

А.А. Вишнеvский, В.М. Хоменко, А.А. Косоруков, В.В. Рипенко, Т.Г. Калиниченко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семененко НАН Украины
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: vyshnevskyy@i.ua

СТЕКЛОКЕРАМИКА КАК ИМИТАЦИИ ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ.

I. ГЕММОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, СОСТАВ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В последние годы одной из областей применения высокотехнологичной стеклокерамики стала ювелирная промышленность. В статье изложены результаты комплексного минералогического исследования шести разноокрашенных образцов искусственных материалов производства *FORMICA GROUP* и *RUSGEMS* (Россия), используемых в качестве имитаций драгоценных камней. Установлено, что основой их вещественного состава служит $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ базис, играющий роль аморфной матрицы, в которой присутствуют наночастицы синтетических и/или искусственных (не имеющих природных аналогов) кристаллических фаз. Такое строение позволяет отнести их к стеклокристаллическим материалам. По своим базовым геммологическим характеристикам ($N = 1,61\text{—}1,72$, $\rho = 2,91\text{—}3,98$, дисперсия света $\sim 0,015$) исследованные образцы близки ко многим природным драгоценным минералам (изумруд, турмалину, аметисту, хризолиту и др.), однако имеют совершенно иной химический состав. Он представлен тремя типами многокомпонентных систем: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{MgO} \pm \text{REE}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 \pm \text{ZrO}_2 \pm \text{REE}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \pm \text{ZrO}_2 \pm \text{REE}_2\text{O}_3$, где REE — Ce^{3+} и редкоземельные ионы-хромофоры Nd^{3+} , Pr^{3+} и Er^{3+} . Методом оптической спектроскопии установлено, что разнообразие цветовой гаммы стеклокерамики достигается вводом в ее состав различных комбинаций ионов REE, а также примеси Cu^{2+} . В отличие от традиционных самоцветов, характерной чертой оптических спектров ювелирной стеклокерамики являются узкие структурированные полосы поглощения $f\bar{f}$ -переходов в ионах лантаноидов. Для имитации красных и фиолетовых камней используются добавки Nd^{3+} и Er^{3+} в разных пропорциях, а для воспроизведения окраски желто-зеленых, зеленых и синих самоцветов — Pr^{3+} и Cu^{2+} . За счет вариации соотношений ионов-хромофоров изученные стеклокристаллические материалы хорошо воспроизводят цвет природных минералов, при этом кардинально отличаясь от последних по природе своей окраски. Таким образом, спектроскопические параметры, наряду с оптически изотропным характером, при $N = 1,61\text{—}1,72$, — это основные отличительные признаки данного класса имитаций драгоценных камней.

Ключевые слова: стеклокерамика, имитации драгоценных камней, геммологическая характеристика, химический и фазовый состав, физические свойства.

Введение. Имитации драгоценных камней* известны уже несколько тысячелетий. Они изготавливались и использовались вместо самоцветов в древнем Египте, античном Средиземноморье и средневековой Европе. Главным образом это были зеленые, красные и синие стекла, копировавшие соответственно изумруд, рубин и сапфир. Для имитации непрозрачных камней, в частности бирюзы, лазурита, сердолика, применялся материал, похожий на современный фаянс. В середине XVIII в. Георгом Страссом был создан особый сорт стекла с высоким содержанием свинца, отличавшийся повышенными твердостью и светопреломлением. Камни, которые гранили из него, получили немалую популярность и по имени изобретателя этого стекла впоследствии стали называться стразами.

* Искусственные материалы (стекло, фаянс, пластик и др.) внешне похожие на тот или иной драгоценный камень, но отличающиеся от него по химическому составу, структуре и физическим свойствам — *Прим. авт.*

Вторая половина XX ст. ознаменовалась появлением множества новых имитаций драгоценных камней, главным образом алмаза. В течение нескольких десятилетий были синтезированы и приобрели коммерческое значение титанат стронция (торговое название фабулит), кубическая окись циркония (фианит, джевалит и др.), иттрий-алюминиевый (ИАГ) и галлий-гадолиниевый (ГГГ) гранаты и некоторые другие искусственные (не имеющие природных аналогов) соединения. Наряду с бесцветными стали производить окрашенные разновидности этих материалов, имитирующие разные самоцветы. Однако, рассматривать их в качестве удачных заменителей природных цветных драгоценных камней едва ли можно из-за сильного блеска и дисперсии. По этой причине ювелиры вновь обратились к стеклам. На рынке появилось множество их разновидностей. В том числе, ставший весьма популярным "альпинит" (*alpinite*) от всемирно известной компании *Swarovski*.

Из созданных в последнее время имитаций самоцветов наиболее удачной, судя по всему, следует считать группу искусственных стеклокристаллических материалов, именуемых еще ситаллами или стеклокерамикой, близких по оптическим характеристикам (прозрачности, окраске, показателю преломления, величине дисперсии) ко многим природным цветным минералам. Собственно стеклокерамика известна уже более полувека и широко используется в разных производствах. Сегодня она нашла свое применение в ювелирной сфере и стремительно завоевывает данный рынок. Об этом красноречиво говорит тот факт, что за неполные десять лет, прошедшие с момента появления первых промышленных образцов, общий объем выработки ювелирных ситаллов достиг нескольких десятков тонн в месяц. Их цветовой ряд насчитывает около двухсот разновидностей. На данный момент, насколько нам известно, основными производителями этой продукции являются российские компании *FORMICA GROUP* и *RUSGEMS*. Первая зарегистрировала ее под торговым названием *NANO GEM & NANOCRYSTAL*[®], вторая — *NANOSITAL*[®].

