



## Определение региона происхождения изумрудов на основе спектральных методов анализа

Миденко Я.М., Пахомова С.Б., Шилова О.А., Бузин И.В., Ванданова Д.Б.

*Горан России, Москва, yamidenko@gokhran.ru*

В работе проведено исследование оптических и спектральных характеристик группы ограненных изумрудов, представленных на исследование как бразильские. С применением различных методов исследования (УФ-ВИД-БЛИК, микро-РФА, КР-спектроскопия, фотолюминесцентная спектроскопия, ИК-спектроскопия, оптическая микроскопия) и с учетом литературных сведений об изумрудах месторождений мира показана принадлежность исследуемых образцов к разным регионам происхождения.

*Ключевые слова:* изумруд, гидротермальный, сланцевый, спектроскопия оптического поглощения УФ-ВИД-БЛИК, микрорентгенофлуоресцентный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния.

### Введение

Проблема определения региона происхождения драгоценных камней на сегодняшний день очень актуальна. Целью данной работы является подтверждение происхождения партии изумрудов, представленных как бразильские.

Изумрудные месторождения мира делятся на три основных генетических типа: гидротермальный, сланцевый (грейзеновый) и наименее распространенный пегматитовый [Киевленко Е.Я., 2001; Giuliani, 20191; Giuliani, 20192; Huang L.T.T., 2008]. Гидротермальными считаются месторождения Колумбии и Пакистана, сланцевыми – месторождения Бразилии, Африки, Мадагаскара, Афганистана и др. К пегматитовому генетическому типу относятся изумруды США и Норвегии.

В ходе исследования были изучены 34 образца изумрудов различных форм огранки, цветовых и качественных характеристик массой от 0.34 до 2.53 карат (рис. 1). Работа проводилась с применением следующих методов анализа: микрорентгенофлуоресцентный анализ (микро-РФА), спектроскопия оптического поглощения УФ-ВИД-БЛИК, спектроскопия комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопия, оптическая микроскопия и фотолюминесцентная спектроскопия.

### Микрорентгенофлуоресцентный анализ

Микрорентгенофлуоресцентный анализ показал, что практически все представленные изумруды являются высокожелезистыми (Fe 0.52–1.48 мас.%), содержание хрома и ванадия колеблется в пределах 0.12–0.36 мас.% и 0.01–0.06 мас.% соответственно. Один образец имеет значительно отличающийся от остальных изумрудов состав: Fe 0.05 мас.%, Cr 0.02 мас.% и V 0.02 мас.%.

На основании измерений методом микро-РФА был получен график зависимости Fe и Cr/V (рис. 2), на котором видно, что исследуемые образцы изумрудов разделились на три основные группы.

Для интерпретации полученного разделения данные были соотнесены с информацией по мировым месторождениям (рис. 3). Первая группа, состоящая из девяти образцов, соответствует месторождениям Бразилии (условно названа «Бразилия»), вторая группа, из 24 образцов, оказалась наиболее близка к Мадагаскару и Замбии (группа условно названа «Африка»), а образец с сильно отличающимся составом (№225) соответствует колумбийским месторождениям (условно назван

