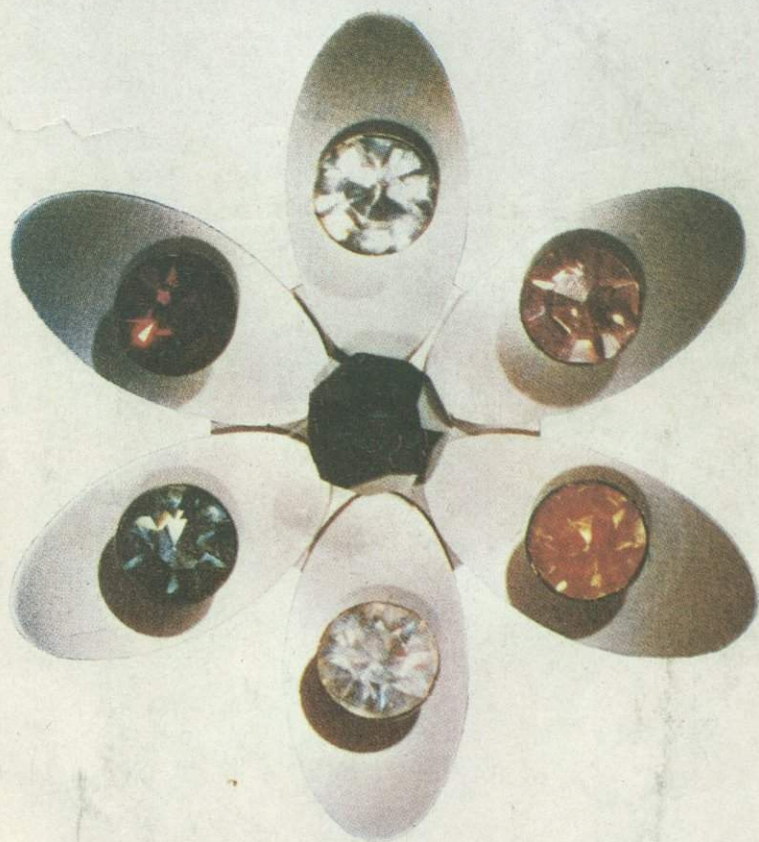


Д. Элуэлл

# ИСКУССТВЕННЫЕ ДРАГОЦЕННЫЕ КАМНИ



Издательство «Мир»

Д. Элуэлл

ИСКУССТВЕННЫЕ  
ДРАГОЦЕННЫЕ КАМНИ

ИСКУССТВЕННЫЕ  
ДРАГОЦЕННЫЕ КАМНИ

Перевод с английского  
В. А. Шибурова

ИЗДАТЕЛЬСТВО «СВЕТЛОТЭХНИКА»  
ЛЕНИНГРАД

1964

СВЕТЛОТЭХНИКА  
ЛЕНИНГРАД

# MAN-MADE GEMSTONES

D. ELWELL

Center for Materials Research  
Stanford University



**ELLIS HORWOOD LIMITED**  
Publishers Chichester

Halsted Press: a division of  
**JOHN WILEY & SONS**  
New York - Chichester - Brisbane - Toronto

Д. Элуэлл

---

# ИСКУССТВЕННЫЕ ДРАГОЦЕННЫЕ КАМНИ

---

Перевод с английского  
канд. геол.-мин. наук Р. А. ИШБУЛАТОВА

Издание второе, исправленное

4633



МОСКВА «МИР» 1986



ББК 35.41  
Э52  
УДК 666.23

Элуэлл Д.

Э52 Искусственные драгоценные камни: Пер. с англ./Предисл. И. Я. Некрасова.—2-е изд.—М.: Мир, 1986.—160 с., ил.

В книге Д. Элуэлла (Великобритания) рассмотрены методы выращивания синтетических минералов, используемых в ювелирной промышленности, в том числе соединений, не имеющих аналогов в природе, описаны их свойства, определяющие пригодность для использования в украшениях.

Для специалистов, выращивающих и обрабатывающих искусственные драгоценные материалы, а также для любителей камня.

