в природе остается все меньше, и падение стоимости синтетических камней по мере налаживания их промышленного производства. Продолжается также изготовление имитаций драгоценных камней из стекла и других материалов, изготовление дублетов и триплетов.

Одной из задач геммологов является распознавание имитаций драгоценных камней, но гораздо более трудная задача - диагностика синтетического происхождения ювелирного камня. Появление на рынке первых синтетических рубинов и сапфиров привело ювелиров в замешательство и существенно повлияло на

конъюнктуру и цены этих камней. Физические свойства синтетических аналогов не отличались от свойств природных образований. Казалось, что их невозможно распознать. Но затем была определена методика диагностики искусственных камней, и цены природных рубинов и сапфиров восстановились на прежнем уровне. В настоящее время геммологические лаборатории оснащены специальными приборами (например, микрозондовый анализатор), позволяющими без нанесения вреда камню провести его точную диагностику.

В учебном пособии рассмотрены вопросы терминологии, связанной с искусственными камнями, кратко описана история их использования в ювелирном деле и история создания синтетических камней. Дается классификация способов выращивания кристаллов и описаны основные промышленные методы синтеза, что помогает понять особенности строения и состава искусственных камней. Охарактеризованы главные методы диагностики синтетических и искусственных камней. Приводится описание синтетических аналогов и имитаций главных драгоценных камней, что облегчает работу при диагностике.

# ГЛАВА 1

## ИСКУССТВЕННЫЕ ЗАМЕНИТЕЛИ ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ

*При изучении ювелирных изделий студент должен оценивать возможность использования в них искусственных заменителей драгоценных камней и правильно употреблять в экспертном заключении необходимые термины.*

Мир искусственных камней разнообразен. Он включает как аморфные стекла и пластмассы, похожие на драгоценные камни только внешне, так и совершенные по внутреннему строению кристаллы, идентичные по свойствам и химическому составу природным камням.

Производители присваивают искусственным камням названия, соответствующие названиям природных аналогов, с добавлением слова "синтетический" или дают совершенно новые имена. Часто в торговле используются такие термины как "культурный", "выращенный" камень и т.п. Один и тот же камень, производимый разными фирмами, может носить разное имя. Например: "фианит", "джевалит", "цирконий" - названия одного и того же камня (стабилизированного кубического оксида циркония). Так как окончание "-ит" принято в названиях минералов (гематит, лазурит, пирит), наименования синтетических камней с таким окончанием могут ввести покупателя в заблуждение. Непосвященному человеку довольно трудно разобраться в разнообразных терминах и названиях ювелирных материалов.

Международная конфедерация торговли ювелирными изделиями (СІВЈО) очень консервативно относится к искусственным камням и даже возражает против использования термина "драгоценный камень" при их характеристике. В 1970 г. специальная комиссия СІВЈО дала следующее определение: "Синтетические камни суть окристаллизованные или рекристаллизованные продукты, получение которых полностью или частично является делом рук человека. Их химический состав, кристаллическая структура и (или) физические свойства в широком диапазоне совпадают с таковыми их природных прототипов (подлинных драгоценных камней)".

Существует несколько групп искусственных камней.

Первая группа - *синтетические камни*. Это аналоги природных камней, имеющие такой же химический состав и кристаллическую структуру. Например, синтетические рубин, сапфир, шпинель, аметист и др.

Термин *синтетический* означает, что камень синтезирован из своих составных частей. Синонимы: "выращенные", "культурные", "культивированные", "искусственные" камни.

Вторая группа - синтетические камни, имеющие в природе аналоги, не используемые в качестве ювелирного материала. Например, рutil, муассонит, бромеллит и др.

Третья группа - искусственные кристаллы, не имеющие аналогов в природе. Например, кубический оксид циркония (фианит), титанат стронция (фабулит), иттрий-алюминиевый гранат (гранатит), ниобат лития и др. В скобках приведены торговые названия камней.

Четвертая группа - материалы, имеющие названия, аналогичные традиционным ювелирным камням, но не соответствующие им по составу, структуре или свойствам (бирюза, лазурит, коралл и др.).

Три последние группы применяются как имитации драгоценных камней.

*Имитации* - искусственные материалы, химический состав и кристаллическая структура которых не соответствует драгоценным камням, на которые они похожи по внешним признакам. Имитации выполняют из стекла, пластмасс, керамических материалов или путем комбинирования драгоценного камня с другим, менее ценным материалом ("составные" камни: дублеты, триплеты).

*Облагороженные* драгоценные камни - это природные образования, некоторые свойства которых (например, окраска) изменены искусственным путем с целью увеличения декоративности. Например, окрашенные агаты, бирюза, отоженные сапфир и рубин.

В соответствии с правилами СИВЮ под *облагороженными (treated)* камнями понимают искусственно улучшенный вид или окраску камня, полученные методами, отличными от полирования и огранки. Существуют некоторые, специально оговоренные способы обработки, которые не обязательно указывать при продаже камня. Например, заполнение трещин в изумрудах

бесцветными веществами. Если же пропитка камня проведена окрашенным веществом, об этом необходимо сообщать.

*Реконструированными* (или *воссозданными*) называют материалы, полученные в результате сплавления или склеивания мелких частиц природных драгоценных камней (например, бирюзы). Такие камни являются искусственными. Если камень получен в результате сплавления частиц, он может быть назван синтетическим. Его химический состав соответствует составу природного камня. Если же был применен какой-то клей, состав полученного камня не соответствует химическому составу природного аналога.

В истории создания искусственных ювелирных камней можно выделить два основных этапа. Первый - более продолжительный, он насчитывает несколько тысяч лет. Уже в пятом тысячелетии до нашей эры люди изготавливали имитации камней из глины. В ожерелье из обсидиана и раковин каури, датированном этим возрастом и найденном на территории современного Ирака, использована бусина из темной глины, которая, по мнению археологов, является подделкой под обсидиан.

Несколько позже начало развиваться ювелирное дело в Древнем Египте. В украшениях использовались такие камни, как бирюза, халцедон, лазурит и другие. Их привозили из рудников Синайского полуострова, Афганистана. Очевидно, количество привозимых камней не удовлетворяло спрос. Приблизительно к четвертому тысячелетию до нашей эры относятся бусины, имитирующие малахит, лазурит, бирюзу. Они вырезаны из стеатита (разновидности талька) и покрыты цветной глиной. Позднее стеатит был заменен фаянсом, который получали из тонко измельченной кварцевой породы. В то время не было возможности достичь температуры плавления кварца (1610°C). Но в печах можно было создать температуру, при которой кварцевый порошок размягчается (около 1000°C). Из размягченного порошка и какого-то связывающего вещества формовали бусины, обжигали их, затем покрывали глазурью и обжигали вторично. Глазурь состояла из порошка оксида кремния и карбонатов натрия и кальция, для получения голубого цвета использовались соединения меди.

В Древнем Египте изготавливались также стекла, которые

окрашивали в различные цвета. Украшения из бесцветного стекла не обнаружены. По-видимому, они не пользовались спросом, так как окраска считалась наиболее важным свойством драгоценных камней.

Древнеримский писатель и ученый Плиний Старший, живший в первом веке нашей эры, в своей "Естественной истории" сообщает об имитациях драгоценных камней из стекла, а также об изготовлении составных камней (триплетов): "Изобретен способ фальсификации гемм определенного рода, с использованием для этого подлинных камней. Так, научились столь искусно склеивать из трех разных гемм сардоникс, что обнаружить это невозможно, хотя его черный, белый и суриково-красный цвета на самом деле все принадлежат различным камням".

В XVIII веке была изобретена имитация драгоценных камней, получившая название "страз" по имени его создателя, австрийского химика Иозефа Штрасса. В 1758 г. он, смешав и сплавив кремень, оксид железа, глинозем, известь и соду, изготовил бесцветную массу, которую оказалось возможным гранить и шлифовать, после чего она приобретала блеск, напоминающий сверкание драгоценных камней. Рецепт изобретения попал в Париж, откуда стразы распространились по всей Европе. По другим источникам, это было свинцовое стекло, изготовленное из кремнезема, поташа, буры и оксида свинца.

Современный период истории искусственных ювелирных камней начинается с момента создания синтетических кристаллов, аналогичных по химическому составу природным минералам. Они были впервые получены лишь в XIX веке. Возможность разрабатывать пути синтеза кристаллов дали успехи в изучении природных минералов и развитие техники. Так, в это время уже было известно, что рубин состоит из оксида алюминия с примесью оксида хрома. В 1837 г. французский химик Марк Годэн получил первые искусственные аналоги природного рубина, весившие около 1 карата. Он сплавил две соли: квасцы (сульфат калия и алюминия) и хромат калия. Эксперименты Годэна явились продолжением ряда исследований по воспроизведению кристаллизации минералов в природе. А эксперименты французских и немецких химиков с различными солями для получения рубина заложили основу современного метода синтеза



драгоценных камней из раствора в расплаве (метод флюса), о котором будет рассказано в следующей главе.

В 1888 г. методом флюса были синтезированы первые изумруды. Как и рубины Годэна, эти кристаллы были очень мелкими и непригодными для ювелирного дела. Однако усовершенствование методики синтеза впоследствии дало возможность промышленного производства этого самоцвета.

Выращивание кристаллов методом флюса проводилось в печах фарфоровых и стекольных фабрик. В больших тиглях в процессе кристаллизации появлялось множество зародышей, из-за чего кристаллы получались мелкими.

Проблема получения более крупных кристаллов была решена Годэном путем разработки нового метода синтеза. В 1869 г. он получил корунды с разной окраской путем сплавления порошка глинозема в пламени кислородно-водородной горелки.

Огюст Вернейль усовершенствовал метод плавления в пламени без использования флюса. Он разработал специальную печь, в которой получил довольно крупные кристаллы. Первоначально они имели округлую форму, за что были названы Годэном "булями" ("буля" - термин, обозначающий шары в известной французской игре). Термин "буля" использовался и Вернейлем и вошел в лексику специалистов для обозначения продукта, получаемого его методом. А сам метод получил имя его создателя.

Еще одним крупным успехом в истории искусственных камней является синтез алмаза. Эксперименты в этой области продолжались более 150 лет. Но только в 1970 г. были получены достаточно крупные алмазы ювелирного качества (пионером является американская фирма "Дженерал Электрик"). Основная масса производимых в настоящее время алмазов имеет очень маленькие размеры и используется в технических целях.

Если первоначально целью экспериментов по синтезу были ювелирные камни, то в дальнейшем их получение часто стало дополнительным результатом исследований, вызванных нуждами науки и техники. Так, поиски методов синтеза горного хрусталя были продиктованы потребностью в пьезооптическом сырье и лишь после успешного решения этой задачи были разработаны

методики окрашивания камня для использования его в ювелирном деле. Кубический оксид циркония (фианит) обладает свойствами, необходимыми в некоторых областях техники и вначале его использование планировалось именно там. С другой стороны, кристаллы, которые первоначально создавались для использования в ювелирном деле, после разработки новых методов синтеза стали выращиваться в промышленных масштабах и применять в технических целях (например, рубин).

Успехи в исследовании кристаллической структуры минералов, причин их окраски позволяют разрабатывать методику синтеза. Так, создана методика синтеза благородного опала, что ранее считалось маловероятным и даже невозможным. Благодаря научным исследованиям создано много красивых материалов, часть из которых является аналогами природных минералов, а другая часть - новые материалы, не существующие в природе.



**Рис. 1. Необработанные кристаллы, выращенные из расплава и раствора и ограненные синтетические камни. Фирма "Синстоун", Россия.**

## ГЛАВА 2

### СПОСОБЫ И МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

*На основании изложенного материала студент должен пояснить понятие "метод синтеза" и отличие методов синтеза кристаллов из растворов и расплавов.*

Геолого-геохимические условия образования минералов разнообразны. Но для роста прозрачных и достаточно крупных кристаллов, пригодных для использования в качестве ювелирного сырья, требуются специфическая обстановка, редко встречающаяся в природе. Зная законы кристаллизации, можно искусственно создать необходимые физико-химические условия, при которых будет происходить рост кристаллов с достаточно совершенной структурой и заданными физическими свойствами.

В основе получения синтетических камней лежат процессы кристаллизации, которые представляют собой гетерогенные химические реакции. Для изучения этих процессов применяют методы химической *термодинамики*. В этой науке выработаны определенные понятия.

#### ***Основные понятия термодинамики.***

*Система* - совокупность тел, мысленно выделенная из окружающего пространства (внешней среды). Положение *границ системы* устанавливается произвольно. Границы в общем случае выбираются таким образом, чтобы минералы, флюиды и расплавы в пределах системы могли считаться находящимися в равновесии.

*Состояние* системы характеризуется определенным набором признаков - *параметров*. Оно может быть равновесным или неравновесным.

*Равновесное состояние* системы - состояние, при котором параметры ее состояния в течение неопределенно большого интервала времени остаются постоянными.

Состояние системы называется *неравновесным*, если в ней идут или под влиянием внешнего воздействия может начаться направленное изменение параметров состояния.

*Метастабильное состояние* — это относительно устойчивое состояние пересыщенных растворов, переохлажденных расплавов и т.д., которое перестает быть устойчивым, когда в систему вводится *затравка* (кристаллик не меньше определенного, так называемого критического размера).