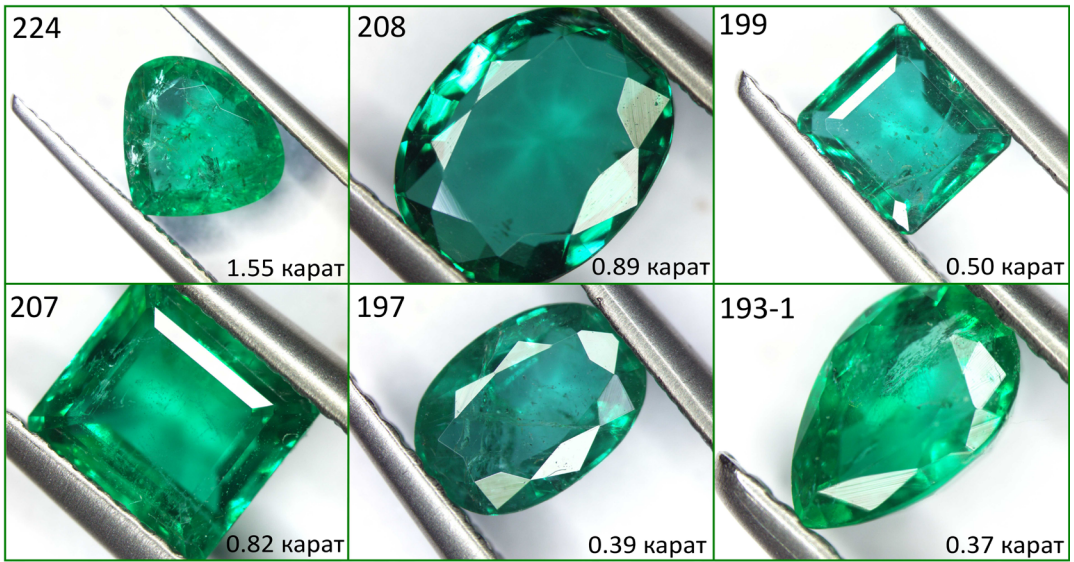


Рис. 1. Фото образцов изумрудов.

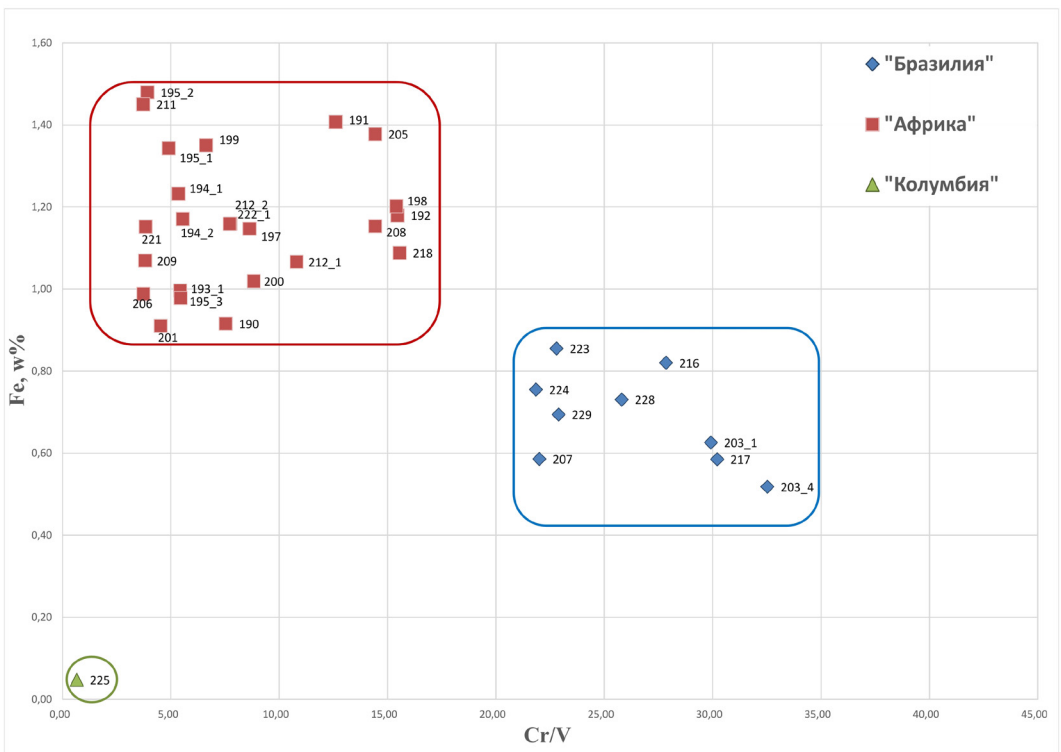


Рис. 2. График зависимости Fe и Cr/V.