Несмотря на интенсивное производство и использование нового ювелирного материала, о нем как о веществе известно совсем немного. Первое инструментальное исследование продукции *FORMICA GROUP* показало, что это аморфный Mg—Ti—Zn—Zr—Al—Si материал, содержащий наноразмерные кристаллы ганшпинели и по свойствам соответствующий стеклокерамике [9]. Сам же производитель идентифицирует ее как новую разновидность прозрачной стеклокерамики SiO₂—Al₂O₃—MgO—Li₂O состава, содержащей нанокристаллы шпинели, сапфирина, граната, кордиерита, кварца и других минералов, равномерно распределенных в аморфной матрице [7]. Также из указанных публикаций известно, что рассматриваемый материал имеет твердость 7—7,5 по шкале Мооса, показатели преломления 1,61—1,64, плотность 3,0—3,3 г/см³ и температуру плавления 1600—1750 °С. Сведений о наноситаллах *RUSGEMS* еще меньше. По определению производителя [4, с. 48]:

"НАНОСИТАЛ® — это оптически прозрачный поликристаллический материал. Входит в группу стеклокерамических материалов. Имеет многокомпонентный высокотемпературный состав на базе двух основных оксидов: SiO_2 и Al_2O_3 . Другие составляющие подбираются таким образом, чтобы максимально приблизиться к требуемым оптическим характеристикам, а также плотности и твердости натуральных ювелирных камней". В цитируемой статье также приведены некоторые константы ситаллов: твердость по шкале Мооса 7, показатель преломления 1,65—1,70, дисперсия света 0,015, плотность 3,5—4,0 г/см³. Температура плавления составляет 1700 °С.

Как видим, приводимые данные о химическом и фазовом составе рассматриваемого ювелирного материала недостаточно конкретизированы, а его физические характеристики фактически не изучены. Это, в свою очередь, затрудняет идентификацию ювелирных ситаллов и не позволяет установить их основные отличия от природных минералов и других имитаций. Таким образом, заполнение перечисленных пробелов в знаниях о популярных стеклокерамических имитациях драгоценных камней имеет важное научное и прикладное значение. Именно это являлось **целью** проведенного нами исследования ювелирных ситаллов комплексом методов современной минералогии.

Материал и методы исследования. Комплексное сравнительное исследование состава и физических свойств нового типа материалов, имитирующих природные самоцветы, было проведено на образцах, окрашенных в сине-зеленые, желто-зеленый, пурпурно-красный и фиолетовый цвета различной интенсивности. Для этого были выбраны пять наноситаллов от *RUSGEMS* (22, 48, 124, 172, A-2458), имитирующих окраску классических драгоценных камней — изумруда, турмалина, сапфира, аметиста, хризолита и некоторых других. Материал для исследований был приобретен в виде необработанных блоков размером в несколько сантиметров непосредственно у производителя на *Diamond, Gem & Pearl Show* в Гонконге, что гарантирует его аутентичность. Помимо указанных образцов, был изучен предоставленный частным лицом материал голубовато-зеленого цвета в виде ограненной вставки (овал 14 × 10 мм, далее обозначается индексом XX), предположительно изготовленный из сырья компании *FORMICA GROUP*.

Основной объем аналитических исследований выполнен в Институте геохимии, минералогии и рудообразования (ИГМР) им. Н.П. Семеново НАН Украины.

Для проведения оптико-спектростроических измерений, определения коэффициента термического расширения, микротвердости и исследований методами микрозондового и рентгенофлуоресцентного анализа из всех образцов были изготовлены плоскопараллельные полированные пластинки толщиной 1,0—1,5 мм.

При определении *геммологических характеристик* был использован набор стандартного геммологического оборудования: полярископ, дихроскоп, призмный рефрактометр РГ-1, ювелирные весы с приставкой для гидростатического взвешивания, ультрафиолетовая лампа с коротко- и длинноволновым излучением, набор эталонов цвета *GIA GemSet*.

Химический состав образцов и их гомогенность исследованы методом рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе *JSM-6700F*, оснащенный энергодисперсионной системой (ЭДС) для микроанализа *JED-2300 (JEOL)*. Измерения выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда $7,5 \cdot 10^{-10}$ А, диаметре зонда 1—2 мкм. Время набора спектра характеристического рентгеновского излучения составляло 60 с. В качестве стандартов при анализе использованы чистые металлы для Si, Al, Fe, Ni, Cu, Zr, Y, Er; синтетические MgO, CaF₂, LaB₆, CeB₆, PrB₆, NdB₆ — для Mg, Ca, La, Ce, Pr и Nd, соответственно. Внесение поправок в результаты измерений и расчет концентраций элементов осуществлены методом *ZAF*-коррекции. Параллельно часть образцов была проанализирована на рентгеноспектральном микроанализаторе *JXA-8500F (JEOL)* в Техническом Университете (ТУ) Берлина с использованием волновых спектрометров.

Для контроля и с целью проверки материала на наличие в нем микропримесей было выполнено определение его химического состава методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе *ARL Optim'X WDXRF spectrometer (Thermo Scientific)*. Условия съемки: Rh анод мощностью 50 Вт, время измерения 20 с пик, 20 с фон по каждому элементу.

Определение содержания Li₂O в исследуемых образцах осуществлено методом пламенной фотометрии и *ICP*.