Протяженность метастабильной области зависит от природы вещества, от степени загрязненности и других причин.

Система состоит из одной или более фаз. *Фазой* называется часть системы с определенными химическими и физическими свойствами, отделенная от других частей поверхностью раздела.

Каждую фазу в системе можно считать сложной из одного или более *компонентов*. Их число может быть определено различным, их выбор произволен и зависит от характера решаемой термодинамической задачи.

*Способ синтеза* - это совокупность принципов организации неравновесной физико-химической системы с целью получения кристаллов.

В настоящее время нет четкого выделения управляющих параметров системы. В результате термин *метод (способ)* употребляют для обозначения понятий на разном классификационном уровне. Так, встречаются такие термины, как динамический метод выращивания; метод выращивания из раствора в расплаве; гидротермальный метод; метод выращивания в гелях и т.д. То есть, выделение методов производится по второстепенным признакам и методов насчитывается неопределенно много.

*Метод синтеза* можно определить как совокупность следующих принципов организации неравновесной физико-химической системы:

- агрегатное состояние среды кристаллизации и соотношение между составом получаемого кристалла и составом среды;
- принцип задания движущей силы кристаллизации;
- принцип ее поддержания во времени.

*Движущая сила кристаллизации* определяется степенью отклонения от равновесного состояния системы.

Чтобы вырастить монокристалл из вещества, находящегося в любом агрегатном состоянии, необходимы три условия: перевод

системы в метастабильное состояние, наличие затравочного кристалла и направленный теплоотвод.

Для осуществления данного способа синтеза можно выбрать целый ряд технических решений. Они определяют *методику синтеза*. Производители синтетических драгоценных камней обычно тщательно оберегают секреты используемых ими методик.

Выбор метода создания кристаллов зависит от ряда факторов. Выбранный метод и методика должны позволить получить достаточно крупные бездефектные кристаллы за относительно небольшой промежуток времени. Скорость роста и совершенство кристалла в первую очередь определяется соотношением между составом среды и составом кристалла. Поэтому в классификации способов получения кристаллов выделяются способы получения кристаллов из "чистых" сред (когда состав кристалла совпадает с составом среды) и из растворов (когда состав кристалла отличается от состава среды).

**Таблица 1**

**Классификация способов выращивания кристаллов**

| Способ выращивания | Агрегатное состояние среды |                     |                          |
|--------------------|----------------------------|---------------------|--------------------------|
|                    | Газообразное               | Жидкое              | Твердое                  |
| Из "чистых" сред   | Из "чистых" газов          | Из расплавов        | Из "чистых" твердых сред |
| Из растворов       | Из газовых растворов       | Из жидких растворов | Из твердых растворов     |

*Растворы* характеризуются концентрацией составляющих их веществ и температурой. Зарождение и рост кристаллов происходят в том случае, когда в кристаллизующей системе возникает определенное пересыщение или переохлаждение. Поэтому движущей силой кристаллизации в растворах является градиент концентрации на границе кристалл-раствор.

*Расплавы*, являющиеся "чистой" средой, характеризуются температурой. Рост кристаллов в расплаве возможен только тогда, когда вблизи поверхности кристалла поддерживается постоянный градиент температуры (который является движущей силой процесса).

Очень большое значение имеет также характер плавления веществ. Выделяют вещества с *конгруэнтным* и *инконгруэнтным* плавлением. При конгруэнтном плавлении состав образующейся жидкости соответствует составу расплавляемого твердого тела. Имеются вещества, которые при плавлении разлагаются на жидкость и твердое соединение, отличающееся от исходного по составу. Химические соединения, в том числе минералы, плавящиеся с разложением, называют инконгруэнтными, а характер их плавления - инконгруэнтным.

Выращивание кристаллов из *газовой фазы* осуществляется за счет создания градиента давления.

В настоящее время существует ряд методов выращивания кристаллов **из жидких растворов**:

- динамический;
- гидротермальный;
- кристаллизация путем электролиза;
- из раствора в расплаве.

Методы (методики) выращивания кристаллов **из расплава** разнообразны. Их можно разделить на две группы: тигельные (в которых расплав находится в какой-либо емкости - тигле) и бестигельные методы.

Бестигельный метод характеризуется плавлением вещества непосредственно в пламени, без использования какого-либо контейнера (метод Вернейля).

Тигельные методы:

- 1) методы получения кристаллов путем вытягивания затравки из расплава (метод Чохральского и метод Киропулоса);
- 2) методы кристаллизации вещества путем одностороннего охлаждения расплава (методы И.В. Обреимова и Л.В. Шубникова, Бриджмена и Стокбаргера, Штебера и Стронга, метод зонной плавки);
- 3) метод "гарниссажной" плавки.

Основная часть кристаллов синтезируется из жидких сред. Кристаллизацией вещества **из твердого состояния** пользуются значительно реже. Выделяются: метод собирательной рекристаллизации, метод рекристаллизации обработки, методы синтеза алмаза.

Кристаллизацией **из газа** получают сравнительно совершенные кристаллы. Разработано несколько методов: зонный метод, метод молекулярного пучка, метод транспортных реакций.

Для получения ювелирных материалов применяют, главным образом, два способа синтеза: из расплавов и жидких растворов.

## ГЛАВА 3

### СИНТЕЗ ЮВЕЛИРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

*Студент должен знать область использования данной группы методов, ее достоинства и недостатки, основные принципы и приемы синтеза кристаллов.*

Перечисленные в предыдущей главе методы выращивания кристаллов из расплава применяются для синтеза ряда химических соединений, используемых в качестве ювелирных материалов. К ним относятся рубин, сапфир, шпинель, рутил, иттрий-алюминиевые гранаты (ИАГ), гадолиний-галлиевый гранат (ГГГ), фианиты, титанат стронция (фабулит). Большая часть синтезируемого корунда используется в технических целях.

Методы синтеза кристаллов из расплава используются для тех веществ, растворимость которых в практически применяемых растворителях мала, а также для веществ, растворы которых имеют очень узкую метастабильную область. Однако эта группа методов неприменима для веществ, обладающих высокотемпературными полиморфными модификациями, для веществ, расплавы которых имеют узкую метастабильную область и не допускают значительных переохлаждений; для веществ, плавящихся с разложением (инконгруэнтно).

Положительной стороной этих методов является относительно высокая скорость роста кристалла. После возникновения зародыша она определяется лишь скоростью отвода скрытой теплоты кристаллизации от поверхности раздела между твердой фазой и расплавом. Тепло отводится либо через зародыш, либо поглощается переохлажденным расплавом. Скорость получения кристаллов из расплава в десятки раз превышает скорость кристаллизации из растворов, что очень важно в промышленном производстве.

С другой стороны, однородность кристаллов, выращенных из расплавов, ниже, чем у кристаллов, синтезированных из растворов. Наиболее распространенными дефектами кристаллической структуры являются напряжения. Кристаллы, выращенные из



расплава, особенно при высоких температурах, подвергаются последующему отжигу - температурному воздействию при соответствующих условиях. В процессе отжига происходит перераспределение некоторых частиц основного вещества, дислокаций, примесных атомов и вакансий. В результате такого упорядочения вызванные большими скоростями роста кристалла напряжения частично или полностью снимаются.

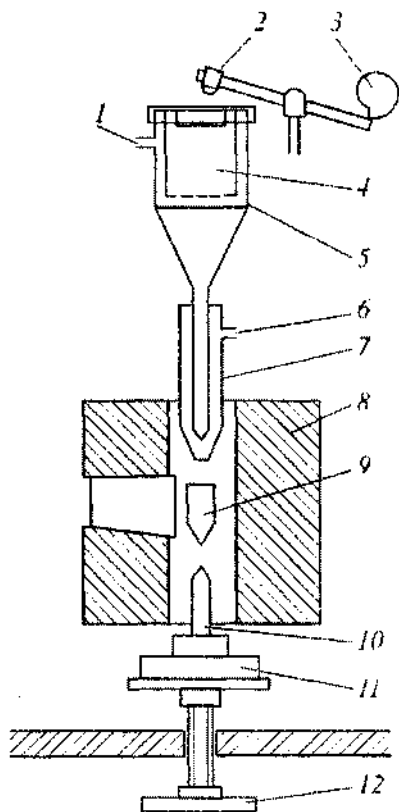
Различают тигельные и бестигельные методы синтеза из расплавов.

### **Метод Вернейля или метод спекания порошка.**

Этот метод является первым методом промышленного синтеза заменителей драгоценных камней. Он изобретен в конце прошлого века Годэном, усовершенствован его учеником Вернейлем и позволил получить кристаллы рубина достаточно большого размера, пригодные для ювелирной обработки. В наши дни варианты этого метода используются для синтеза не только рубина и сапфира, но и других камней: шпинели, рутила, фавулита.

Метод Вернейля - бестигельный. В нем не используется никакая-либо емкость, заключающая расплав.

К горелке с направленным вниз соплом через внешнюю трубу подводится водород, а через внутреннюю - кислород (рис. 2). В поток кислорода подается измельченный порошок оксида алюминия зернистостью около 20 мкм, полученный прокаливанием алюмо-аммиачных квасцов: порошок нагревается до определенной температуры и затем попадает в водородо-кислородное пламя гремучего газа, где расплавляется. Внизу, под соплом, располагается стержень из спеченного корунда, выполняющего роль кристаллоносца. На него стекает расплавленный оксид алюминия, образуя шарик расплава. Стержень кристаллоносца постепенно опускается со скоростью 5-10 мм/ч, при этом расплавленная растущая часть корунда постоянно находится в пламени. Диаметр образовавшихся кристаллов ("булек") обычно достигает 20, а длина - 50-80 мм, иногда их размер гораздо больше. Добавлением примесей различных хромофоров добиваются широкого спектра окрасок синтетических корундов (для получения красного цвета добав-



**Рис. 2. Схема аппарата Вернейля:**

1 – впуск кислорода; 2 – молоток; 3 – кулачковый вал; 4 – сосуд с ситовидым дном; 5 – бункер; 6 – впуск водорода; 7 – двухсопловая горелка; 8 – камера горения; 9 – растущий кристалл; 10 – огнеупорный штифт; 11 – стол с огнеупорным покрытием; 12 – маховик для установки кристалла по высоте

новой конструкции аппарата получают кристаллы в форме цилиндрического стержня диаметром 2-3 мм со скоростью роста в 10-15 раз больше обыкновенной бульки.

Корундовые стержни, диаметр которых по длине не строго постоянен, обладают значительными внутренними напряжениями.

ляют соединения  $\text{Cr}^{3+}$ , синего -  $\text{Na}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и т.д.).

Кристаллы, получаемые методом Вернейля, имеют большие внутренние напряжения, из-за чего они не обладают прочностью и легко рассыпаются на мелкие осколки. Непрочными оказываются и технические детали, вырезанные из кристалла корунда. Кроме того, в практике применения корунда большое значение имеет кристаллографическая ориентировка кристаллов. Предварительно установить расположение главных кристаллографических осей удается с большим трудом. По этим причинам после распиловки и обработки деталей 75-80% кристалла идет в отходы.

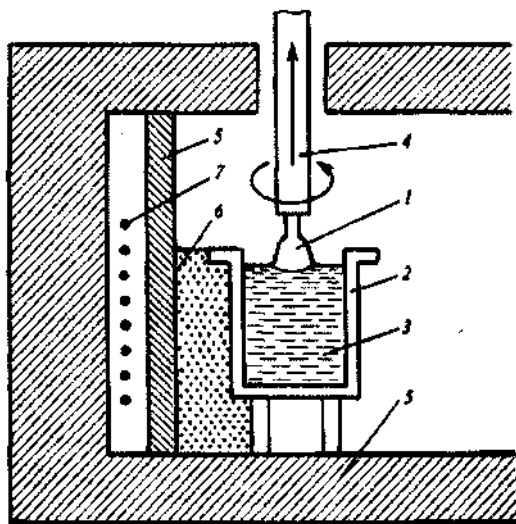
Проблема получения ориентированных монокристаллов корунда была решена С.К. Поповым. В

Их отжигают в течение нескольких часов до температуры 1900°C в графитовых тиглях в вакууме.

**Метод Чохральского** относится к тигельным. Он позволяет получить кристаллы значительно более однородные в структурном отношении, чем кристаллы, выращенные методом Вернейля. Это определяет широкое использование метода Чохральского в получении кристаллов для технических и научных целей. По этому методу расплав вещества, из которого предполагается кристаллизовать камни, помещают в огнеупорный тигель из тугоплавкого металла - платины, родия, иридия, молибдена или вольфрама - и нагревают в высокочастотном индукторе (рис. 3). В расплав на вытяжном валу опускают заправку из материала будущего кристалла, и на ней наращивается синтетический материал до нужной толщины. Вал с заправкой постепенно поднимают вверх со скоростью 1-5 мм/ч, одновременно вращая его с частотой 30-50 об<sup>мин</sup>. Это делают для того, чтобы выровнять температуру расплава и обеспечить равномерное распределение примесей.