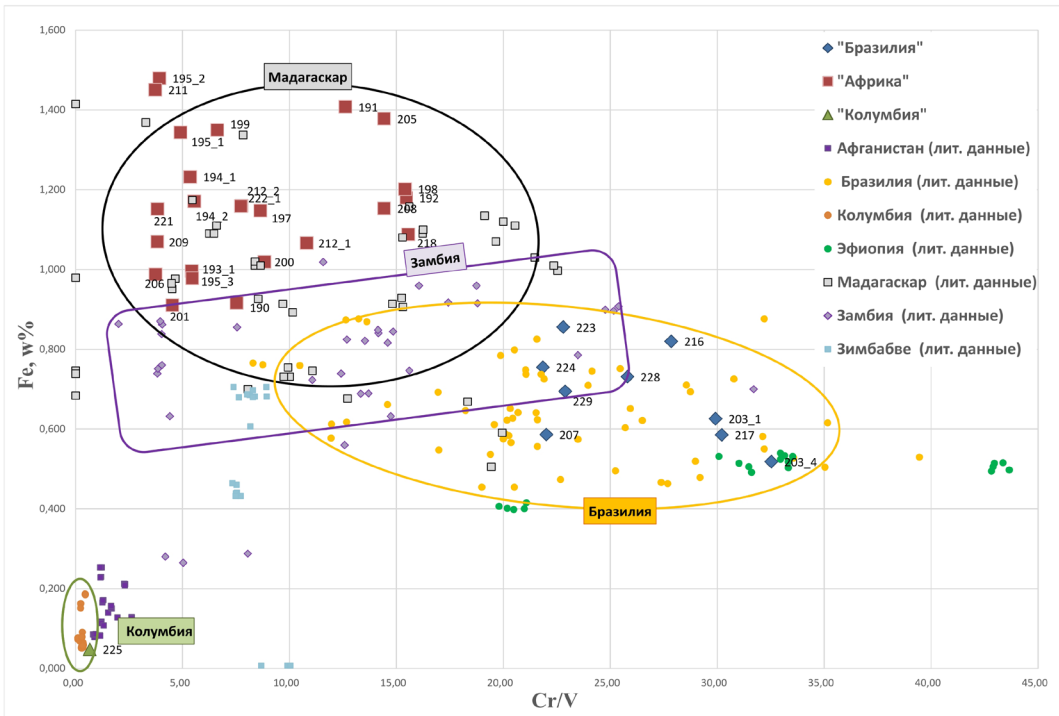


Рис. 3. График зависимости Fe и Cr/V [Karampelas S., 2019] с дополнениями.

«Колумбия») [Giuliani, 20092; Huang L.T.T., 2008; Karampelas S., 2019; Saeseaw S., 2014; Saeseaw S., 2019].

Помимо примесных элементов, упомянутых выше, в образцах также присутствуют и другие:

- Для «бразильской» группы: **Mg** – значения в диапазоне от 0.25 до 0.61 мас.% (ср. знач. 0.47 мас.%), **K** – от нпо (ниже предела обнаружения) до 0.07 мас.% (ср. знач. 0.04 мас.%), **Ca** – от нпо до 0.03 мас.% (ср. знач. 0.02 мас.%), **Rb** – от нпо до 0.03 мас.% (ср. знач. 0.01 мас.%), **Cs** – от 0.08 до 0.20 мас.% (ср. знач. 0.13 мас.%), **Sc** – от нпо до 0.02 мас.% (ср. знач. 0.01 мас.%).

- У «африканской» группы диапазоны содержаний составляют: **Mg** – от нпо до 1.15 мас.% (ср. знач. 0.80 мас.%), **K** – от нпо до 0.09 мас.% (ср. знач. 0.03 мас.%), **Ca** – от нпо до 0.06 мас.% (ср. знач. 0.02 мас.%), **Rb** – от нпо до 0.03 мас.% (ср. знач. 0.01 мас.%), **Cs** – от 0.04 до 0.31 мас.% (ср. знач. 0.12 мас.%), **Sc** – от нпо до 0.09 мас.% (ср. знач. 0.03 мас.%). В трех образцах также отмечены следовые значения **Ni**, который может присутствовать в камнях Африки [Karampelas S., 2019].

- Изумруд, названный «колумбийским», не имеет примесных элементов, помимо Cr, V и Fe, что как раз свойственно для данного региона.

Наличие щелочных элементов «бразильской» и «африканской» групп служит еще одним индикатором вероятного сланцевого происхождения.

Таким образом, изначальная информация о принадлежности всей партии изумрудов к месторождениям Бразилии подверглась сомнению, поэтому далее были проведены исследования другими методами для подтверждения или опровержения этой версии.