Э  $\frac{2802030000-189}{041(1)-86}$  182-86, ч. 1

ББК 35.41

*Редакция литературы по геологии*

Деннис Элуэлл

ИСКУССТВЕННЫЕ ДРАГОЦЕННЫЕ КАМНИ

Научный редактор В. И. Чернышева. Младший научный редактор А. В. Швыряева  
Художник В. Е. Карпов. Художественный редактор А. Я. Мусин  
Технические редакторы З. И. Резник, Е. В. Журавлева. Корректор Т. П. Пашковская

ИБ № 5723

Сдано в набор 05.09.85. Подписано к печати 31.01.86. Формат 60×90<sub>16</sub>. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Гарнитура таймс. Объем 5,25 бум. л. Усл. печ. л. 10,5, в т. ч. 0,5 цв. вкл. Усл. кр.-отт. 22,45. Уч.-изд. л. 12,92. Изд. № 5/4546. Тираж 100 000 экз. Зак. 1624. Цена 1 р. 10 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» 129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО «Первая Образцовая типография» имени А. А. Жданова Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113054, Москва, Валуевская, 28.

© 1979 Dennis Elwell/Ellis Horwood Ltd., Publishers  
© перевод на русский язык, «Мир», 1981; исправления, «Мир», 1986.

## Предисловие к русскому изданию

Драгоценные камни с незапамятных времен завораживают человека, ослепляя его чудесным блеском граней, игрой света и изумительными оттенками окраски. Особое значение и огромную ценность многие камни приобрели после того, как человек научился их обрабатывать, придавать камням сложную и разнообразную огранку, подчеркивая этим лучшие из тех свойств, которые им дала природа. Именно с этих пор рубины, сапфиры, изумруды, шпинели, бирюза, а позднее и алмазы становятся символом власти, богатства и даже служат предметом распри между правителями и причиной жестоких войн. Хороший изумруд или алмаз высоко ценился во все эпохи развития человеческого общества.

В наше время натуральные драгоценные и поделочные камни приобрели еще большую ценность в связи с тем, что их природные ресурсы катастрофически истощаются. Спрос на драгоценные и поделочные камни неуклонно растет во всех странах мира, цены на них быстро повышаются, и поэтому понятно стремление человека научиться получать такие камни искусственным путем. Бурное развитие науки и техники в последние десятилетия сделало это желание вполне реальным.

Известный английский специалист по синтезу драгоценных камней д-р Деннис Элуэлл, автор предлагаемой читателю книги, вводит нас в мир новой науки — геммологии, науки о драгоценных камнях, которую можно считать самостоятельной ветвью минералогии. Более того, сама эта новая наука уже разделилась на два четко оформившихся направления, одно из которых охватывает всестороннее изучение свойств природных драгоценных камней и условий их образования, а другое — искусственное получение драгоценных камней, свойства которых максимально приближались бы к свойствам их природных аналогов.

Несмотря на то что геммология — наука сравнительно новая, во многих странах давно существуют ассоциации, общества и клубы любителей драгоценных камней, не говоря уже о профессиональных объединениях ювелиров. В 1977 г. в Идар-Оберштейне (ФРГ) состоялась XVIII Международная конференция геммологов. На этой конференции обсуждались, в частности, такие важные вопросы, как влияние спиралей роста на окраску природных и синтетических изумрудов, влияние включений, термической обработки и радиации на изменение окраски камня, природа структурных центров, обуславливающих окраску камня, и т. д. Во время конференции по традиции была устроена великолепная выставка природных и синтетических драгоцен-

ных и поделочных камней: опалов из новых месторождений Бразилии, алмазов из ЮАР, сапфиров из Таиланда, цоизита, циркона, шпинели, рутила и турмалинов с острова Шри Ланка. Впервые на этой выставке были широко представлены синтетические камни, в том числе подвергшиеся термической обработке и радиации: жемчуг, александриты, турмалины, корунды и т. д. Все эти коллекции сопровождались детальными каталогами, из которых можно получить сведения не только о месторождении или способе синтеза, но и о всех свойствах камня, его стоимости.

Интереснейшая книга Д. Элуэлла посвящена достижениям специалистов, работающих в области синтеза драгоценных камней. Начиная изложение с краткой исторической справки, автор постепенно знакомит читателя с методами синтеза рубина, сапфира, шпинели, изумруда, алмаза и многих его заменителей и с теми трудностями, с которыми столкнулись специалисты в этой работе. В книге без излишних технических деталей описана сложная аппаратура, используемая для производства синтетических минералов. Особых достижений, и это убедительно показано в книге, исследователи добились в последние два-три десятилетия, когда в разных странах, в том числе и в СССР, была успешно решена проблема массового синтеза столь необходимого промышленности алмаза. Большое внимание автор уделил вопросам экономики этой новой отрасли промышленности, что позволяет читателю отчетливо представить положение, существующее на мировом рынке драгоценных и поделочных камней, перспективы спроса и предложения. Читая эту книгу, проникаешься глубоким уважением к энтузиастам в области синтеза драгоценных камней, этим «алхимикам» современности, успехи которых переоценить невозможно. К их числу принадлежит и автор этой увлекательной книги Д. Элуэлл — один из крупных знатоков и ценителей драгоценных и поделочных камней и великолепный популяризатор синтетического камня.