Фазовый состав образцов изучен методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М с двумя щелями Соллера с использованием фильтрованного CoK_α-излучения. Съемка дифрактограмм осуществлялась в интервале углов двойного отражения 2—70° 2θ в пошаговом режиме через 0,05° 2θ при счете в каждой точке в течение 3 с. Точность определения межплоскостных расстояний была не менее 0,01 Å. Определение положения дифракционных максимумов проводилось с помощью графической программы *ORIGIN 7.5*.

Определение *линейных коэффициентов термического расширения* (КТР) проведено в температурном диапазоне от 50 до 450 °С с помощью термокамеры конструкции В. Калюжного [2]. Точность измерения температуры ± 1 °С. Исследование выполнено под микроскопом. В качестве препаратов использованы полированные с обеих сторон пластинки. На исследуемый образец наносили две метки, расстояние между ними измеряли с помощью шкалы, нанесенной на внутреннюю часть окуляра микроскопа. Затем образцы нагревали до определенной температуры со скоростью 10 °С/мин и по смещению меток относительно шкалы определяли термическое расширение. Значения КТР определялись по формуле

$$\alpha_L = \Delta L/L \cdot \Delta T, K^{-1},$$

где L — расстояние между метками, T — температура. Для каждого образца значения КТР рассчитаны как среднее по трем измерениям.

Микротвердость измерена методом Виккерса в Институте проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины на приборе ММТ-3 (*Buehler, USA*). Для каждого образца проведено 14—16 измерений, данные по которым усреднены.

Природа окраски ювелирной стеклокерамики исследована методом оптической спектроскопии. Спектры поглощения образцов были получены в диапазоне 340—2000 нм (~ 29000 — 5000 см^{-1}) на однолучевом микроспектрофотометре, сконструированном на базе оптического монохроматора с тремя сменными дифракционными решетками *SpectraPro-275*, поляризационного микроскопа МИН-8 с фотометрической приставкой и управляющего персонального компьютера [10]. Источниками излучения служили газоразрядная ксеноновая (340—450 нм) и кварц-галогеновая (450—1700 нм) лампы. Спектры сканировали с шагом 1, 2 и 3 нм в диапазонах 340—450, 450—1000 и 1000—2000 нм соответственно.

Для графического построения спектров использована программа *Origin 5.0*, разложение на отдельные компоненты (полосы поглощения) осуществлено с помощью программы *Peakfit 4.11*.

Результаты исследования и обсуждение. *Геммологическая характеристика.* Визуально все исследованные образцы имеют однородную окраску, прозрачны и обладают стеклянным блеском. При наблюдении в дихроскоп и в скрещенных николях в полярископе они инертны. Это свидетельствует об их оптической изотропности и отсутствии в них внутренних напряжений. Изотропность образцов подтвердилась и при измерении на рефрактометре их показателей преломления (N). Последние варьируют в достаточно широких пределах и существенно различаются у разноокрашенных ситаллов (табл. 1). То же самое касается и их плотности (ρ). Отметим четкую положительную корреляцию ($R^2 = 0,98$) между N и ρ , описываемую уравнением $N = 0,1027\rho + 1,3174$. Следует также обратить внимание на существенное различие показателей преломления и плотности у обр. XX и наноситаллов *RUSGEMS*. У первого они значительно ниже и, к тому же, попадают в интервалы значений N и ρ , установленные ранее [7, 9] для стеклокерамики *FORMICA GROUP*. Это, на наш взгляд, является весомым основанием для его отнесения к материалам производства данной компании.

Изученные образцы по-разному ведут себя в ультрафиолетовых лучах. Одни (172, А-2458) совершенно инертны, другие (XX, 22, 48, 124) с разной интенсивностью люминесцируют в голубых или зеленых тонах при воздействии на них коротковолновым ($\lambda = 254$ нм) и длинноволновым ($\lambda = 365$ нм) УФ-излучением (табл. 1).

Исследование образцов ювелирной стеклокерамики с помощью иммерсионного микроскопа (диапазон увеличений от 10 до 85) показало отсутствие у них каких-либо

внутренних особенностей, различимых при небольших увеличениях. В них не были выявлены ни следы течения ("свили") и газовые пузырьки, ни структуры роста или разного рода включения. Первые, как известно [1], характерны для ювелирных стекол, вторые часто наблюдаются в природных и синтетических самоцветах.

Химический состав рассматриваемых образцов весьма специфичен и далек от состава используемых в недорогой бижутерии обычных стекол, основными компонентами которых являются оксиды кремния, кальция и натрия [1]. Как видно из ЭДС-спектров (рис. 1) и приведенных в табл. 2 данных, образцы ювелирных стеклокерамических материалов — это многокомпонентные смеси, созданные на базе оксидов кремния и алюминия. Их суммарное содержание варьирует от 50 до 75 %. Третий важный ингредиент — в одном случае $MgO + ZrO_2$ (суммарно 24 %), в остальных — Y_2O_3 (29—35 %), либо La_2O_3 (37 %). В части последних также установлена примесь циркония (0,2—1,4 % ZrO_2). Кроме того, образцы содержат в значимых количествах в разных соотношениях Ce, Pr, Nd, Er. Общее содержание оксидов редкоземельных металлов в изученной стеклокерамике может достигать 48,5 %. Следует также отметить примесь меди (0,3—0,7 % CuO) в образцах, имеющих сине-зеленую окраску и железа (0,3 % FeO) — в желтовато-зеленом.