Диаметр кристаллов достигает 50 мм, длина до 1 метра. Так выращивают ИАГ, ГГГ (с 1975 г.), а также корунд, шпинель, хризоберилл, ниобат лития и другие соединения.

Стоимость материала, полученного по методу Чохральского, значительно выше стоимости камней, выращенных методом Вернейля. Это связано как со сложностью самих кристаллизационных установок, так и с высокой стоимостью используемых тиглей.



**Рис. 3. Установка для выращивания кристаллов методом Чохральского:**

1 – кристалл; 2 – тигель; 3 – расплав; 4 – кристаллодержатель; 5 – керамическая изоляция; 6 – изоляция из гранул  $ZrO_2$ ; 7 – индуктор для нагрева

**Метод зонной плавки** применяется для синтеза ИАГ, корунда. В процессе выращивания кристаллов с помощью нагревательного механизма расплавляется небольшая область - "зона", а затем нагреватель перемещают вдоль образца, в связи с чем происходит последовательный рост монокристалла. Есть два варианта этого метода: при горизонтально направленной кристаллизации используется длинная узкая лодочка (кристаллы имеют форму пластин размером 220x100x20 мм и более в зависимости от величины лодочки); в вертикальном варианте ("плавающая зона") применяется спеченный стержень, закрепляемый в верхней и нижней частях.

**Метод гарниссажа**, или прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере применен для получения стабилизированного кубического оксида циркония - фианита. Исходная шихта (смесь порошков оксида циркония или гафния, кусочки металлического иттрия и др.) помещается в специальный контейнер, снабженный системой охлаждения. Вокруг контейнера расположена катушка индуктора высокочастотного (ВЧ) генератора. При включении сначала нагревается вещество-проводник (частицы металлического иттрия). Оно расплавляется и плавит прилегающую шихту. Так как расплав имеет меньшее удельное сопротивление, чем твердая фаза, он поглощает ВЧ-излучение, а наружная зона шихты остается нерасплавленной. Кристаллизация проводится путем медленного перемещения контейнера с расплавом из области нагревания вниз, в более холодную зону.

## **ГЛАВА 4**

# **СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ**

Из жидких растворов выращивают изумруд, окрашенные разновидности горного хрусталя, рубин, иттрий-алюминиевые гранаты (ИАГ), александрит, благородный опал и другие ювелирные материалы.

Из растворов синтезируют кристаллы веществ, имеющих достаточно высокую растворимость в используемых на практике растворителях. В качестве растворителя может применяться вода, водные растворы солей, сами соли в расплавленном состоянии. Температура раствора может составлять 150-180°C (при синтезе малахита) и 1200-1400°C (при синтезе рубина). Давление, при котором осуществляется синтез, может соответствовать атмосферному или составлять десятки и сотни мегапаскалей.

Преимуществами методов синтеза из растворов является: высокая однородность и совершенство структуры кристаллов, отсутствие внутренних напряжений. Недостатки этих методов - низкая скорость роста кристаллов и большие технологические трудности, что определяет довольно высокую стоимость синтезируемых материалов. Если сравнить скорость роста кристаллов рубина при выращивании по методу Вернейля (из расплава) и методом флюса (из раствора), окажется, что в последнем случае скорость в 10-15 раз ниже.

Рассмотрим две наиболее распространенных группы методов синтеза: из раствора в расплаве (метод флюса) и гидротермальные методы.

### **4.1 Метод флюса (синтез кристаллов из раствора в расплаве)**

*Студент должен пояснить необходимость применения, достоинства и недостатки синтеза кристаллов методом флюса.*

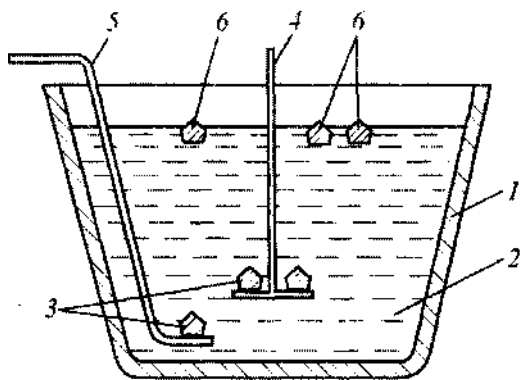
Выращивание кристаллов методом флюса применяется при получении тугоплавких или инконгруэнтно плавящихся

соединений, кристаллизация которых невозможна или очень трудоемка из монокомпонентного расплава. В качестве растворителей (флюса) служат расплавы легкоплавких оксидов ( $PbO$ ,  $MoO_3$ ,  $B_2O_5$ ,  $BaO$ ,  $V_2O_5$  и др.) и солей ( $KF$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $PbF_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $BF_3$ ). Растворимость в них тугоплавких соединений должна быть не менее 10% (до 50%) при температурном коэффициенте растворимости порядка 1% на  $10^\circ C$ . Желательно подбирать такой растворитель, который имел бы общие с кристаллизующимся веществом компоненты, а различающиеся компоненты резко отличались бы ионными радиусами (для уменьшения возможностей изоморфизма).

Обычно кристаллы выращивают из растворов в расплаве при нормальном давлении. Процесс происходит в платиновых, иридиевых, графитовых или алундовых тиглях, помещенных в печи электрического сопротивления. Выбор материала тигля зависит от устойчивости к взаимодействию с исходным расплавом-растворителем.

Пересыщение раствора приводит систему в метастабильное, неравновесное состояние и начинается кристаллизация. Этот процесс осуществляют 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.

Скорость испарения растворенного вещества и растворителя различна. Поэтому при испарении



**Рис. 4. Схема выращивания кристаллов изумруда из раствора в расплаве.**

1 – платиновый сосуд; 2 – расплав кислого литий-молибденового флюса; 3 – затравочные кристаллы изумруда; 4 и 5 – держатели; 6 – питающая шихта, состоящая из окислов бериллия, алюминия и плавленного кварца.

растворителя создается избыток вещества. Главным требованием для использования этого метода является то, что давление равновесных (насыщенных) паров растворителя над раствором должно быть существенно больше давления равновесных паров растворенного вещества.

В методе температурного перепада для создания движущей Силы кристаллизации используется разность температур: шихта имеет более высокую температуру, чем раствор. В результате этого шихта растворяется, и вещество переносится в более холодную часть, где раствор переохлаждается и отдает избыточное вещество растущему кристаллу. В схеме на рисунке 4 шихта находится при более высокой температуре относительно раствора; движение (конвекция) раствора осуществляется благодаря гравитации, а в различии плотностей раствора в верхней и нижней частях тигля ведущую роль играет изменение концентрации раствора.

Мелкие (примерно до 1-1,5 см) кристаллы получают, как правило, при спонтанной кристаллизации; а более крупные - на затравках.

Доставка материала к растущей поверхности достигается благодаря диффузии и конвекции. Роль последней возрастает с уменьшением вязкости расплавов. Вращение затравки в расплаве или его перемешивание с помощью мешалок улучшает условия кристаллизации и повышает скорость образования кристаллов, что связано с уменьшением толщины диффузного слоя и увеличением доставки вещества к растущей поверхности.

Кристаллизация путем медленного испарения и температурного перепада происходит в изотермических условиях и применяется в тех случаях, когда выращиваемый кристалл является устойчивой фазой в довольно узкой температурной зоне. Коэффициент распределения примесей обнаруживает при этом заметную зависимость от температуры и скорости роста кристаллов. Однако наиболее часто кристаллизация из раствора в расплаве осуществляется посредством медленного охлаждения.

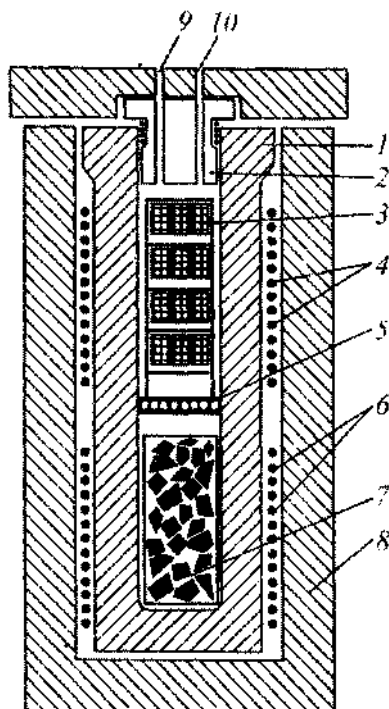
Методом флюса налажен промышленный синтез кристаллов изумруда. Этим методом выращиваются также рубин, шпинель, ИАГ.

## 4.2 Гидротермальный метод

*Студент должен проанализировать физико-химические условия, достоинства и недостатки гидротермального метода синтеза кристаллов.*

Для выращивания кристаллов заменителей драгоценных камней особенно перспективен гидротермальный метод геопетратурного перепада, ведь в природе большинство драгоценных камней кристаллизовались из водных растворов при высоких значениях температуры и давления. Метод основан на перекристаллизации исходной шихты путем ее растворения. При этом образуется зона с относительно низкой температурой, где происходит рост кристаллов. Как правило, кристаллы выращиваются на затравочных пластинах нужной кристаллографической ориентации, обеспечивающей максимальные скорости роста и вхождение (или, наоборот, исключая вхождение) в кристаллы тех или иных примесей.

Выращивают кристаллы в герметичных сосудах (автоклавах) высокого давления (рис. 5), изготавливаемых из жаропрочной стали и сплавов, позволяющих проводить процесс при температуре 250-600°C и давлении в десятки и сотни мегапаскалей.



**Рис. 5. Схема автоклава для выращивания кристаллов кварца и его окрашенных разновидностей в гидротермальных растворах.**

1 - корпус автоклава; 2 - крышка; 3 - рамка с затравочными пластинками; 4 - верхний нагреватель; 5 - перегородка с отверстиями (диафрагма); 6 - нижний нагреватель; 7 - контейнер с шихтой; 8 - теплоизоляция; 9 - ввод для термозлемента; 10 - ввод для манометра



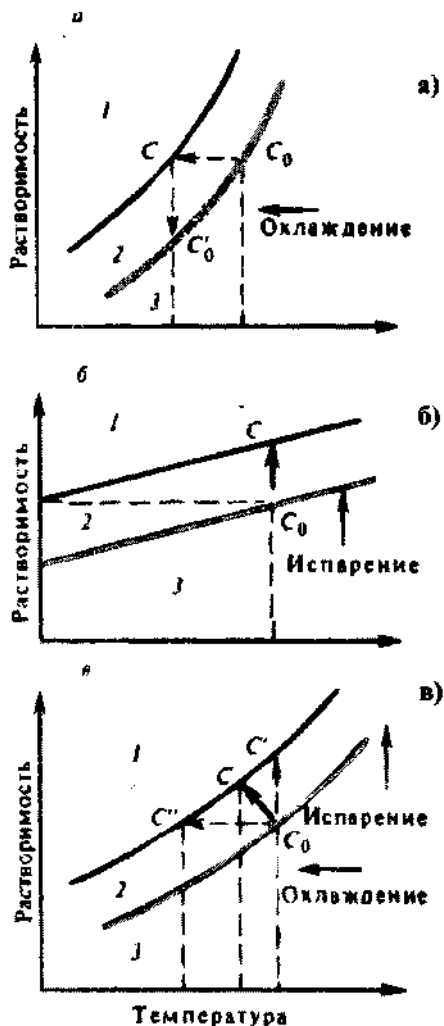
Необходимость таких высоких температур и давлений обуславливается резким возрастанием в этих условиях растворяющей способности воды и водных растворов электролитов.

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.

Если при кристаллизации из расплавов посторонние примесные компоненты можно рассматривать как "следовые", не оказывающие существенного влияния на характер кристаллизации, то в растворах концентрация "постороннего" вещества (растворителя) приобретает, как правило, главенствующее значение, а само кристаллизующее вещество находится в подчиненном количестве.

Выбор конкретного метода для выращивания того или иного кристалла из раствора предопределяется характером его растворимости, который обычно устанавливается на диаграммах зависимости растворимости от различных параметров и главным



**Рис. 6. Кривые температурной зависимости растворимости: сильной (а), слабой (б) и средней (в)**  
 1 – область пересыщения; 2 – метастабильная область; 3 – область недосыщения

рагоценных камней

образом - от температуры и концентрации растворов. Когда исходное вещество обладает относительно высокой растворимостью с большим температурным коэффициентом растворимости (т.е. она сильно зависит от температуры), то процесс кристаллизации целесообразно вести путем снижения температуры. При этом наиболее быстро вначале достигается кривая растворимости в точке с концентрацией  $C_0$ , а затем - и верхняя граница метастабильной области с концентрацией  $C$ . Разница  $C-C_0$  характеризует величину пересыщения, необходимую для возникновения зародыша и его роста. Управляя условиями процесса, при которых концентрация пересыщения  $C$  остается постоянной, добиваются выращивания совершенных кристаллов. Когда же зависимость растворимости от температуры выражена слабо, верхняя граница метастабильной области одновременно достигается снижением температуры и испарением.

При отрицательном значении температурного коэффициента растворимости (когда она уменьшается с увеличением температуры) для осуществления кристаллизации нужно не понижение температуры (или испарение) раствора, а, наоборот, ее повышение (или добавление новых порций растворителя).