### Спектроскопия оптического поглощения УФ-ВИД-БЛИК

Методом спектроскопии оптического поглощения УФ-ВИД-БЛИК изумруды были разделены на группы по наличию хромофоров [Smith C.P., 2009].

- Для изумрудов I группы характерно присутствие только Cr(III) или Cr(III) и V(III), в нашем исследовании к ним относится только один образец №225 (рис. 4). В спектре данного изумруда также проявляется отличительная черта колумбийских камней: полосы поглощения, соответствующие воде, имеют вид «зубчиков». К этой группе относятся изумруды гидротермального генетического типа (Колумбия).

- Для изумрудов II группы характерно присутствие хромофоров Cr(III), V(III) и Fe(II), их относят к сланцевым месторождениям Афганистана и Зимбабве. Таких образцов в данной работе не оказалось.

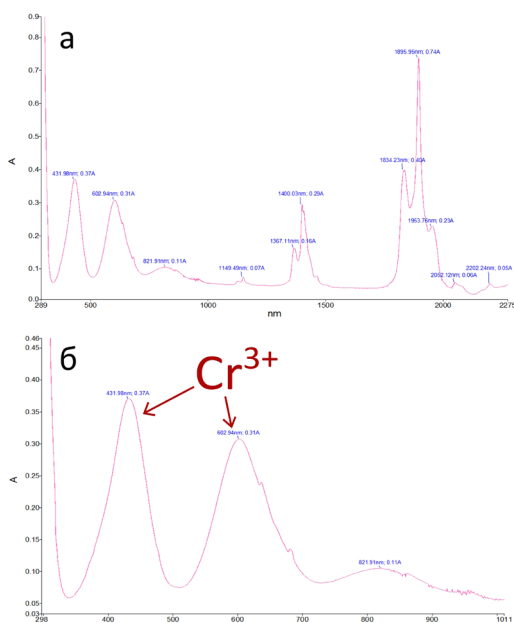


Рис. 4. Спектр образца из I группы (№225): а – весь диапазон, б – увеличенный фрагмент с дополнениями.

Для изумрудов III группы характерны хромофоры Cr(III), V(III), Fe(II) и Fe(III), данные камни относятся к Замбии и Бразилии. В нашем исследовании к этой группе были отнесены 33 образца (рис. 5).

Полученная информация подтверждает данные микро-РФА.

### Спектроскопия комбинационного рассеяния

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния были получены спектры берилла в диапазоне 100–1500  $\text{cm}^{-1}$  и спектры молекулярной воды, содержащейся в структуре изумрудов, в диапазоне 3500–3700  $\text{cm}^{-1}$ . Съемка проводилась с помощью лазера 455 нм. Область 3500–3700  $\text{cm}^{-1}$  в КР-спектрах является важной в изучении изумрудов, так как по ней часто делается вывод о том, является ли камень искусственно выращенным или же природным. Молекулярная вода в природном берилле разделяется на типы: тип I (3597  $\text{cm}^{-1}$  < 3607  $\text{cm}^{-1}$ ), тип II (3597  $\text{cm}^{-1}$  > 3607  $\text{cm}^{-1}$ ). В ходе нашего исследования в образцах изумрудов были получены спектры воды обоих типов, а также спектры, в которых оба пика были практически равны (3597  $\text{cm}^{-1}$   $\geq$  3607  $\text{cm}^{-1}$ ). Этот тип воды был назван «переходным».

Вода I типа обычно характерна для месторождений гидротермального (Колумбия) и изредка сланцевого (Бразилия и Урал) генетиче-

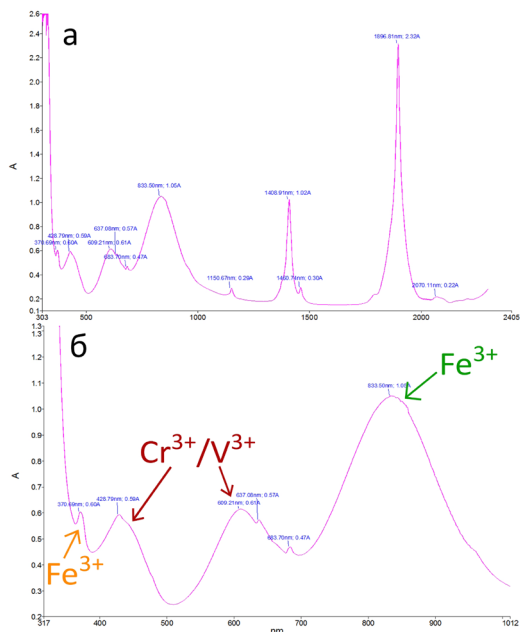


Рис. 5. Спектр образца из III группы (№209): а – весь диапазон, б – увеличенный фрагмент с дополнениями.