Определение содержания лития в образцах разного состава дало значения в пределах < 0,01 % (пламенная фотометрия) и 0,3—1,3 ppm (*ICP*), что выше погрешностей измерений, но на 2—4 порядка ниже концентраций, типичных для *LAS*-керамики. Очевидно, что столь незначительная примесь Li не может повлиять на протекание технологического процесса изготовления ювелирной стеклокерамики, и обусловлена, вероятно, загрязнением исходных материалов.

Таким образом, можно констатировать существование как минимум трех типов составов ювелирной стеклокерамики: $SiO_2 + Al_2O_3 + ZrO_2 + MgO \pm REE_2O_3$, производитель *FORMICA GROUP*; $SiO_2 + Al_2O_3 + Y_2O_3 \pm ZrO_2 \pm REE_2O_3$ и $SiO_2 + Al_2O_3 + La_2O_3 \pm ZrO_2 \pm REE_2O_3$, производитель *RUSGEMS* ($REE_2O_3 = Ce_2O_3 \pm Pr_2O_3 \pm Nd_2O_3 \pm Er_2O_3$). Однако, принимая во внимание количество синтезированных к настоящему времени цветowych разновидностей подобных материалов, логично предположить, что это далеко не полный их список.

Фазовый состав. Полученные методом рентгеновской дифракции данные показывают, что наряду с характерными для стеклообразных материалов широкими дифракционными полосами с максимумами в районе 30—35° и 45° углов 2θ, на рентгенограммах всех изученных образцов наблюдаются также узкие слабые линии, соответствующие межплоскостным расстояниям 7,5—1,67 Å и 3,66—3,68 Å (13,4—13,8° и 28,2—28,3° 2θ соответственно). В обр. 22 отмечается появление дополнительной относительно сильной полосы 3,36 Å (30,9° 2θ) (рис. 2). Эти дифракционные пики свидетельствуют о присутствии в стеклообразной матрице небольшого количества кристаллических фаз.

Положение более интенсивных полос 3,66—3,68 Å не зависит от химического состава образцов и остается постоянным в пределах погрешности определения межплоскостных расстояний. По-видимому, эти линии обусловлены присутствием фазы, в состав которой входят

лишь общие для всех образцов основные компоненты — оксиды кремния и/или алюминия. Возможно, эти новообразования близки по структуре к алюмосиликату, обнаруженному Бриндли (*PDF-2*, карточка 37-1461) [8].

Поскольку положение линий при меньших значениях угла ($13,4—13,8^\circ 2\theta$) изменяется в зависимости от состава образцов, а в ряде случаев эти полосы расщепляются на два пика (обр. 22, 124, 48), можно предположить, что они связаны с неидентифицированными кристаллическими фазами, в состав которых входят REE и/или Zr.

Попытки визуализации кристаллических фаз, входящих в состав рассматриваемых материалов, не дали положительного результата. Исследование микротопографии поверхности естественных сколов стеклокерамики при большом увеличении ($\times 100—200$ К) с помощью электронного микроскопа *JSM-6700F* в режиме *SEI* не дало возможности выявить на них наночастицы, которые бы явно выделялись на общем однородном фоне. Аналогичный результат был получен и при изучении образцов в том же диапазоне увеличений в режиме фазового контраста (*BEI*) на полированных поверхностях. Эти наблюдения позволяют говорить о том, что присутствующие в стеклообразной матрице частицы кристаллической фазы либо очень немногочисленны, либо их размер ограничивается первым десятком нанометров. А возможно, — и то, и другое.

Коэффициент термического расширения (КТР) и микротвердость. Значения КТР, микротвердости и относительной твердости по шкале Мооса исследованных образцов ювелирной стеклокерамики приведены в табл. 3.

Окраска. Спектры оптического поглощения изученных образцов в видимом и ближнем ИК диапазонах можно разделить на три группы, резко различающиеся между собой как по набору полос, так и по их положению и интенсивности (рис. 3). Эти группы соответствуют трем цветовым гаммам изученных образцов — сине-зеленой (обр. 22, 48, XX), фиолетово-розовой (обр. 124, А-2458) и желто-зеленой (обр. 172). Подробное описание и кристаллохимическая интерпретация оптических и ИК-спектров этих групп ювелирной стеклокерамики, анализ схем электронных уровней присутствующих в ней ионов-хромофоров и вопросы моделирования окраски данного класса материалов требуют детального рассмотрения, чему будет посвящена наша следующая публикация. В данной же статье остановимся на результатах оптической спектроскопии лишь в той мере, которая позволяет понять природу окраски изученных образцов.

Спектры ювелирной стеклокерамики синего и голубовато-зеленого цветов (обр. 22, 48, XX) характеризуются доминированием очень широкой полосы с максимумом в районе 12800 см^{-1} . Между этой полосой и интенсивным поглощением в ближнем УФ диапазоне формируется широкая область пропускания с максимумом в сине-зеленой области спектра (рис. 3), что и

обуславливает соответствующую окраску этих образцов. Различия в оттенках и насыщенности сине-зеленых окрасок связаны с изменением интенсивности и незначительным сдвигом максимума полосы при 12800 см^{-1} .