Постоянный градиент пересыщения, обеспечивающий рост кристаллов, можно создать и установлением температурного градиента между зонами кристаллизации и растворением исходной шихты. Перемещение раствора из одной зоны в другую может происходить произвольно (за счет температурной или концентрационной конвекции) либо с помощью специальных насосов и мешалок.

Описанный метод приемлем для изготовления кварца, изумруда, корунда и т. д. При относительно низкой температуре ( $\sim 180^\circ\text{C}$ ) из гидротермальных слабощелочных растворов



**Рис. 7. Форма кристаллов кварца, синтезированного гидротермальным методом**

выращивают малахит. Искусственные опалы, обладающие опалесценцией, получают путем концентрирования растворов, в результате чего образуются сферические частицы кремнезема; затем гель медленно остывает или подвергается центрифугированию и тепловой обработке.

## **ГЛАВА 5**

### **МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАМНЕЙ И ИМИТАЦИЙ**

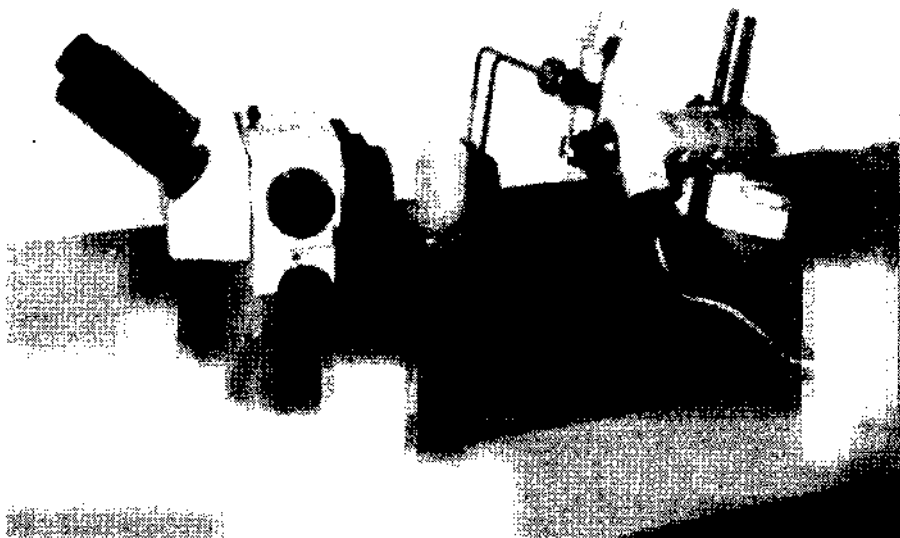
С древних времен редко встречающиеся в природе красивые камни заменяли в украшениях более доступными материалами. И в наши дни часть синтетических аналогов и ряд природных камней используется для имитации дорогих минералов. Кроме синтетических аналогов драгоценных камней в ювелирном деле используются материалы, не встречающиеся в природе. Это различные стекла, пластмассы и кристаллические вещества. В этих случаях свойства искусственных камней существенно отличаются от параметров камней, которые они призваны заменять. Физические свойства синтетических аналогов очень близки к свойствам природных драгоценных камней. Поэтому большинство методов, используемых для диагностики драгоценных камней, не может дать ответ на вопрос о природе такого камня и самой трудной задачей, стоящей перед геммологами, является диагностика его синтетического происхождения.

Существует ряд методов диагностики синтетической природы ювелирных камней. Наиболее важным из них является метод изучения под микроскопом и особенно - изучение включений.

#### **5.1 Исследования с помощью микроскопа**

*Опираясь на изложенный материал, студент должен находить признаки синтетического происхождения ювелирных камней с помощью оптического микроскопа.*

Драгоценные камни могут содержать твердые, жидкие и газовые включения, которые образуются в результате неидеальных условий роста кристалла. Можно выделить два вида



**Рис. 8. Общий вид установки для изучения включений и других особенностей строения камней**

включений: 1) включения минералообразующей среды; 2) включения мелких кристаллитов других минералов, которые образовались одновременно с камнем (сингенетические) или раньше него (протогенетические) и были захвачены камнем при росте. Включения могут быть очень специфичны, и предоставлять реальную возможность отличить природный камень от синтетического.

Синтетические камни могут выращиваться на затравках из природных кристаллов, содержащих включения. Необходимо проявлять осторожность при исследовании, чтобы не сделать ошибочного вывода о природном происхождении такого камня.

Изучение включений и других особенностей внутреннего строения камней производится с помощью специально приспособленного микроскопа.

Природные рубины, изумруды практически никогда не бывают совершенно "чистыми".

**Изумруды** содержат жидкие, газово-жидкие (двухфазные), трехфазные и твердые включения. Минеральные включения

представлены: лейстами и чешуйками биотита, зернами доломита, пирита и хромита, ромбовидными кристаллами кальцита, иглами актинолита, волокнами тремолита и хризотила. Для синтетического изумруда, выращенного из раствора в расплаве, характерны тонкие включения затвердевшего растворителя, возможно также одновременное присутствие пузырьков газа. Скопление включений создает вуалеобразный или "перьевой" рисунок. В изумрудах, выращенным гидротермальным методом, могут встречаться кристаллы фенакита.

Изумруды, производимые фирмой Лехляйтнер, представляют собой затравку из природного берилла, покрытую гидротермальным синтетическим изумрудом. Поэтому центральная часть камня может содержать включения, характерные для природного берилла, но не типичные для собственно изумруда. Особенностью таких камней являются серии параллельных трещин, напоминающих трещины на глазури, расположенных только во внешнем слое. Под микроскопом видно, что трещины резко обрываются на поверхности затравки. Если камень можно вынуть из оправы или она позволяет наблюдать его сбоку, необходимо погрузить камень в иммерсионную жидкость с близким показателем преломления (например, бромбензол или бензолбензолат). Под микроскопом будет заметен темный ободок покрытия на более светлой берилловой

затравке. Другая разновидность камней Лехляйтнера обнаруживает при таком исследовании полосчатую текстуру, обусловленную чередованием тонких слоев берилла и изумруда.



**Рис 9. Фигуры роста в синтетическом изумруде**

**Характерные особенности синтетических камней,  
наблюдаемые под микроскопом (изумруд).**





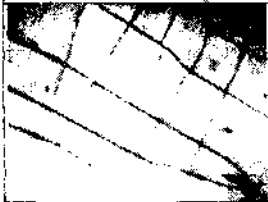

| Метод синтеза                           | Включения и другие особенности строения изумруда                                    |  |
|---|---|--|
| Из раствора в расплаве<br>(метод флюса) |    | "Пучки" жидких включений<br>(фирма Чэтема)   |
|   |    | "Перекрученные вуали"<br>(фирма Церфасса)  |
|   |    | Вуалеобразные скопления<br>включений<br>(фирма Жильсона)                                       |
| Гидротермаль-<br>ный                    |   | Иглообразные включения с<br>кристаллами фенакита<br>(фирма "Линде")                            |
|   |  | Серии трещин в поверхностном<br>слое камня<br>(фирма Лехляйтнера)                              |
|   |  | Слои в камне, образовавшиеся в<br>результате наращивания на<br>затравку<br>(фирма Лехляйтнера) |

Таблица 3

## Свойства природного и синтетического изумруда

| Генезис, метод выращивания, производитель | Показатели преломления |          | Дву-преломление | Плотность | Включения и другие свойства  |
|---|------------------------|----------|-----------------|-----------|--|
|   | $N_p$                  | $N_g$    |                 |           |  |
| <b>Природный</b>                          | 1,571–77               | 1,585–93 | 0,006–8         | 2,68–75   | Трехфазные. Отрицательные кристаллы с жидкостью. Актинолит, тремолит, флогопит, тальк, турмалин, фенакит, изумруд. |
| <b>Синтетический</b>                      |                        |          |                 |           |  |
| <b>Метод флюса</b>                        |                        |          |                 |           |  |
| "Ленник"                                  | 1,558–61               | 1,564–7  | 0,003–5         | 2,60–5    | Клочковатые вуали; редкие кристаллы фенакита. Зональные, двухфазовые и копьобразные включения                      |
| "Жильсон", N-тип                          | 1,574                  | 1,580    | 0,006           | 2,70      | Не флюоресцируют; полоса поглощения соответствует 427 нм   |
| <b>Гидротермальный</b>                    |                        |          |                 |           |  |
| "Байрон и Пул"                            | 1,569                  | 1,573    | 0,004–5         | 2,68–71   | Клочковатые вуали (двухфазовые); спикулы типа "шляпок гвоздя", кристаллы фенакита                                  |
| "Лехляйтнер"                              | 1,566                  | 1,587    | 0,005–6         | 2,68–80   | Природные включения на задних неполированных гранях; тонкая трещиноватость поверхностного слоя                     |
| "Линде" и "Ридженси"                      | 1,566–70               | 1,576–8  | 0,005–6         | 2,67–70   | Редкие включения типа "шляпок гвоздя"; сильная флюоресценция   |
| Производства России                       | 1,573–9                | 1,580–6  | 0,006–7         | 2,68–70   | Ступенеобразные линии роста; цветовая зональность; угловатый рисунок структур роста                                |



Рубин почти всегда содержит включения небольших кристаллов других минералов в виде бледных угловатых зерен, пустоты неправильной формы, часто значительных размеров, а также местами - тонкие каналы или тонкие красноватые иглы рутила, пересекающиеся под углом  $120^\circ$ , придающие камню в отраженном свете шелковистость и известные под названием "шелк". В природных корундах с помощью микроскопа можно обнаружить включения циркона, рутила, шпинели, слюды, корунда.

В синтетических корундах присутствуют сферические или удлинённые *газовые пузырьки*, часто образующие "облака".

Рубины и сапфиры, выращенные методом Вернейля, содержит близко расположенные *изогнутые линии*, представляющие собой последовательные слои роста були. В природных рубинах и сапфирах линии роста прямолинейны, так как повторяют очертания граней кристалла. Крупные синтетические камни обычно гранят так, чтобы площадка была параллельна длине були. Поэтому линии роста нужно наблюдать в направлении, перпендикулярном площадке. В синих сапфирах изогнутые окрашенные полосы, как правило, достаточно широки, их можно наблюдать даже невооруженным глазом, когда камень погружен в соответствующую жидкость и наблюдается на белом фоне. У желтых синтетических сапфиров таких линий не видно.

Если изогнутые линии роста не удастся обнаружить с помощью лупы или микроскопа, можно использовать методику фотографирования камня, погруженного в иммерсионную жидкость (йодистый метилен) и лежащего на фотопленке. При этом камень должен освещаться узким пучком света.

В камнях, изготовленных до изобретения метода спекания порошка (метод Вернейля), под микроскопом видны четко выраженные, напоминающие трещины, часто не совсем параллельные друг другу изогнутые линии роста. Кроме пузырьков встречаются твердые включения не расплавленной шихты, концентрирующиеся на одной из плоскостей роста. Если присутствуют пузырьки с "хвостиками", можно видеть, что они двигались по направлению к выпуклой стороне изогнутых линий. В камнях, выращенных по методу Вернейля, такие пузырьки направлены к вогнутой поверхности линий.

Диагностика рубинов, выращенных из раствора в расплаве – более сложная задача. Такие кристаллы не содержат изогнутых полос и пузырьков газа, а включения больше похожи на природные. Камни могут содержать прямолинейные зоны роста, пересекающиеся под углом  $120^\circ$ , похожие на зоны в природных камнях. Однако, такие рубины имеют ряд особенностей, свидетельствующих об искусственном происхождении. Они могут иметь неравномерное распределение окраски в виде свилей, а также твердые включения, например, частицы платины. Во многих камнях наблюдаются включения твердого флюса, часто в форме пучков перьев или занавесей. Это характерный признак всех синтетических камней, полученных методом флюса.

В камнях фирмы Чэтема иногда можно заметить затравку из природного кристалла.

В синтетических рубинах фирмы Кэшана встречаются группы сильно вытянутых параллельных пустот, похожие на брызги краски или следы мокасин (таблица 4).







Рубины, выращенные из раствора, не содержат перечисленных включений и особенностей строения.

Еще одним признаком, свидетельствующим об искусственном происхождении корундов, являются так называемые *"огневые метки"*. У ребер ограненных камней наблюдаются небольшие, более или менее параллельные, похожие на трещины штрихи. Они образуются из-за местного перегрева при полировке синтетических камней, в то время как огранка природных камней ведется более осторожно.

Определение синтетических камней по изучению включений не исключает ошибок, так как изготовители могут изменить технологию выращивания, что приведет к изменению типа включений. Чем ближе метод выращивания камня к физико-химическим условиям его образования в природе, тем сложнее установить синтетическое происхождение образца.