ского типа, в то время как вода II типа указывает на повышенную щелочность и принадлежность месторождений к сланцевому генетическому типу [Aurischio C., 1994; Huong L.T.T., 2008; Huong L.T.T., 2010].

По результатам измерений было установлено:

- в двух образцах вода I типа (рис. 6а);
- в 27 образцах вода II типа (рис. 6б);
- в шести образцах вода переходного типа (рис. 6в).

Соотнесение результатов методов КР и микро-РФА показало, что в выделенной методом

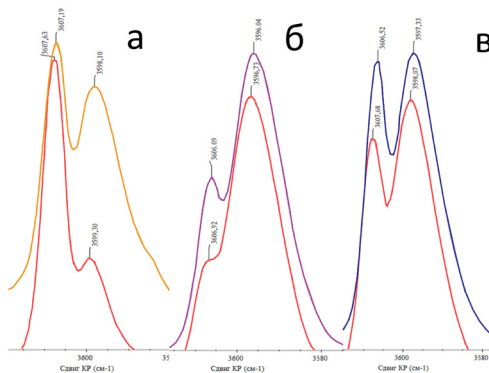


Рис. 6. КР-спектры воды в изумрудах: а – I типа, б – II типа, в – переходного типа.

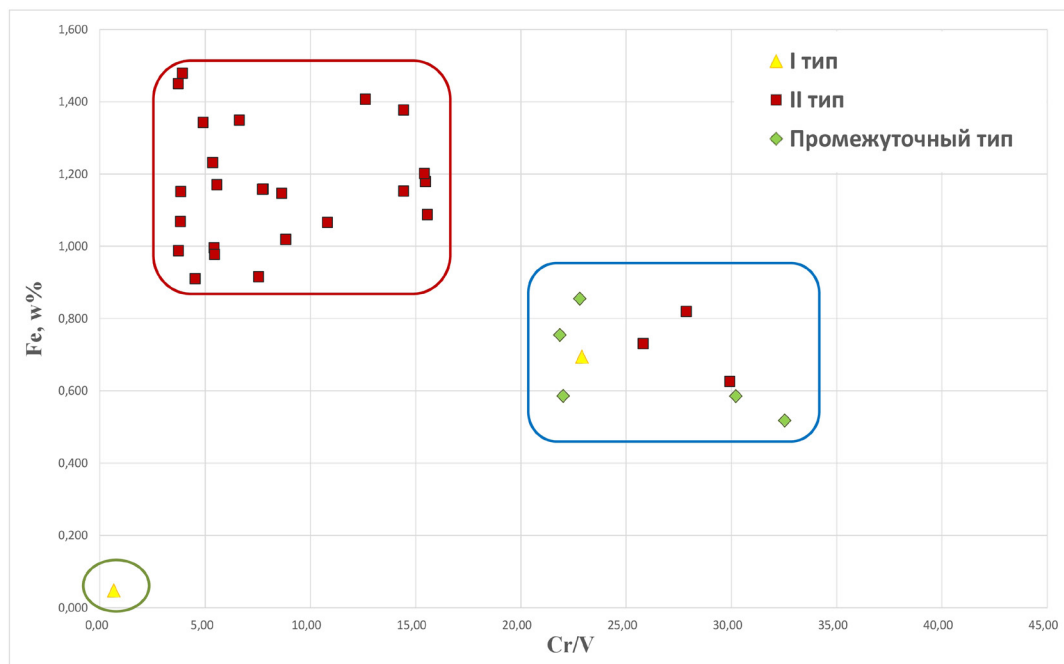


Рис. 7. График распределения типов воды.