В отсутствие железа единственным имеющимся в достаточном количестве в сине-зеленых образцах стеклокерамики ионом переходных металлов, с которым может быть связана широкая единичная полоса поглощения при 12800 см^{-1} , является Cu^{2+} (табл. 2). Разрешенный переход ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ в спектрах ионов Cu^{2+} обычно обуславливает широкую полосу поглощения в районе $11000\text{—}13000\text{ см}^{-1}$ [5, 6]. Отметим, что в спектрах обр. 22, 48, XX интенсивность полосы при 12800 см^{-1} коррелирует с содержанием примеси меди, что подтверждает правильность данной интерпретации. Замещение в составе стеклокерамики Y на Mg и Zr (обр. XX, табл. 2) приводит к смещению широкой полосы на 600 см^{-1} в коротковолновую область с 12600 см^{-1} в обр. 48 до 13200 см^{-1} в обр. XX (рис. 4). Этот эффект, приводящий к появлению выраженных зеленых тонов в окраске, скорее всего — следствие общего сокращения расстояний O — Cu^{2+} при вхождении в стекло малых катионов Mg и Zr вместо крупного Y.

Спектры обр. 124 и А-2458 характеризуются одинаковым набором узких полос поглощения с максимумами при $10270, 11380, 12370, 13400, 15320, 17100, 19150, 20450, 26450\text{ см}^{-1}$ и рядом более слабых пиков в коротковолновой области. Большинство указанных полос имеют хорошо выраженную тонкую структуру (рис. 3). Наиболее интенсивные из них расположены у коротковолнового края (26450 см^{-1}) и в центральной части ($19150, 17100\text{ см}^{-1}$) видимой области спектра. Особенности химического состава розового и фиолетового образцов ювелирной стеклокерамики (табл. 2), характерная сложная узкополосная форма их оптических спектров и положение максимумов поглощения не оставляют сомнений в связи последних с электронными переходами в трехвалентных ионах лантаноидов: Nd^{3+} (полосы $11380, 12370, 13400, 17100\text{ см}^{-1}$) и Er^{3+} ($10270, 15320, 19150, 20450, 26450\text{ см}^{-1}$) [3, 6, 11].

Различия в преобладающем цветовом тоне обр. 124 и А-2458 хорошо коррелируют с изменением пропорции $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$. Так, при относительном увеличении доли Er^{3+} ($\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+} \approx 1,5$) в обр. А-2458 резко возрастает коротковолновое поглощение (полосы при $26450, 20450, 19150\text{ см}^{-1}$), вследствие чего уменьшается пропускание в синей области спектра и стеклокерамика приобретает розовый оттенок. При уменьшении примеси Er^{3+} и увеличении доли Nd^{3+} ($\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+} < 1$), напротив, растет пропускание в синей и фиолетовой областях спектра и уменьшается — в красной вследствие роста интенсивности полос Nd^{3+} при $17100, 13470$ и 12370 см^{-1} . В результате, в окраске обр. 124 возрастает роль фиолетово-синих тонов и материал приобретает фиолетовый цвет.

Спектр поглощения единственного зеленовато-желтого обр. 172 в видимой области состоит из триплета узких полос в области $23000\text{—}20000\text{ см}^{-1}$ и двух более слабых пиков при

17050 и 9870 см^{-1} (рис. 3). Его конфигурация также характерна для спектра ионов лантаноидов, а количество и положение полос позволяет отнести их к электронным $f-f$ -переходам в ионах Pr^{3+} [3, 6, 12]. Коротковолновые полосы при 22600, 21250 и 20730 см^{-1} , наложенные на интенсивный край УФ-поглощения, не оставляют глубоких "окоп" пропускания в области синих цветов. В то же время большая часть наиболее восприимчивой для глаза человека зелено-желтой области спектра остается полностью открытой, что обуславливает яркую желто-зеленую окраску данного образца. В оранжево-красной области спектра пропускание частично ограничено полосой с максимумом 17050 см^{-1} .

Выводы. 1. Установленные особенности вещественного состава ($\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ базис, наличие наночастиц кристаллических фаз в аморфной матрице) позволяют отнести изученные искусственные (не имеющие природных аналогов) продукты к категории стеклокристаллических материалов (стеклокерамике), как их и идентифицируют производители.

2. По ряду геммологических характеристик (показатели преломления, дисперсия света, плотность) исследованная ювелирная стеклокерамика близка к природным самоцветам, что определяет ее визуальное сходство с последними. Тем не менее, ее несложно отличить от натуральных минералов и их синтетических аналогов по оптическому характеру. Стеклокерамика изотропна, тогда как все известные драгоценные камни с показателями преломления ниже 1,700 являются анизотропными (двупреломляющими) веществами.

3. Ювелирная стеклокерамика — это многокомпонентные химические соединения, созданные на базе оксидов кремния и алюминия. Изученные образцы представлены тремя типами составов: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{MgO} \pm \text{REE}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 \pm \text{ZrO}_2 \pm \text{REE}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \pm \text{ZrO}_2 \pm \text{REE}_2\text{O}_3$. Однако, учитывая многообразие синтезированных к настоящему времени разновидностей данного материала (прозрачные, просвечивающие, непрозрачные, с эффектом смены цвета и т. д.) это, вероятнее всего, далеко не полный их список.

4. Рассматриваемые стеклокристаллические материалы хорошо воспроизводят цвет различных ювелирных камней. При этом они принципиально отличаются от последних по спектрам оптического поглощения, что указывает на иную, чем у самоцветов, природу окраски, обусловленную главным образом примесями трехвалентных ионов REE и Cu^{2+} . Такое сочетание ионов-хромофоров не имеет аналогов среди известных природных самоцветов.