Таблица 4

**Характерные особенности синтетических камней,  
наблюдаемые под микроскопом (корунд).**

| Метод синтеза                              | Включения и другие особенности строения корунда                                     |  |
|--|---|--|
|  |    | Изогнутые линии в рубине                         |
|  |    | Группы пузырьков и каналы в рубине               |
| Из расплава<br>(метод Вернейля)            |    | "Облако" пузырьков в рубине                      |
|  |   | Пузырьки в сапфире                               |
|  |  | Пузырьки и поверхностные трещины в рубине        |
| Из раствора в<br>расплаве (метод<br>флюса) |  | Включения в форме брызг<br>краски (фирма Кэшана) |

**Таблица 5**

**Особенности внутреннего строения природных и синтетических рубинов**

| Наименование               | Наиболее часто наблюдаемые включения   | Трещины  | Двойникование  | Распределение окраски                              |
|----------------------------|--|--|--|--|
| <b>Рубин природный</b>     | Кальцит и другие карбонаты (бесцветные, часто овальной формы). Апатит (золотистый, часто правильной призматической формы). Шпинель (октаэдрической формы). Рутил (сетки, "шелк", астеризм, коленчатые двойники). Рудные минералы (непрозрачны). Газово-жидкие (в каналах). | Веерообразные; неправильной формы; декорированные бурыми гидроксидами железа; каналы | Полисинтетические двойники в виде параллельных тонких линий или трещинок | Неправильное пятнистое; гексагональная зональность |
| <b>Рубин синтетический</b> |  |  |  |  |
| метод Вернейля             | Газовые пузырьки   | "Огневые метки"  |  | Зональное, в виде искривленных полос               |
| метод флюса                | Нерасплавленная шихта  |  |  |  |

**5.2 Электронный микроанализатор**

*Студент должен знать возможности электронного микроанализатора при диагностике синтетических камней.*

В геммологических лабораториях сейчас используются специальные приборы, позволяющие определить элементарный состав вещества практически в любой точке на поверхности и внутри камня без нанесения ему вреда. Эти приборы - электронные микроанализаторы. С их помощью можно определить химический состав камня, идентифицировать включения в нем. Последнее

помочь установить не только искусственное либо природное происхождение камня, но и месторождение, в котором он добыт.

Действие прибора основано на том, что под воздействием потока электронов высоких энергий химический элемент испускает рентгеновские лучи с характеристическими длинами волн. Интенсивность испускаемой радиации пропорциональна количеству элемента в исследуемом веществе.

Микроанализатор состоит из электронной пушки, электромагнитных фокусирующих линз, спектрометров с записывающим устройством и микроскопа.

Процедура анализа сводится к тому, что образец сравнивается со стандартными образцами природных минералов или синтетических веществ известного состава.

Один из американских микроанализаторов марки ARL - SEMQ позволяет одновременно анализировать девять элементов. Шесть из его девяти спектрометров настроены на анализ кремния, алюминия, железа, магния, кальция и калия. Остальные три могут быть настроены на другие элементы. Прибор снабжен компьютером, учитывающим все поправки. Ограничивающим моментом в работе с прибором является то, что анализатор не может уловить присутствие в образце элементов с атомным номером меньше 9 (бериллий, бор, литий, кислород). Нельзя также установить степень окисления элементов. Точность получаемых результатов составляет  $\pm 2\%$  от общего количества присутствующего в камне элемента. Прибор позволяет анализировать очень мелкие (размером в микрометры) включения, если они находятся на поверхности камня.

### **5.3 Другие методы диагностики синтетических камней и имитаций**

*На основании изложенного материала студент должен планировать методы диагностики синтетических камней.*

Имитации отличаются от драгоценных камней по химическому составу, структуре. Поэтому целый ряд геммологических приборов

(ультрафиолетовая лампа, дихроскоп, полярископ, спектроскоп) позволяют их обнаружить. Эти же приборы можно применять и для идентификации синтетических камней.

Синтетические корунды обладают сильным *дихроизмом*. Ограниченный камень необходимо наблюдать через дихроскоп в направлении, перпендикулярном площадке камня. Природные рубины обычно ориентируют при огранке так, чтобы площадка располагалась перпендикулярно оптической оси кристалла (для улучшения цвета камня). В таком случае при рассмотрении через дихроскоп дихроизм не наблюдается.

Полярископ может быть использован для диагностики синтетической шпинели. В отличие от природного изотропного аналога камень имеет аномальное двупреломление. При скрещенных поляроидных фильтрах это вызывает "муаровый" эффект - расплывчатое. Пестрое угасание камня.

Как синтетические, так и природные рубины *в рентгеновских лучах* дают ярко-красную флюоресценцию, однако после прекращения облучения заметная флюоресценция наблюдается только у синтетических камней.

Синтетические сапфиры имеют в коротковолновом *ультрафиолетовом излучении* голубовато-белое или зеленоватое свечение. Правда, многие камни из месторождений Шри Ланка обнаруживают похожий эффект, но в длинноволновом ультрафиолетовом излучении они дают оранжевую или красную флюоресценцию.

Синтетические сапфиры с фиолетовой окраской дают красную флюоресценцию в длинноволновом и голубовато-белую флюоресценцию в коротковолновом ультрафиолетовом излучении.

Под действием ультрафиолетового излучения природные изумруды светятся тусклым темно-красным светом. Камни отдельных месторождений, например, Муззо (Колумбия) не флюоресцируют, а изумруды из Африки и Индии остаются, зелеными. Синтетические изумруды, выращенные методом флюса, обнаруживают гораздо более интенсивную красную флюоресценцию.

Изумруды Жильсона флюоресцируют в желтых и оливково-зеленых тонах. Часть камней этой фирмы (N-тип) непрозрачны для рентгеновских и ультрафиолетовых лучей и не флюоресцируют в

последних. Природные изумруды прозрачны для рентгеновского излучения.

Имитация лунного камня из синтетической шпинели обладает яркой сине-белой флюоресценцией. Свечение истинного лунного камня (полевого шпата) - желтоватое.

Изучение *спектров поглощения* камней позволяет определить их искусственное происхождение в том случае, когда химический состав синтетических аналогов несколько отличается от состава природных камней.

Природные зеленые сапфиры дают в синей области спектра группу из трех переходящих одна в другую полос поглощения, что на первый взгляд создает впечатление одной широкой полосы. В спектре синтетического зеленого корунда ни одной подобной полосы не наблюдается. У большинства природных синих сапфиров почти всегда наблюдается наиболее интенсивная линия из трех упомянутых полос (450 нм). В синтетических сапфирах она отсутствует, за исключением, возможно, камней, выпускаемых фирмой Чэтема. Желтые сапфиры из Шри Ланки могут не давать характерных полос в спектре. Но они, как было сказано выше, имеют специфическую флюоресценцию. Желтые сапфиры, которые не флюоресцируют и не имеют в спектре полос, почти наверняка являются синтетическими или термически обработанными.

При диагностике синтетического изумруда изучают спектры поглощения как видимой, так и инфракрасной области. Природный изумруд содержит незначительное количество воды (не более 2,8%), не входящей в стандартную формулу минерала. Содержание и положение воды в кристаллической структуре изумруда отражается в инфракрасном (ИК) спектре минерала.

Вуд и Нассау выделяют в бериллах (изумрудах) два типа воды. Молекулы воды I типа характерны для бесщелочных изумрудов гидротермального происхождения. В инфракрасных спектрах таких камней наблюдаются три пика в области 1700-2000 нм. Это относится к ряду природных изумрудов и синтетических камней, выращенных из бесщелочных гидротермальных растворов (фирмы Линде, Лехляйтнера).

Если в структурных каналах минерала присутствуют щелочные

ионы, молекулы воды располагаются в другом положении (П тип). ИК-спектры таких камней содержат один пик в названной области.

При исследовании синтетических камней, полученных методом флюса, линии поглощения в исследуемом интервале не наблюдаются. ИК-спектры природных и синтетических гидротермальных изумрудов имеют широкую полосу поглощения в интервале 3000-4000 нм, вызванную адсорбцией инфракрасного света молекулами воды, и линию поглощения около 2400-2500 нм, вызванную адсорбцией света молекулами CO<sub>2</sub>. Изумруды, полученные методом флюса, таких полос не имеют.

Не флюоресцирующие изумруды Жильсона обнаруживают в оптическом спектре поглощения линию около 427 нм, вызванную присутствием железа.

Синтетический зеленый берилл, окрашенный не хромом, а ванадием, получают гидротермальным методом. Он не содержит в видимом спектре линий хрома, характерных для изумруда, но дает широкую полосу поглощения в оранжевой области, около 610 нм.

Синтетическая шпинель чаще всего используется для имитации синего циркона, аквамарина, топаза, александрита, сапфира. Для идентификации голубой синтетической шпинели можно использовать фильтр Чел си и спектроскоп. Под фильтром камень будет выглядеть ярко-красным. С помощью спектроскопа можно увидеть в спектре три широкие полосы поглощения в оранжево-красном, желтом и зеленом диапазонах (635, 580 и 540 нм), обусловленные присутствием кобальта. В синих камнях полосы так широки, что почти сливаются в одну.

## 5.4. Имитации алмаза

*Зная свойства камней, используемых для имитации алмаза, студент должен находить наиболее рациональные методы для их диагностики.*

Первой имитацией алмаза можно считать страз, о котором упоминалось в главе 1. Это - свинцовое стекло, свойства



позволяют легко отличить его от алмаза.

В 1947 г. на рынке драгоценных камней появился синтетический рутил, произведшей настоящую сенсацию. Однако позднее он, как имитация алмаза, был вытеснен титанатом стронция (середина 50-х годов), который практически бесцветен, имеет более умеренную дисперсию. Рутил же обладает желтым оттенком, его высокая дисперсия создает слишком яркую "игру" цвета. Отличить рутил от алмаза легко отличить визуально. Двупреломление вызывает раздвоение ребер задних граней при наблюдении через площадку; при другой ориентировке камня во время огранки наблюдать раздвоение граней необходимо с помощью лупы, наклонив камень,.

В наши дни производство титаката стронция значительно снизилось, а синтетический рутил выпускается только для научных и технических целей. Однако они могут встречаться на рынке.

Наиболее популярным из синтетических материалов, имитирующих алмаз, в наши дни является кубический оксид циркония. В СССР он был назван фианитом (впервые получен в середине 60-х в институте ФИАН), за рубежом имеет другие названия: джевалит (производится фирмой "Джевахирджан"), "циркон", "цирконий".

Недавно появился новый синтетический заменитель алмаза - муассанит ("*moissanite*"). Его твердость выше, чем у корунда, показатели преломления и дисперсия выше, чем у алмаза. Камень анизотропен, его окраска - серовато-желтая и светло-желтая. Химическая формула  $\text{SiC}$ . Это аналог чрезвычайно редкого на Земле природного вещества, впервые обнаруженного Генри Мойссоном в метеорите. Фирма-производитель камня - Сгее Research (США).

Для имитации алмаза используют природные и синтетические камни: шеелит, сапфир, сфен, демантоид, сфалерит.

Свойства заменителей алмаза (см. таблицу 6) отличаются от его свойств. Прежде всего, все они обладают значительно более низкой твердостью. Только алмаз способен оставлять след

на пластинке корунда. Если камень не закреплен в оправе, многие заменители алмаза можно отличить по более высокой плотности. Но геммолог должен не только ответить на вопрос: является ли данный камень алмазом, но и определить название этого камня. С помощью геммологического оборудования следует определить и другие свойства. Алмаз изотропен, пропускает рентгеновские лучи и имеет сильную флюоресценцию в них (обычно светится голубым светом).

Закрепленные камни нужно внимательно исследовать с помощью лупы, чтобы узнать, имеют ли они идеально плоские грани или острые ребра на стыке граней, так как эти особенности характерны только для алмаза. Особенностью фианита, например, являются слегка "заваленные" ребра. Кроме того, на рундисте обычно видна вертикальная штриховка, обусловленная быстрой обдиркой. Фианит не пропускает рентгеновские лучи.

Для распознавания титаната стронция и ниобата лития хорошим диагностическим признаком служит их низкая твердость. Стальная игла оставляет след на камне; полированная поверхность имеет несколько маслянистый вид. Не пропускают рентгеновские лучи; отсутствует флюоресценция в них и в ультрафиолетовом излучении.

Гадолиний-галлиевый гранат (ГГГ): имеет очень высокую плотность (хороший диагностический признак для незакрепленного камня); изотропен; в ультрафиолетовых лучах инертен или излучает слабый розовый, фиолетовый свет; почти не пропускает рентгеновские лучи.

Иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ), за рубежом продается под названием "даймонэр": изотропен; при погружении в жидкость с показателем преломления 1,81, используемую для рефрактометра, становится практически невидимым; при облучении рентгеновскими или ультрафиолетовыми лучами дает желтую флюоресценцию; почти непрозрачен для рентгеновских лучей.

Рутил (синтетический): всегда имеет желтоватый оттенок, поверхность отличается жирным блеском; не пропускает рентгеновские лучи; в спектре - сильное поглощение, начиная с 425 нм.

Синтетическая шпинель и сапфир: дисперсия намного ниже, чем у алмаза; показатель преломления также гораздо ниже (легко определяются с помощью рефрактометра). Изделие с закрепленными камнями можно погрузить в йодистый метилен: сапфир и шпинель будут иметь очень низкий рельеф и ребра их граней практически исчезают, в отличие от алмаза. Между скрещенными поляроидами синтетические сапфиры будут пропускать весь свет во всех случаях, кроме четырех положений погасания, а шпинель обладает характерным аномальным двупреломлением (муаровым погасанием).