микро-РФА «африканской» группе был зарегистрирован только II тип воды, в «колумбийской» группе – I тип воды, а в «бразильской» группе зарегистрированы все три типа воды (рис. 7).

### Фотолюминесцентная спектроскопия

Методом фотолюминесцентной спектроскопии были получены спектры люминесценции хрома в исследуемых изумрудах. Для камней «бразильской» группы R1-линия в спектрах регистрируется в диапазоне 683.96–684.59 нм, для «африканской» группы – в диапазоне 684.26–684.99 нм и для «колумбийского» образца R1-линия составляет 683.81 нм (табл. 1). Полученные значения не противоречат литературным данным по этим регионам (табл. 1) [Karampelas S., 2019].

У образцов «бразильской» и «колумбийской» групп отчетливо регистрируется R2-линия 680.61–680.95 нм. Следует отметить, что у всех «африканских» изумрудов она практически

отсутствует, а пик 683–684 нм гораздо менее интенсивный (рис. 8). Вероятнее всего, это происходит из-за повышенного содержания железа, которое, как известно, является гасителем люминесценции [Столяров К.П., 1967].

### ИК-спектроскопия

Методом ИК-спектроскопии в области ближнего ИК (диапазон 4500–10000 см<sup>-1</sup>) получены спектры колебаний молекулярной воды в структуре изумруда. Данный метод повторяет диапазон, полученный спектроскопией оптического поглощения УФ-ВИД-БЛИК (1000–2200 нм), но с более высокой степенью разрешения пиков. На рис. 9 представлены спектры характерных представителей каждой из трех групп, выделенных в ходе исследования. В спектре «колумбийского» образца наблюдается острый пик 5272 см<sup>-1</sup>, окруженный двумя закругленными явно выраженными плечами 5455

Таблица 1. Диапазоны значений R1-линий для изумрудов разных стран

Страны R1-линии (нм)	Колумбия	Бразилия	Мадагаскар	Замбия/Зимбабве
Литературные данные [Karampelas S., 2019]	683.6–683.8	683.9–684.0	684.2–684.4	684.3–684.4
Исследование	683.81	683.96–684.59	684.26–684.99	

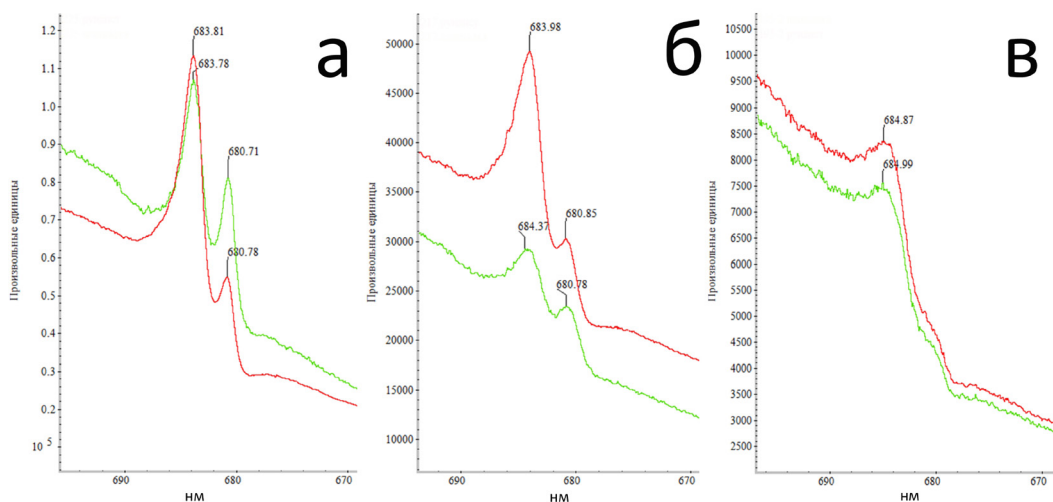


Рис. 8. Спектры люминесценции хрома: а – «колумбийского» образца (№225), б – «бразильского» образца (№217), в – «африканского» образца (№195-2).