Авторы выражают искреннюю благодарность Й. Ниссену (J. Nissen, ТУ Берлин), выполнившему микронзондовые анализы образцов ювелирной стеклокерамики на приборе JXA-8500F; А.И. Самчуку, Д.К. Возняку, В.Г. Колесниченко и Л.И. Вишневской (все Киев), оказавшим

помощь и содействие при определении содержания в них Li, проведении измерений их КТР, микротвердости и геммологических характеристик соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андерсон Б. Определение драгоценных камней. — М. : Мир камня, 1996. — 456 с.
2. Возняк Д.К. Мікрровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення. — К. : Наук. думка, 2007. — 280 с.
3. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. — М. : Недра, 1975. — 327 с.
4. *Nanosital* — спасательный круг в эпоху кризиса // Русский ювелир. — 2016. — № 2. — С. 46—49. [Электрон. ресурс]. — Режим доступа : <http://www.artclayrussia.ru/nanosital> (Accessed 9 June 2017).
5. Платонов А.Н. Природа окраски минералов. — Киев : Наук. думка, 1976. — 264 с.
6. Свиридов Д.Е., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. — М. : Наука, 1976. — 267 с.
7. Avakyan K. Formica-made nanogems: The major alternative to the coloured synthetic crystals and glasses in jewellery // *Jewellery news Asia*. — 2012, December. — P. 37—39.
8. International Centre for Diffraction Data (ICDD). [Электрон. ресурс]. — Режим доступа : <http://www.icdd.com/index.htm> (Accessed 2 March 2017).
9. Shen A. "Nanogems" — a new glass-ceramic material // *Gems & Gemology*. — 2010. — **46**, № 2. — P. 156—157.
10. Taran M.N., Langer K., Abs-Wurmbach I., Frost D., Platonov A.N. Local relaxation around $^{61}\text{Cr}^{3+}$ in synthetic pyrope-knorringite garnets, $^{18}\text{Mg}_3^{[6]}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}^{3+}_x)_2^{[4]}\text{Si}_3\text{O}_{12}$, from electronic absorption spectra // *Phys. Chem. Minerals*. — 2004. — **31**. — P. 650—657.
11. Wang Su-Mei, Du Shi-Feng, Lu Jian, Zhang Dong-Xiang, Feng Bao-Hua Spectroscopic investigation of a new crystal: $\text{Nd}^{3+}\text{Yb}^{3+}:\text{YVO}_4$ // *Chinese Physics*. — 2007. — **16**, № 6. — P. 1786—1789.
12. Yang J., Chen B.J., Pun E.Y.B., Zhai B., Lin H. Pr^{3+} — doped heavy metal germanium tellurite glasses for irradiative light source in minimally invasive photodynamic therapy surgery // *Optics Express*. — 2013. — **21**, № 1. — P. 1040.

Поступила 28.04.2017

REFERENCES

1. Anderson, B.W. (1996), *Gem Testing*, Mir Kamnia press, Moscow, RU, 456 p.
2. Voznyak, D.K. (2007), *Micro inclusion and reproduce the conditions of endogenous mineral formation*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 280 p.
3. Marfunin, A.S. (1975), *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals*, Nauka, Moscow, RU, 327 p.
4. (2017), *Russian Jeweller*, No. 2, pp. 46-49, available at: <http://www.russianjeweller.ru/magazine/archiv.html>; <http://www.artclayrussia.ru/nanosital> (Accessed 9 June 2017).
5. Platonov, A.N. (1976), *Nature of minerals colour*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 264 p.
6. Sviridov, D.E., Sviridova, R.K. and Smirnov, Y.F. (1976), *Optical spectra of ions of transitional metals in crystals*, Nauka, Moscow, RU, 267 p.
7. Avakyan, K. (2012), *Jewellery news Asia*, December, pp. 37-39.
8. (2017), *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, available at: <http://www.icdd.com/index.htm>; <http://www.icdd.com/products/> (Accessed 2 March 2017).
9. Shen, A. (2010), *Gems & Gemology*, Vol. 46, No. 2, pp. 156-157.
10. Taran, M.N., Langer, K., Abs-Wurmbach, I., Frost, D. and Platonov, A.N. (2004), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 31, pp. 650-657.
11. Wang, Su-Mei, Du, Shi-Feng, Lu, Jian, Zhang, Dong-Xiang and Feng, Bao-Hua (2007), *Chinese Physics*, Vol. 16, No. 6, pp. 1786-1789.
12. Yang, J., Chen, B.J., Pun, E.Y.B., Zhai, B. and Lin, H. (2013), *Optics Express*, Vol. 21, No. 1, p. 1040.

Received 28.04.2017

О.А. Вишневський, В.М. Хоменко, О.О. Косоруков, В.В. Ріпенко, Т.Г. Калініченко

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: vyshnevskyy@i.ua

СКЛОКЕРАМІКА ЯК ІМІТАЦІЇ КОШТОВНИХ КАМЕНІВ.
І. ГЕМОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА, СКЛАД, ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