Исследование с помощью лупы 8- или 10-кратного увеличения позволяет увидеть раздвоение ребер задних граней бесцветного циркона, обладающего высоким двупреломлением.

Шеелит обладает низкой твердостью, его высокое двупреломление также вызывает раздвоение задних ребер. Показатели преломления камня выходят за пределы шкалы стандартного рефрактометра.

Сфалерит: низкая твердость придает камню смолистый вид; практически всегда окрашен.

Демантоид: окрашен; дает интенсивную полосу поглощения в фиолетовой области спектра; почти всегда содержит характерные включения типа "лошадиного хвоста".

Сфен отличается высоким двупреломлением и сильным плеохроизмом.

Свинцовые стекла ("пасты") имеют низкую твердость, стеклянный блеск, под микроскопом заметны пузырьки, свиля.

Таблица 6

**Свойства алмаза и основных камней, используемых  
для его имитации**

| Название камня                     | Твердость по шкале Мооса | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Показатель преломления | Дву-преломление | Дисперсия   |
|------------------------------------|--------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------|-------------|
| Алмаз                              | 10                       | 3,47–3,55                    | 2,417–2,419            | нет (изотропен) | 0,044       |
| Кубический оксид циркония (фианит) | 8,5                      | 5,54–5,70                    | 2,14–2,18              | нет             | 0,059–0,062 |
| Титанат стронция (фабулит)         | 5,5–6                    | 5,13                         | 2,41                   | нет             | 0,190       |
| Ниобат лития                       | 5,5                      | 4,64                         | 2,21–2,31              | 0,090           | 0,120–0,130 |
| Гадолиний-галлиевый гранат (ГГГ)   | 6–6,5                    | 7,05                         | 2,02–2,03              | нет             | 0,038       |
| Иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ)    | 8                        | 4,57                         | 1,832                  | нет             | 0,028       |
| Рутил (синт.)                      | 6–6,5                    | 4,20–4,26                    | $n_o=2,9, n_e=2,6$     | 0,287           | 0,330       |
| Синт. Шпинель                      | 8                        | 3,63                         | 1,727                  | нет             | 0,020       |
| Циркон                             | 7,5                      | 4,69                         | 1,926–1,985            | 0,059           | 0,039       |
| Шеелит                             | 5                        | 6,1                          | 1,918–1,934            | 0,016           | 0,026       |
| Сфалерит                           | 3,5                      | 4,09                         | 2,37                   | нет             | 0,156       |
| Демантоид                          | 6,5                      | 3,85                         | 1,89                   | нет             | 0,057       |
| Сапфир (природн. и синт.)          | 9                        | 3,99                         | 1,760–1,768            | 0,008           | 0,018       |
| Муассанит                          | 9,5                      | 3,32                         | > 2,419                | анизотропен     | > 0,044     |
| Стекло ("паста")                   | 5                        | 3,74                         | 1,635                  | нет             | 0,031       |

### 3.3. Имитации из стекла и составные камни

*Студент должен проанализировать сходство и отличие методов диагностики имитаций драгоценных камней из стекла и методов диагностики синтетических камней.*

Стекланные имитации драгоценных камней не всегда легко узнать визуально, так как они очень похожи по цвету. Кроме того, многие цветные камни имеют низкий показатель преломления, из-за чего их блеск - стекланный.

Стекло имеет довольно низкую твердость, и ювелиры издавна определяли его с помощью напильника. Однако напильником можно повредить и некоторые природные камни. Для распознавания стекланных имитаций без риска повредить камень можно использовать следующие свойства.

*Теплопроводность* стекла значительно ниже, чем у большинства кристаллов. Поэтому стекло кажется на ощупь более теплым, чем заведомо известное кристаллическое вещество.

Стекло - достаточно *хрупкий материал* и при разрушении на сколе его поверхности возникает характерный раковистый излом. Сколы с раковистым изломом можно обнаружить при осмотре с помощью лупы.

Стекла обычно *содержат пузырьки*. В отличие от пузырьков, содержащихся в синтетических камнях, выращенных по методу Вернейля, они имеют сферическую форму и не объединены в группы. Встречаются пузырьки эллипсоидной формы. Иногда присутствуют цепочки или пачки пузырьков.

Стекло часто содержит *свилы* - включения в форме прослоек, нитей и т.п., отличающиеся от остальной массы цветом, показателем преломления, образующиеся в результате недостаточного перемешивания компонентов.

Стекло *изотропно*. Поэтому на шкале рефрактометра оно дает одну границу затененной области. Однако между скрещенными поляроидами стекло может давать картину аномального погасания, обусловленную внутренними

напряжениями. Стекло никогда не обнаруживает дихроизма, в то время как большинство окрашенных камней дихроичны.

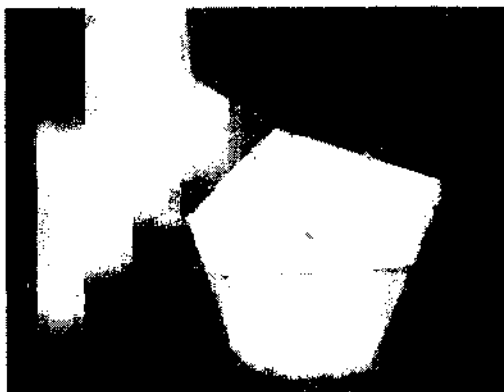
*Показатель преломления и плотность* стекол не соответствует константам имитируемых камней.

*Интерференционная фигура*, которую дают стекла в сходящемся пучке света между скрещенными поляроидами, напоминает букву X с изогнутыми и несколько отстоящими друг от друга левой и правой частями.

Имитации изумруда делают из свинцовых стекол, имеющих показатели преломления от 1,60 до 1,66 и удельный вес от 3,40 до 4,00. Такие стекла и нагретый зеленый турмалин при наблюдении через фильтр Челси выглядят зелеными (в то время как изумруд окрашивается в красный цвет благодаря ионам хрома). Имитации из бериллового стекла, окрашенного хромом, можно отличить по удельному весу (2,42) и показателю преломления (1,52), которые значительно ниже, чем у кристаллического берилла.

Обнаружить, что камень является составным, когда он закреплен в оправе и рундист закрыт, очень трудно. Под микроскопом при наблюдении через коронку видны включения, характерные для природных камней. Выявить дублет можно только при наблюдении сбоку. Удастся увидеть границу между стеклом и камнем благодаря разному показателю отражения света этих веществ (рис. 10).

Для имитации природного изумруда ограненный бледный берилл распиливают по рундисту, а затем соединяют в том же положении, но уже с тонким слоем зеленого клея, придающего камню нужную окраску. Установить этот факт можно лишь вынув камень из оправы.



**Рис. 10. Дублет граната со стеклом.**  
Наблюдается граница соединения и отличие в отражательной способности камней

## ГЛАВА 6, ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛАВНЫХ ИСКУССТВЕННЫХ КАМНЕЙ

**Корунды** ( $Al_2O_3$ ). Год рождения синтетического рубина - 1905. В лаборатории французского химика А.Е. Александра были получены искусственные рубины ювелирного качества методом, предложенным М.А. Вернейлем. С этого времени данный метод стал промышленным. Сырьем для синтеза корунда служит тонкоизмельченный порошок оксида алюминия, получаемый при кальцинации аммоний-алюминиевых квасцов. Для окрашивания кристаллов добавляют оксиды переходных металлов в концентрациях 0,1-2,0%: оксид хрома - для рубина, оксиды железа и титана - для сапфира, оксид никеля - для желтого, а оксид кобальта - для зеленого корунда, оксид ванадия - для псевдоалександрита. Некоторые зарубежные фирмы ("Линде" в США, "Видерс Карбидверк" в ФРГ) с 1947 г. начали промышленно изготавливать "звездчатые" сапфиры и рубины. Эффект астеризма достигается при добавке в исходное сырье небольшого количества оксида титана (около 0,3%). Образовавшиеся кристаллы длительное время отжигают в окислительной среде при температуре от 1100 до 1500°C; при этом происходит пересыщение оксида титана и выделение тонких ориентированных игол рутила, которые обеспечивают известный эффект шестилучевой звезды.

Способ выращивания синтетических корундов по методу М. Вернейля до 1940 г. был распространен только в Европе. Им занимались такие фирмы, как "Содем Дьевайрдиан" в Швеции, "Байковский" и "Рубис синтез" во Франции, "Видерс Карбидверк" в ФРГ. Позже этот метод распространился в США (с 1940 г.), где фирма "Линде" начала промышленный выпуск синтетических корундов.

Методом Чохральского можно изготовить синтетические корунды любой формы - трубчатые, стержневые, ленточные и др. Такие профилированные изделия широко применяются в технике.

Синтезируя рубины по методу флюса или гидротермальным способом, получают камни весьма высокого качества. Фирма "Чатэм" (США) изготавливает ювелирные рубины размером до 60 мм.

В СССР методы выращивания синтетических корундов

были освоены еще в 20-е годы XX в. В Институте кристаллографии им. А.В.Шубникова разработаны и применяются новые методы синтеза корундов, при помощи которых получают кристаллы этого вещества самой различной формы. Здесь созданы установки "Сапфир-1М<sup>и</sup>" и "Сапфир-2М", где синтезируются корунды методом направленной кристаллизации (предложен Х.С. Багдасаровым), т.е. выращиваются кристаллы лейкосапфира в виде пластин больших размеров с заданной кристаллографической ориентацией.

Суть нового метода в том, что молибденовый контейнер, заполненный исходным материалом, помещают в вакуумную печь, и нагревают до температуры более 2000°С. При этом оксид алюминия расплавляется. Контейнер с расплавом медленно перемещают в зоны более низкой температуры. При ее снижении до определенного значения расплав кристаллизуется. Этим способом получают кристаллы массой более 4 кг. Весь процесс автоматизирован, т.е. за соблюдением режимов наблюдают датчики, посылающие информацию на ЭВМ, которая управляет синтезом кристаллов.

Сейчас освоено промышленное производство ювелирных и технических корундов. Прозрачные, тонкие, легкие трубки различного сечения и длины, полые трех-, четырех- и шестигранные призмы, нитеводители, швеллеры и уголки разных размеров из корунда - все они с успехом применяются в лазерной технике, радиоэлектронике, светотехнике, химической промышленности, приборостроении. Там, где другие материалы не выдерживают высоких температур и действий агрессивных сред, годятся изделия из корундов.

Резцы из корунда по сравнению с твердосплавными позволяют обработать без дополнительной заточки в несколько раз большее число деталей. Сапфиры незаменимы и в пищевой промышленности: в виде датчиков для контроля состава сиропов, соков, жидких веществ. Интересный пример: срок работы датчика из сапфира составляет 2-3 года, а из стекла - 3-4 месяца.

По данным советских исследователей, основные физические свойства синтетических корундов весьма близки к природным. Плотность синтетических корундов - 3,992 г/см<sup>3</sup>. Примесь хрома повышает плотность (до 4,013 г/см), а титана, кальция и ряда других элементов - понижает. Показатели преломления:  $n_o = 1,7681$ -



2,7635, у высокохромистого рубина - до 1,7801;  $n = 1,7599-1,7631$ . Двупреломление  $n_o-n_e = 0,0082$ . Иногда в синтетических корундах появляется аномальная двуосность, связанная с остаточными внутренними напряжениями.

В спектрах поглощения синтетических фиолетовых, синих и зеленых сапфиров, в отличие от природных, отсутствуют некоторые полосы поглощения (454,467, 473 нм), что можно обнаружить даже у ограненных камней при довольно несложном исследовании на спектрофотометре СФ-18, оснащенный специальным приспособлением. Отличительный признак синтетических рубинов, полученных гидротермальным синтезом, - наличие в ИК-спектрах серии полос поглощения в интервале  $3000-3600 \text{ см}^{-1}$ , вызванных гидроксильными группами. В ультрафиолетовых лучах синтетические корунды люминесцируют ярко-красным (рубин), оранжево-коричневым (александритоподобный) и другим светом. Синтетические корунды, в том числе рубины и сапфиры, обладают рядом внутренних особенностей: для них характерны газовые включения различного размера и формы, одиночные и образующие скопления в виде пятен, полос, облаков. Такие пузырьки газа кажутся темными в проходящем свете, а в отраженном имеют вид ярких концентрически-зональных колец. Твердые включения в синтетических корундах могут быть представлены "непроплавами" - непрореагировавшими частичками продуктов синтеза, пылью металлов, вводимых в корунд как легирующие присадки. В "звездчатых" синтетических корундах наблюдаются ориентированные включения рутила.

Характерный диагностический признак синтетических корундов - криволинейное распределение окраски, связанное с их получением по методу Вернейля в виде цилиндрических буль. Кривизна полос различной интенсивности окраски может быть разной и в мелких камнях мало заметна. Иногда в синтетических корундах наблюдаются свили - текстуры в форме потоков, обусловленные оптической неоднородностью камня.

Диагностика по внутренним особенностям корундов, синтезированных гидротермальным методом, сложнее в связи с тем, что в них могут отмечаться включения и текстуры, свойственные природным камням. Внимательное изучение включений, формы и

характера заполнения трещин, наличие "загравок" и другие признаки позволяют, однако, решить и этот вопрос.