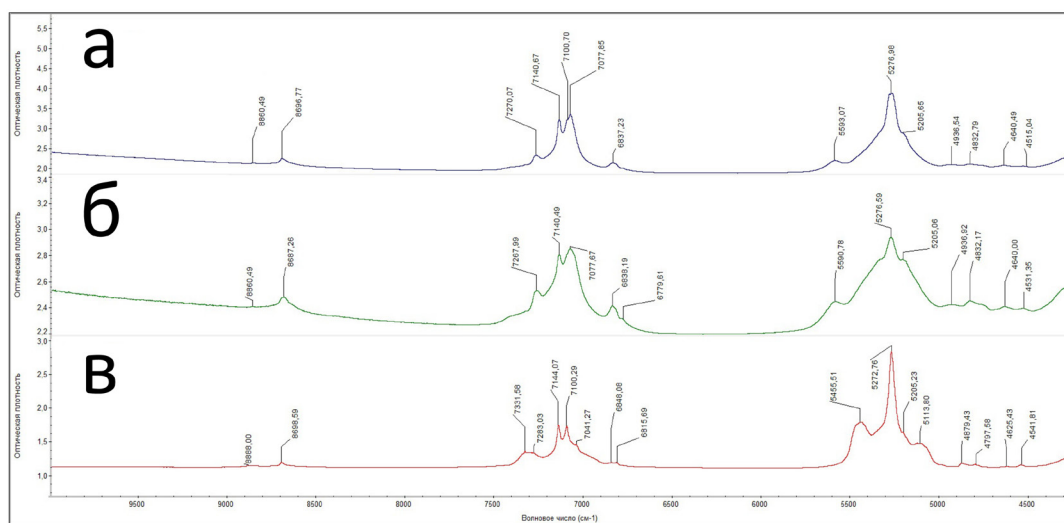


Рис. 9. ИК-спектры изумрудов: а – «африканской» группы, б – «бразильской» группы, в – «колумбийского» образца.

и  $5113\text{ см}^{-1}$ . Такой вид характерен для камней Колумбии [Karampelas S., 2019; Van Meerbeek M., 2009–2010]. Для спектров изумрудов, отнесенных к «африканской» и «бразильской» группам, характерно наличие острого пика в области  $5271\text{--}5279\text{ см}^{-1}$  со слабо выраженным плечом в области  $5195\text{--}5205\text{ см}^{-1}$  и небольшим сглаженным пиком в области  $5586\text{--}5590\text{ см}^{-1}$  (рис. 9).

### Анализ включений

Методом оптической микроскопии было установлено наличие включений в изумрудах,

для которых с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния были определены наименования.

Анализ включений показал, что для группы исследуемых образцов изумрудов наиболее распространенными являются: кальцит, доломит (рис. 10а), флогопит (рис. 10б), магнетит (рис. 10в) и тальк. Единично были встречены: кварц, циркон, шеелит, диаспор, актинолит и гётит. Данные минеральные включения соответствуют сланцевому типу месторождений изумрудов [Huong L.T.T., 2008; Saeseaw S., 2019;