За останні роки однією із областей використання високотехнологічної склокераміки стала ювелірна промисловість. У статті викладено результати комплексного мінералогічного дослідження шести різнозбарвлених зразків штучних матеріалів виробництва *FORMICA GROUP* і *RUSGEMS* (Росія), що використовують як імітації коштовних каменів. Встановлено, що основою їхнього речовинного складу є $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ базис, який відіграє роль аморфної матриці, в котрій наявні наночастинки синтетичних та/або штучних (таких, що не мають природних аналогів) кристалічних фаз. Така будова дає змогу віднести їх до склокристалічних матеріалів. За своїми базовими гемологічними характеристиками ($N = 1,61\text{—}1,72$, $\rho = 2,91\text{—}3,98$, дисперсія світла $\sim 0,015$) досліджені зразки подібні до багатьох природних коштовних мінералів (смарагду, турмаліну, аметисту, хризоліту та ін.), однак мають зовсім інший хімічний склад. Він представлений трьома типами багатоконпонентних систем: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{MgO} \pm \text{REE}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 \pm \text{ZrO}_2 \pm \text{REE}_2\text{O}_3$ та $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \pm \text{ZrO}_2 \pm \text{REE}_2\text{O}_3$, де REE — Ce^{3+} та рідкісноземельні іони-хромофори Nd^{3+} , Pr^{3+} та Er^{3+} . Методом оптичної спектроскопії встановлено, що різноманітність кольорової гама склокераміки досягається введенням у її склад різних комбінацій іонів REE, а також Cu^{2+} . На відміну від традиційних самоцвітів, характерною рисою оптичних спектрів ювелірної склокераміки є вузькі структуровані смуги поглинання *ff*-переходів в іонах лантанодів. Для імітації червоних та фіолетових каменів використовують добавки Nd^{3+} та Er^{3+} у різних пропорціях, а для відтворення забарвлення жовто-зелених, зелених і синіх самоцвітів — Pr^{3+} і Cu^{2+} . За рахунок варіації співвідношень іонів-хромофорів вивчені склокристалічні матеріали ідеально відтворюють колір природних мінералів, при цьому кардинально відрізняючись від останніх за природою свого забарвлення. Спектроскопічні параметри, разом з оптично ізотропним характером, за $N = 1,61\text{—}1,72$, є головними характерними ознаками цього класу імітацій коштовних каменів.

Ключові слова: склокераміка, імітації коштовних каменів, гемологічна характеристика, хімічний та фазовий склад, фізичні властивості.

O.A. Vyshnevskiy, V.M. Khomenko, O.O. Kosorukov, V.V. Ripenko, T.G. Kalinichenko

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: vyshnevskyy@i.ua

GLASS-CERAMICS AS IMITATION OF GEMS.

I. GEMOLOGICAL CHARACTERISTIC, COMPOSITION, PHYSICAL PROPERTIES

Jewellery industry became in recent years one of application of hi-tech glass-ceramics. The results of complex mineralogical research of six coloured samples of artificial materials produced by FORMICA GROUP and RUSGEMS (Russia) and used as imitations of gems are presented in the article. It was shown that studied materials have $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ basis that plays a role of amorphous matrix, where nanoparticles of synthetic and/or artificial crystalline phases are present. Such structure allows attributing them to glass-crystalline materials. Due to their gemological characteristics ($N = 1.61\text{—}1.72$, $\rho = 2.91\text{—}3.98$, dispersion of light ~ 0.015) the studied samples are visually very close to many natural precious minerals (emerald, tourmaline, amethyst, peridot and other), however have completely different chemical composition. It is presented by three types of the multicomponent systems: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{MgO} \pm \text{REE}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 \pm \text{ZrO}_2 \pm \text{REE}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \pm \text{ZrO}_2 \pm \text{REE}_2\text{O}_3$, where REE — Ce^{3+} and rare-earth chromophoric ions Nd^{3+} , Pr^{3+} and Er^{3+} . Using optical spectroscopy method, it was found that the variety of colour gamut of studied glass-ceramic samples was achieved by adding different combinations of REE ions as well as Cu^{2+} to their composition. In contrast to traditional gemstones, narrow structured absorption bands of *ff*-transitions in lanthanide ions Nd^{3+} , Pr^{3+} and Er^{3+} are characteristic feature of optical spectra of most materials studied. For imitation of red and violet stones the additions of Nd^{3+} and Er^{3+} are used in different proportions, and for reproducing of colouring of yellow-green, green and blue gemstones — Pr^{3+} and Cu^{2+} . Due to the use of variable associations of chromophoric ions and proportions between them, the studied glass-crystalline materials perfectly reproduce colour of natural minerals, but they are cardinally different from the latter by their colouring agents. Thus, spectroscopic parameters, along with optically isotropic character, at $N = 1.61\text{—}1.72$, are the basic distinctive signs of this class of imitations of gems.

Keywords: glass-ceramics, gemstone imitation, gemological characteristic, chemical and phase composition, physical properties.

Таблица 1. Геммологические свойства ювелирной стеклокерамики

Table 1. Gemological properties of jewellery glass-ceramics

Свойства	Номер образца					
	XX	22	48	172	124	A-2458
Цвет	голубовато-зеленый, (bG 3/3) [#]	голубовато-зеленый, (bG 4/4) [#]	слегка зеленовато-синий, (vsIgB 6/3) [#]	желтовато-зеленый, (yG 4/4) [#]	фиолетовый, (V 4/4) [#]	пурпурно-красный, (RP/PR 4/2) [#]
Оптический характер	Изотропный					
Показатель преломления	1,610	1,670	1,660	1,665	1,680	1,720
Плотность, г/см ³	2,910	3,375	3,360	3,350	3,485	3,975
УФ-люминесценция (коротковолновое излучение, $\lambda = 254$ нм)	Отсутствует	Сильная зеленовато-голубая	Слабая голубая	Отсутствует	Слабая синяя	Отсутствует
УФ-люминесценция (длинноволновое излучение, $\lambda = 365$ нм)	Сильная голубая	Белесая зеленовато-голубая	Отсутствует	Отсутствует	Слабая синяя белесая	Отсутствует

П р и м е ч а н и е. [#] — обозначения цвета по *GIA GemSet* Геммологического института Америки.