Определить синтетические корунды, имитирующие алмазы, александриты, изумруды, аквамарины, топазы, нетрудно, так как их основные физические свойства отличаются от свойств имитируемых камней.

*Шпинель* ( $MgAl_2O_4$ ). Этот красивый камень синтезируется методом М.А. Вернейля и для его изготовления используют смесь оксидов алюминия и магния, получаемых соответственно из аммоний-алюминиевых квасцов и сульфата магния. Выращивают шпинель также из раствора в расплаве и другими методами.

Синтетическая шпинель имеет твердость 8, плотность 3,59-3,61 г/см<sup>3</sup>,  $n=1,722-1,727$  (в зависимости от присутствующих хромофоров); показатель преломления природной шпинели немного ниже и составляет 1,715. В ультрафиолетовых лучах она инертна (розовая) или люминесцирует: бесцветная - беловатым (365 нм), голубовато-белым (254 нм); голубая - красным (365 нм), тускло-красным, голубовато-белым, оранжевым (254 нм); желтая - светло-зеленым; зеленая - красным (365 нм), молочно-белым (254 нм) и т. д.

Синтетическая шпинель может быть различной окраски и поэтому имитирует не только природную шпинель, но и алмаз, сапфир, рубин, изумруд, аквамарин, гранаты, турмалин, циркон, топаз, лунный камень и др. Синтетическая шпинель отличается от природной совершенной спайностью по кубу; в поляризованном свете при скрещенных николях у нее наблюдаются аномальное двупреломление, проявляющееся "муаровым" угасанием, а также узоры в виде тонких волосовидных полос, сеток или размытого черного креста.

Под микроскопом также видны отличия природной и синтетической шпинели. Согласно Е. Гюбелину, для природной шпинели характерны включения октаэдрических кристаллов шпинели, доломита, игольчатого сфена, альбита, апатита. Синтетический аналог, выращенный по методу Вернейля, как правило, не содержит включений. Изредка наблюдаются овально вытянутые мелкие газовые пузырьки, криволинейная зональность окраски. Последняя для нее менее характерна, чем для вернейлевских корундов.

*Изумруд* ( $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ) Впервые синтетический изумруд получен в 1848 г. во Франции, однако коммерческого значения не имел. В 50-е годы на мировом рынке продавался изумруд, полученный из раствора в расплаве. В 60-е годы появились изумруды, выращенные французской фирмой П.Жильсона. Американская фирма "Линде" в 1965 г. выпустила синтетический изумруд под названием "квинтесса", в таком огромном количестве (200 тыс. карат в год), что возникла острая проблема его сбыта. Новое оживление торговли связано с появлением гидротермального синтетического изумруда под названием "регентский", производимого американскими фирмами "Вакуум веючаро инк." и "Помптон лейко". Ныне синтетические изумруды производятся в России, США, Франции, Швейцарии, ФРГ, Японии и других странах. Известны синтетические изумруды "Эмерита" или "Симеральд", изготавливаемые в Австрии. Они представляют собой бледно-зеленые бериллы с изумрудным покрытием толщиной 0,3 мм. Такие изумруды характеризуются третиноподобными линиями в поверхностном слое, который при погружении в жидкость выглядит как тонкий интенсивно-зеленый ободок.

Фирмы "Чатэм" (США) и "Жильсон" (Франция) выпускают синтетические изумруды "Эмеральз", выращенные из раствора в расплаве с флюсом на затравке из пластин берилла. В качестве флюса применяют оксиды лития и вольфрама или оксиды лития и молибдена. Процесс синтеза протекает очень медленно - в течение месяца наращивается слой толщиной в миллиметр.

В последнее время получил развитие гидротермальный метод синтеза изумрудов, при котором рост кристалла изумруда осуществляется также на затравку из природного берилла при температуре 500-600°C, давлении 70-140 МПа с заполнением автоклава расплавом на 2/3 объема. Скорость роста кристаллов - 0,8 мм/сут. Этот метод применяет фирма "Линде" (США). Точная технология и условия синтеза изумрудов не публикуются.

Интересен метод синтеза изумруда, разработанный японскими исследователями Хиронаса и Сэйдзо. Установка представляет собой платиновый тигель с горизонтальной платиновой отбойной перегородкой. Нижняя часть тигля разделена цилиндрической платиновой стенкой. Смесь из двух любых компонентов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}_2$ ) помещают в кольцевое пространство, а третий - по центру. В верхней

части отбойной перегородки располагают затравочные кристаллы. Затем в реактор вводят растворитель из молибдата лития или оксида ванадия и всю систему равномерно нагревают до температуры, превышающей точку плавления каждого из компонентов смеси. Когда температура каждого из изолированных компонентов смеси становится выше точки плавления растворителя, начинается плавление. В результате диффузии компоненты поднимаются к затравочным кристаллам, проходят через отбойную перегородку и смешиваются в верхней части. Процесс роста изумрудов на затравках начался.

Расплав выдерживают при постоянной температуре определенное время, медленно охлаждают, массу извлекают из тигля и растворяют в воде (в качестве растворителя добавляют молибдат лития) или в соляной кислоте (растворителем служит оксид ванадия). В результате получают прозрачные бесцветные кристаллы, по физическим и химическим свойствам не отличающиеся от природного изумруда. Красивый зеленый цвет достигают добавлением в раствор небольшого количества оксида хрома.

Японская фирма "Киоте КераМик и К<sup>о</sup>" ежегодно изготавливает этим методом около 300 карат синтетических изумрудов. Успешно выращивают изумруды и в России.

Свойства синтетических изумрудов весьма близки к природным камням. У выращенного из раствора в расплаве изумруда такие показатели преломления:  $n_o=1,556-1,567$ ;  $n_e=1,556-1,561$ ;  $n_o-n_e=0,003-0,004$ . Плотность -  $2,64-2,65$  г/см<sup>3</sup>. Для него характерны красный цвет под фильтром Челси и в ультрафиолетовых лучах, наличие включений флюса и типичных вуалеобразных трещин, поглощение в видимой области с максимумами при 420-425 и 450-455 нм, отсутствие в инфракрасных спектрах полос поглощения воды.

У гидротермального изумруда показатели преломления:  $n_e=1,571-1,578$ ;  $n_o=1,566-1,572$ ;  $n_o-n_e=0,005-0,007$ . Плотность -  $2,67-2,69$  г/см<sup>3</sup>. Окраска и физические свойства таких камней еще ближе к природным. Только мелкие черные и бурые непрозрачные включения, характерное блочное строение, поглощение в области 430, 450 нм и интенсивное поглощение в красной области позволяют отличить эти изумруды от природных.

Искусственно выращиваются и другие разновидности

Берилла, окрашенные в голубой, розовый и иные цвета.

*Кварц* (SiCh). В настоящее время его выращивают гидротермальным способом в стальных автоклавах. Растворителем сырья природного кварца служат растворы гидроксидов и карбонатов щелочных металлов - натрия или калия с концентрацией от 3 до 15%. Синтез проводят при давлении 50-150 МПа и температуре 250-450°C. Для затравки используют пластины или стержни природного кварца, которые ориентируют параллельно кристаллографическим плоскостям {0001} и {1120}. Скорость роста кристаллов - до 0,5 мм/сут. Установлено, что если в калиевые расплавы исходного раствора с низкой концентрацией калия добавить железо, то образуются бурые кристаллы, а при более высокой концентрации - зеленые.

Синтез кварца в системе " $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}-\text{CO}_2$ " с добавкой окислителей и давлении 150 МПа изменяет зеленую и бурую окраску на золотисто-желтую - цитриновую. Появление такой окраски зависит от концентрации в растворе ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Дальнейшее увеличение концентрации железа приводит к тому, что кристаллы становятся оранжево-красными. Синюю окраску кристаллов получают, вводя в систему " $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2$ " кобальт. Густота окраски зависит от содержания последнего: в голубых кристаллах его до 0,001%, а в ярко-синих - до 0,02%.

Аметистовая окраска достигается выращиванием кристаллов в калиевой системе при температуре 320-420°C и давлении 100-140 МПа. Если в систему " $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}-\text{CO}_2$ " добавить избыточное количество трехвалентного железа и снизить содержание примеси алюминия, кристалл становится дымчатым. После ионизирующего облучения кристаллы приобретают прочную аметистовую окраску. Введенный в систему алюминий частично замещает кремний, в результате чего после воздействия ионизирующего облучения окраска кристалла кварца делается дымчатой - типичной для раухтопаза. Увеличив концентрацию алюминия, можно получить черную окраску, подобную цвету мориона.

Цветной синтетический кварц широко применяется в ювелирной промышленности, а бесцветные его разновидности - в технике: радиоэлектронике, оптике, химической промышленности. В СССР было налажено промышленное производство синтетического кварца. По свойствам синтетический кварц идентичен природному.

**Рутил** ( $\text{TiO}_2$ ). В результате проведенных исследований в 1948 г. фирмы "Линде" и "Националь Лед и К" (США) разработали способ выращивания синтетического рутила по методу М. А. Вернейля. Получают кристаллы черного цвета, но после отжига в струе кислорода при низкой температуре - уже почти бесцветные или с желтоватым оттенком. Синтетический рутил используется в ювелирных изделиях как имитация алмаза.

**Титанит стронция (фабулит)** ( $\text{SrTiO}_3$ ). Долгие годы использовался как лучшая имитация бриллианта (до появления фианита). Фабулит совершенно бесцветен, оптически изотропен, его показатель преломления (2,41) аналогичен алмазу. Дисперсия у фабулита - 0,10-0,20, т.е. выше, чем у алмаза, что обеспечивает красивую игру при изменении углов падения лучей света или освещения. Твердость - 5,5-6,0, поэтому камень целесообразно использовать для изготовления серег или кулонов, а не колец.

Титанит стронция синтезируют по методу М. А. Вернейля. После выращивания кристаллы обязательно отжигают в струе кислорода при низкой температуре. За рубежом промышленный выпуск фабулита осуществляет фирма "Националь Лед и К" (США).

**Иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ)** ( $\text{Y}_3\text{Al}_2[\text{AlO}_4]_3$ ), **гадолиний-галлиевый гранат (ГГГ)** ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_2[\text{GaO}_4]_3$ )- ИАГ, ГГГ и другие искусственные редкоземельные гранаты представляют собой соединения со структурой граната. Они стали выпускаться в начале 60-х годов XX в., а с 1969 г. используются в ювелирных целях. Эти камни выращивают методами горизонтально направленной кристаллизации.

Бесцветный ПТ широко применяется как имитация бриллиантов. Он имеет высокие, близкие к алмазу, показатели преломления ( $n=2,02-2,03$ ) и дисперсию (0,038.). Твердость ГГГ - 6-6,5. Плотность - 7,05 г/см<sup>3</sup>. В ультрафиолетовых лучах инертен либо светится слабым розовым или фиолетовым цветом.

ИАГ содержит различные редкие земли, вследствие чего может приобретать разнообразные окраски: зеленую, желтую, сиреневую, розовую и т. д. Твердость его 8,5. Плотность 4,57-6,69 г/см<sup>3</sup>. Показатель преломления  $n=1,832-1,873$ . Дисперсия - 0,028. В ультрафиолетовых лучах инертен или люминесцирует белым, розовым,

желтым цветом.

**Ниобат лития** ( $\text{LiNbO}_3$ ). Выращивается по методу Чохральского. Бесцветен, при добавках в расплав оксидов металлов переходной группы можно получить кристаллы различной окраски: при введении оксида хрома - зеленую, оксида железа - красную, оксида кобальта - голубую или синюю. Это относительно мягкий синтетический камень (твердость около 5,5). Интересен он, прежде всего, оптическими свойствами. Показатель преломления - 2,21-2,31. Дисперсия высокая - 0,120-0,130, что обеспечивает красивую игру камня. Плотность 4,64 г/см<sup>3</sup>. Используется как имитация бриллианта.

**Фианит** ( $\text{Zr, HfO}_2$ ). В 1970-1972 гг. Физический институт им. П. Н. Лебедева АН СССР (ФИАН) разработал способ изготовления нового синтетического материала на основе кубической модификации оксида циркония и гафния - фианита. Он обладает хорошей огнеупорностью и химической стойкостью, высокой степенью прозрачности. Температура плавления - 2600-2750°C, твердость - 8, плотность 5,5-5,9 г/см<sup>3</sup>, показатель преломления почти как у алмаза - 2,15-2,18. Дисперсия - 0,059-0,065. По химическому составу фианит представляет собой оксид циркония, стабилизированный добавками редкоземельных элементов - иттрия, эрбия, церия, неодима или кобальта, ванадия, хрома и железа. Кристаллы фианитов образуются из расплавленной массы элементов, входящих в его состав.

Процесс кристаллизации происходит на специальных затравках при охлаждении расплава. Скорость роста кристаллов - 8-10 мм/ч. Можно получить кристаллы фианита массой до 250 г. Окраска и плотность определяются химическим составом. Небольшие количества примесей перечисленных элементов придают фианитам разнообразный цвет и оттенки: красный, розовый, фиолетовый, голубой, желтый, белый и др. (кроме изумрудного). По цветовой гамме фианит может соперничать с аметистом, гранатом и цирконом.