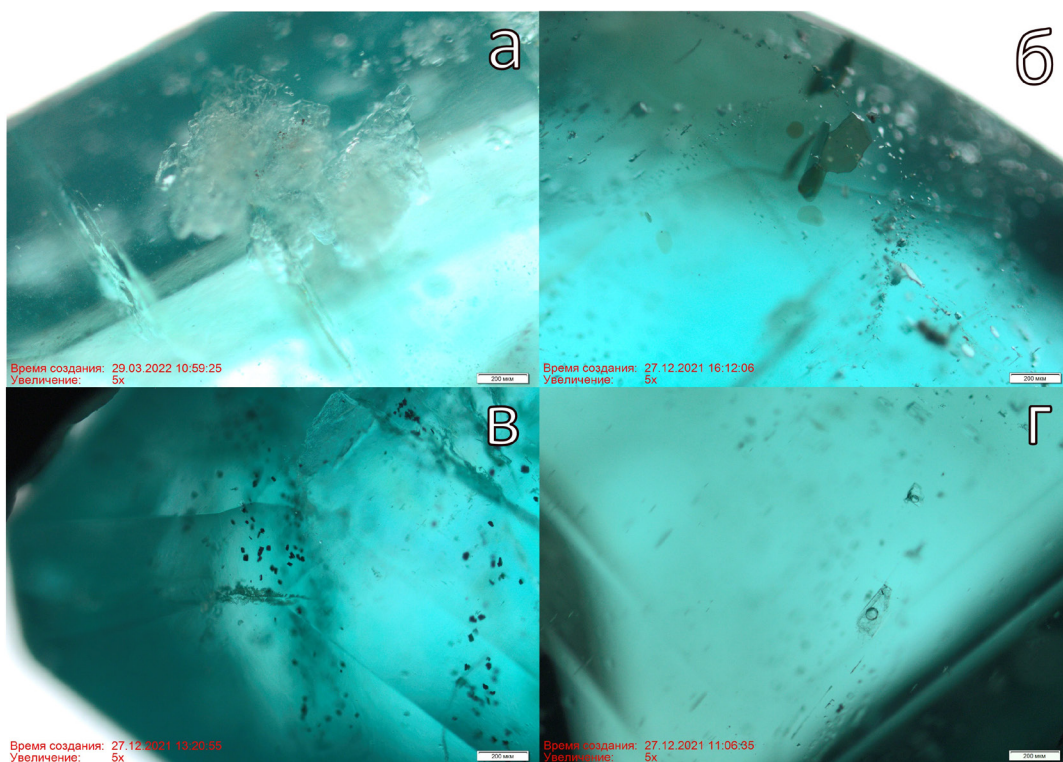


Рис. 10. Фото изумрудов в проходящем свете: а – включения доломита, б – включения флогопита, в – включения магнетита, г – газовой-жидкие включения таблитчатой формы. Масштабная линейка 200 мкм.

Smith C.P., 2009]. Также во всех образцах в разных количествах присутствуют газовой-жидкие включения таблитчатой (рис. 10г), вытянутой или неправильной формы. В «колумбийском» изумруде встречено трехфазное включение рваной формы, что характерно для данного региона.

## Выводы

По результатам исследования оказалось, что в представленной на исследование партии изумрудов из 34 только девять образцов можно отнести к месторождениям Бразилии, в то время как остальные 24, вероятнее всего, соответствуют месторождениям Африки или Мадагаскара и один образец – Колумбии.

## Список литературы:

Киевленко Е.Я. Геология самоцветов. М.: Земля, 2001. 581 с.

Столяров К.П., Григорьев Н.Н. Л. : Химия, 1967. 363 с.  
Aurischio C., Grubessi O., Zecchini P. Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group // Canadian Mineralogist. 1994. Vol. 32. P. 55–68.

Giuliani G., Groat L.A. Geology of corundum and emerald gem deposits: a review // Gems & Gemology. Winter 2019<sub>1</sub>. P. 464–489.

Giuliani G., Groat L.A., Marshall D. etc. Emerald Deposits: A Review and Enhanced Classification // Minerals. 2019<sub>2</sub>, Vol. 9(2). P. 105.

Huong L.T.T. Microscopic, chemical and spectroscopic

investigations on emeralds of various origins. Mainz, 2008. P. 113.

Huong L.T.T., Häger T., and Hofmeister W. Confocal micro-Raman spectroscopy: A powerful tool to identify natural and synthetic emeralds // Gems & Gemology. Spring 2010. Vol. 46. No. 1. P. 36–41.

Karamelas S., Al-Shaybani B., Mohamed F. etc. Emeralds from the Most Important Occurrences: Chemical and Spectroscopic Data // Minerals. 2019. Vol. 9. P. 561.

Saeseaw S., Pardieu V., and Sangsawong S. Three-phase inclusions in emerald and their impact on origin determination // Gems & Gemology. Summer 2014. Vol. 50. No. 2. P. 114–132.

*Saeseaw S., Renfro N.D., Palke A.C. et al.* Geographic origin determination of emerald // *Gems & Gemology*. Winter 2019. Vol. 55. No. 4. P. 614–646.

*Smith C.P. et al.* Inside emeralds // *Rapaport Diamond Report*. 2010. P. 139–148.

*Van Meerbeeck M.* IR and UV-Vis spectroscopy of gem emeralds, a tool to differentiate natural, synthetic and/or treated stones? // *Academiejaar*. 2009–2010.