N o t e. [#] — abbreviations of colors according to *GIA GemSet* of Gemological Institute of America.

Таблица 2. Химический состав ювелирной стеклокерамики, %

Table 2. Chemical composition of jewellery glass-ceramics, %

Оксид	Номер образца															
	XX			22		48			172			124			A-2458	
	EMPA (1)	EMPA (2)	XRFA	EMPA (1)	XRFA	EMPA (1)	EMPA (2)	XRFA	EMPA (1)	EMPA (2)	XRFA	EMPA (1)	EMPA (2)	XRFA	EMPA (1)	XRFA
SiO ₂	39,89	41,04	39,64	24,77	25,40	27,40	28,39	24,69	27,46	28,91	27,64	25,49	26,92	27,84	23,16	22,34
ZrO ₂	10,01	10,33	9,83	B. d.	0,15	B. d.	0,32	0,49	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	1,32	1,43
Al ₂ O ₃	33,41	32,84	33,91	39,44	42,83	37,28	37,15	39,60	35,15	35,59	36,25	36,35	35,73	38,69	26,99	31,24
Y ₂ O ₃	B. d.	B. d.	B. d.	34,66	30,46	33,42	32,39	33,86	30,12	28,87	28,77	33,34	33,00	29,56	B. d.	B. d.
La ₂ O ₃	"	"	"	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	37,93	37,33
Ce ₂ O ₃	1,37	1,33	1,16	"	0,38	1,18	1,08	0,81	0,14	0,17	0,16	0,27	0,24	0,30	B. d.	B. d.
Pr ₂ O ₃	1,34	1,15	1,13	0,54	0,42	B. d.	B. d.	B. d.	6,87	6,18	6,84	B. d.	B. d.	B. d.	"	"
Nd ₂ O ₃	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	"	"	"	B. d.	B. d.	B. d.	2,48	2,39	2,22	4,36	3,02
Er ₂ O ₃	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	2,07	1,72	1,39	6,24	4,64
FeO	"	"	"	"	"	"	"	"	0,26	0,28	0,34	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.	B. d.
MgO	13,60	12,90	13,98	"	"	"	"	"	B. d.	B. d.	B. d.	"	"	"	"	"
CuO	0,38	0,41	0,35	0,59	0,36	0,72	0,67	0,55	"	"	"	"	"	"	"	"
Сумма*	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

П р и м е ч а н и е. EMPA — по результатам микрозондового анализа (среднее по 5—7 точечным определениям):

(1) — прибор JSM-6700F, (2) — прибор JXA-8500F, XRFA — по результатам рентгенофлуоресцентного анализа.

B. d. — ниже пределов чувствительности метода. * Сумма оксидов в анализах нормализована к 100 %.

N o t e. EMPA — electron microprobe analysis (average from 5—7 point analysis): (1) — JSM-6700F, (2) — JXA-8500F,

XRFA — X-ray fluorescence analysis. B. d. — below the detection limits. * Analysis totals normalized to 100 %.

Таблица 3. Значения КТР, микротвердости и относительной твердости по шкале Мооса изученных образцов ювелирной стеклокерамики

Table 3. CTE values, microhardness and Mohs hardness of the studied jewellery glass-ceramics

Свойства	Номер образца				
	22	48	172	124	A-2458
КТР, K^{-1}	$0,375 \cdot 10^{-5}$	$0,25 \cdot 10^{-5}$	$0,25 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$0,125 \cdot 10^{-5}$
Микротвердость, ГПа	6	6,5	6,25	6,65	5,65
Твердость по шкале Мооса (значения приблизительные)	5,5—6	5,5—6	5,5—6	6	5,0—5,5

Подписи к рисункам в статье

А.А. Вишнеvский, В.М. Хоменко, А.А. Косоруков, В.В. Рипенко, Т.Г. Калининченко

СТЕКЛОКЕРАМИКА КАК ИМИТАЦИИ ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ.

I. ГЕМОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, СОСТАВ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Рис. 1. ЭДС-спектры ювелирной стеклокерамики разного состава: *a* — обр. XX, *b* — обр. 22, *c* — обр. 172, *d* — обр. А-2458

Fig. 1. EDS-spectra of jewelry glass-ceramic of different composition: *a* — sample XX, *b* — sample 22, *c* — sample 172, *d* — sample A-2458

Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм ювелирной стеклокерамики в области 10—50° углов 2θ

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of jewelry glass-ceramic in range 10—50° angles 2θ

Рис. 3. Спектры оптического поглощения разноокрашенных образцов ювелирной стеклокерамики в видимом и прилегающих УФ- и ИК-диапазонах: обр. 48 — слегка зеленоvато-синий, обр. 124 — фиолетовый, обр. 172 — желтовато-зеленый

Fig. 3. Optical absorption spectra of colored jewelry glass-ceramics in visible and near UV- and IR-diapasons: sample 48 — slightly greenish-blue, sample 124 — violet, sample 172 — yellowish-green

Рис. 4. Смещение полосы поглощения перехода ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ в ионах Cu^{2+} в спектрах образцов стеклокерамики разного состава (см. пояснения в тексте)

Fig. 4. Shift of $\text{Cu}^{2+} {}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ transition's band in the studied glass-ceramics of various compositions (see explanation in the text)