Высокий показатель преломления фианитов, близкий к показателю алмаза, и большая дисперсия создают особую игру света при различном освещении. Эти свойства в сочетании с разнообразной окраской позволяют имитировать природные драгоценные камни, а также создавать новые, оригинальные по окраске. В ультрафиолетовых лучах фианит в зависимости от примесей может люминесцировать

голубым, желтым, фиолетовым и другим цветом.

В промышленном количестве фианит начали выпускать в СССР с 1972 г. Он сразу завоевал всеобщее признание и в ювелирной промышленности, и в технике: высококачественные линзы для оптических приборов и очков (благодаря высокому показателю преломления почти плоские линзы обеспечивают высокую степень увеличения), а также оптические устройства для квантовых генераторов.

Перспективен этот материал и для химической промышленности, ведь фианит химически стоек в агрессивных средах, тугоплавок, не окисляется и не испаряется при температурах более 2500°C. Он служит изолятором, но при нагревании более 300°C становится проводником.

Обрабатывать фианит можно только в определенных направлениях кристалла. Он довольно сложен в обработке, легко растрескивается и крошится. Выход сырья при огранке обычно не превышает 15%. При огранке высота нижней части камня должна быть более глубокой, что улучшает его "игру", а "площадка" - более плоской. Грани фианитов слегка закруглены, в чем - дополнительное отличие этих камней от бриллиантов.

Подобный фианиту материал для имитации драгоценных камней выпускают не только в России. В США фирма "Серез Корпорейшен" синтезирует материал "даймонеск", по своим свойствам очень похожий на фианит, в Швейцарии фирма "Гранд Джевахирджан С А" производит "джевалит", а в Австрии фирма "Д.Сваровски энд К" выпускает по советской лицензии "цирконий". Цены на эти материалы - 10 долл/кар.

*Алмаз (С).* "Блестящее будущее рисуется нам для алмаза, когда человек сумеет овладеть тайной искусственного его получения. Алмаз до сих пор упорно хранит эту тайну, и то немного, чего добилась наука, еще далеко от разрешения проблемы в целом..." - так писал А. Е. Ферсман. В 1938 г. советский физик О. И. Лейпунский провел теоретический анализ условий образования алмаза из графита и определил области стабильного существования алмаза. Он изучил диаграмму состояния алмаз - графит, что явилось основой для научного решения проблемы создания синтетических алмазов.

В феврале 1953 г. группе физиков шведской энергетической компании ASEA при проведении одного из опытов по синтезу алмаза из фафита удалось получить первые в мире искусственные алмазы. Давление составляло 80-10<sup>8</sup> МПа, температура - 2500°C, выдержка во



времени две мииуты. В декабре 1954 г. ученые фирмы "Дженерал Электрик К<sup>0</sup>" создали искусственные алмазы размером около 0,8 мм. Впоследствии они же разработали камеру типа "белт", после чего синтез алмазов был организован в Бельгии, Великобритании, Японии и др.

В СССР способ получения синтетических алмазов разработан коллективом института физики высоких давлений АН СССР под руководством акад. Л.Ф.Верещагина (1960 г.). В Институте сверхтвердых материалов АН УССР была отработана промышленная технология синтеза алмазов (1961 г.). Процесс осуществлялся при температуре 1800-2500°С и давлении более 50-10<sup>2</sup> МПа в присутствии катализаторов - хрома, никеля, железа, марганца, платины, кобальта или других металлов. Впоследствии установлено, что алмазы образуются при кристаллизации углерода из его раствора в расплаве металла-катализатора.

Синтез алмаза проводится в камере типа "чечевица" объемом несколько кубических сантиметров. Нагревание осуществляется индукционным методом или прямым пропусканием электрического тока. При сближении пуансонов реакционная смесь графита с никелем (а также со слоистым пирофиллитом) сжимается, и давление в камере превышает 50-10<sup>2</sup> МПа. В итоге происходит перекристаллизация гексагональной кристаллической решетки графита в кубическую структуру алмаза. Размер кристаллов алмаза зависит от времени синтеза: если реакция длится 3 мин то образуются кристаллы массой около 10 мг, а если 30 мин - 70 мг. Особенно прочные кристаллы - до 0,5-0,8 мм; физико-механические свойства более крупных кристаллов хуже. Кроме описанного, разработаны другие способы выращивания алмазов.

В 1963 г. В. Ж. Эверсол (США) запатентован способ выращивания алмазов из перенасыщенной углеродом газовой фазы (метана, ацетилен или других углеводородов) при давлении ниже 10 МПа. Образующаяся избыточная поверхностная энергия на границе графит-воздух способствует формированию зародышей алмазов. Подобный метод был разработан в СССР Б.В. Дерягиным и Д. В. Федосеевым. При давлении ниже атмосферного им удалось выявить на затравках из алмаза нитевидные кристаллы синтетического алмаза из газовой фазы. Скорость роста кристаллов очень низкая - около 0,1 мкм/ч. В 1961 г. фирмой "Эллайд Хемикал и Дю Пон" (1961) предложен взрывной

метод получения синтетических алмазов. При направленном взрыве мгновенно повышаются давление (до 200-10 Мпа) и температура (до 2000°С), после чего в графите образуются мелкие (до 10-30 мкм) синтетические алмазы. В Институте сверхтвердых материалов (Украина) была отработана подобная технология получения искусственных алмазов, под названием АВ.

Фирмой "Дженерал Электрик К" (США) в 1970 г. разработан метод получения крупных синтетических кристаллов алмазов ювелирного качества на затравках в виде пластин, однако стоимость их выращивания гораздо выше, чем добыча природных.

Ежегодное производство синтетических алмазов составляет ныне более 200 млн. карат. Главные центры - США ("Дженерал Электрик К"), ЮАР ("Де Бирс"), Англия, Япония.

Промышленность СССР выпускала синтетические алмазы следующих видов: АСО - алмазы обычной прочности, АСП - алмазы повышенной прочности, АСВ - алмазы высокой прочности, АСК и АСС - алмазы монокристаллические.

Размер алмазов первых трех видов - 0,04—0,63 мм. Кроме того, две марки микропорошков - АСМ и АСН имели зерна 1-60 мкм. Размер зерен монокристаллических синтетических алмазов АСК и АСС - до миллиметра.

Эксплуатационные свойства шлифовальных порошков из синтетических алмазов зависят от формы зерен, характера их поверхности и механической прочности. Наиболее развитая поверхность характерна для АСО, а наименее - для АСС.

По возрастающей прочности алмазы разместили в следующем порядке: АСО, АСП, АСВ, АСК, АСС. Механическая прочность АСС приближается к прочности природных алмазов.

Синтетические алмазы широко применяются для производства алмазно-абразивного инструмента, брусков, шлифовальных и отрезных кругов, паст для шлифования, стеклорезов, резцов, буровых коронок, долот и т. д. Более 80% потребности в технических алмазах и юкруется сейчас за счет синтетических.

Кроме перечисленных марок синтетических алмазов, в Украине выпускают поликристаллические алмазы типа карбонадо, балласы, СВС, используемые в технике, а также ряд синтетических сверх-

твердых материалов, по физическим свойствам приближающихся к природным алмазам - эльбор (или кубонит), гексанит и др.

Десятки лабораторий различных стран продолжают поиски более рациональной и эффективной методики выращивания алмазов для технических нужд и ювелирных целей. Нерешенных проблем в этой области еще немало.

*Александрит* ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ) Впервые был синтезирован в США (1972 г.). Сейчас выращивается в ряде стран методами: Чохральского, из раствора в расплаве, гидротермальным. Свойства синтетического александрита и природного аналогичны. Первый от второго отличается присутствием характерных включений, ростовых полос, дактилоскопических текстур (включений, образующих узор, подобный отпечаткам пальцев).

*Бирюза* ( $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_{8*}4\text{H}_2\text{O}$ ). В настоящее время производят синтетическую бирюзу - аналог природной. Первые сообщения о получении синтетической бирюзы, полного аналога природной, принадлежат М. Гофману (1927 г.), однако есть сомнения относительно идентичности структуры. Бирюза М. Гофмана получена смешиванием и последующим прессованием при нагреве  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$  и  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  с  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Na}_2(\text{HPO}_4)$  или углекислой основы меди и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Спустя 45 лет Пьер Жильсон синтезировал бирюзу (1972 г.), являющуюся полным аналогом природной. Признаки отличия: пониженная плотность ( $2,7 \text{ г/см}^3$ ); характерная структура поверхности, наблюдаемая под микроскопом, обусловленная наличием угловатых голубых частиц, распределенных в беловатой основной массе (в природной иногда можно заметить темно-синие диски на более светлом фоне). Капля разбавленной соляной кислоты природной бирюзой впитывается, а с синтетической - скатывается.

Спектры отражения синтетической бирюзы в интервале  $450\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$  отличаются от спектров природной, для нее характерны максимумы поглощения  $1115, 1050, 1000$  и  $570 \text{ см}^{-1}$  с более сглаженными широкими пиками. Необработанная бирюза П. Жильсона стоит примерно в 5 раз ниже высококачественной природной: в зависимости от качества бирюза умеренно-синего ("Клеопатра") и интенсивно-синего ("Фарах") цвета оценивается от 135 до 750 дол/кг.

**Опал** ( $\text{SiO}_2$ ). Долгое время не удавалось синтезировать опалы. И только в 1964 г. Слоукум впервые получил хрупкий и пористый материал с оптическим эффектом, характерным для благородного опала. Плотность его -  $2,5 \text{ г/см}^3$ , показатель преломления -  $1,52-1,53$ , твердость -  $5,5-6,5$ . Он легко разрезался и полировался. Синтетические опалы на кремнеземной связке (самые близкие к природным) впервые получены в 1972 г. П. Жильсоном по методу, предложенному А. Гаскиным, П. Даррахом и Дж. Пердиксом. Они почти неотличимы от природных. Цвет опалов Жильсона молочный и черный. Опалесценция и ее рисунок также близки к природным. Плотность -  $2,03 \text{ г/см}^3$ , показатель преломления -  $1,44$ , твердость -  $4,5$  (несколько ниже, чем у природного опала).

Диагностические признаки синтетического опала:

- равномерно зернистая мозаичная структура, наблюдаемая в горизонтальной плоскости, и столбчатая, волокнистая - в вертикальном разрезе;
- зональное строение цветowych участков, а также большая прозрачность, полосчатость;
- слагающие его блоки создают эффект "шкурy ящерицы", видимый в отраженном свете;
- синтетические опалы легко прилипают к языку.

В 1998 г. в Киото корпорацией "Киосера" был представлен новый продукт - "синтетический огненный опал". Он отличается желто-зеленой игрой света, а не оранжево-телесной (как у мексиканского опала). Плотность камня меньше, чем у природного опала, он обладает флюоресценцией в желто-оранжевых тонах под воздействием длинноволнового ультрафиолетового излучения. При увеличении на глубине 1 мм проявляются мелкие трещинки, перпендикулярные к поверхности камня. В нем установлено присутствие полимеров. Структура камня имеет описанные особенности.

Синтетические опалы отличаются от природных упаковкой частиц, которую можно установить при электронно-микроскопических исследованиях.

**Малахит** ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ). Прекрасного зеленого цвета, с тонко-слоистым рисунком. Изделия из него таковы, что наравне соперничают с изготовленными из природного малахита.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В этом учебном пособии описаны искусственные заменители драгоценных камней, созданные к настоящему времени. Работы по синтезу кристаллов, созданию искусственных материалов продолжаются и, возможно, уже завтра появятся новые ювелирные материалы и новые технологии выращивания известных камней. Актуальным для Украины направлением исследований является синтез алмаза - сырья, месторождения которого у нас отсутствуют. Качество синтезируемого в наши дни алмаза позволяет использовать его только в технических, но не в ювелирных целях.

Синтетические камни несут на себе, подобно минералам, отпечаток среды, в которой они образовались. Особенности внешней формы синтетических кристаллов, их внутреннее строение и состав включений в них зависят от методов, которыми они были выращены. Создатели искусственных камней применяют различные, довольно сложные технологии для достижения тех прекрасных результатов, которыми можно любоваться в ювелирных изделиях. Геммологи же должны знать принципы синтеза кристаллов, чтобы находить методы диагностики искусственных камней.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Андерсон Б. Определение драгоценных камней. - М.: Мир камня.-1996.-^156 с.
2. Балицкий В.С., Лисицына Е.Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. - М: Недра.-1981.— 158 с.
3. Банк Г. В мире самоцветов. - М.: Мир.- 1978.-300 с.
4. Выращивание кристаллов из растворов / Т.Г. Петров, Е.Б. Трейвус, Ю.О. Пунин, А.П. Касаткин -Л.: Недра.- 1983.-200 с.
5. Дронова Н. Ювелирные изделия./Справочник-энциклопедия: Классификация. Описание. Оценка.// Приложение к журналу "Ювелир".-М.:Издательский дом "Ювелир".-1996.-352 с.
6. Элуэлл Д. Искусственные драгоценные камни.-М.: Мир.- 1986.-160 с.