Д-р геол.-мин. наук  
И. Некрасов

## Предисловие

Эта книга, вероятно, является первым подробным описанием искусственных драгоценных камней. Идея написать ее возникла в связи с тем, что до сих пор не было работ, полностью посвященных такой захватывающей теме, как творчество человека, способного создавать минералы такие же прекрасные, как произведения природы, а иногда и превосходящие их своей красотой.

Автор рассматривал вопрос как с исторических, так и с технологических позиций. История синтеза драгоценных камней важна и интересна, поэтому здесь подробно описаны три ее главных момента: ранняя история производства фаянса и стекла, создание пламенной печи и попытки синтеза алмаза. Современные методы производства искусственных драгоценных камней описаны в тех случаях, когда детально известна их технология. Следует, однако, заметить, что главные производители часто тщательно оберегают секреты используемых ими процессов. Тем не менее внимательные читатели смогут найти в книге достаточно сведений, чтобы применить полученную информацию для выращивания красивых самоцветов у себя в лаборатории, на фабрике или в мастерской.

В книге неоднократно подчеркивается влияние научных исследований на развитие производства искусственных драгоценных камней. Благодаря научным разработкам создано много новых красивых материалов, которые существенно расширили выбор доступных потребителю камней. Чаще всего эти новые материалы — от рутила до кубического циркона — представляют собой дополнительный результат исследований в какой-либо совершенно иной области. Показательным в этом смысле является случай с опалом. Изучение структуры природного минерала открыло возможность синтезировать ювелирный опал, что раньше считалось маловероятным или даже невозможным.

Вполне естественно, что синтез драгоценных камней представляет интерес для специалистов по выращиванию кристаллов, поскольку драгоценные камни — самые красивые кристаллы. Точнее было бы сказать, что наиболее совершенные кристаллы обязательно представляют собой драгоценные камни! Эта книга предназначена в основном для того круга людей, которым автор на протяжении ряда лет читал лекции. Главным образом это гранильщики-любители, проявляющие живой интерес к вопросам производства искусственных драгоценных камней. Книга также может представлять интерес для ювелиров, которым по роду их деятельности приходится сталкиваться с синтетическими самоцветами, и для других лиц, специалистов и любителей, интересующихся камнями и их производством. Уровень изложения

близок к тому, который характеризует журнал «Сайентифик Америкен», и не требует обязательного предварительного знакомства с предметом. Для тех же, кому хотелось бы более подробно ознакомиться с этим вопросом, прилагается библиографический список.

Главы в основном не связаны между собой, за исключением некоторых перекрестных ссылок. Глава 1 посвящена ранней истории производства имитаций драгоценных камней, главным образом в Египте. В ней также приведено краткое описание экспериментов в XIX столетии, которые в конечном итоге привели к созданию промышленности по выращиванию драгоценных кристаллов. В главе 2 в связи с описанием развития работ по созданию первых искусственных материалов, корунда (рубин и сапфир) и шпинели, приводится характеристика метода плавления в пламени и целого ряда современных методов. Этот же принцип соблюден в главах 3—7, причем каждая глава посвящена одному минералу или их группе — изумруд, алмазу, большой группе заменителей алмаза, семейству кварца и опалу и новым окрашенным синтетическим минералам. В каждом случае рассматриваются свойства природных камней, что позволяет ответить на вопрос, является ли полученный синтетический материал истинно аналогом природного или нет. Глава 8 в значительной мере умозрительна, и в ней оцениваются возможности грядущих лет. В главе 9 дается краткое описание методов проверки камней, а также факторов, определяющих их ценность. В приложениях приведены таблицы свойств, краткий словарь специальных терминов и библиография.

Выход в свет этой книги стал возможен благодаря помощи моих коллег, производителей и специалистов, предоставивших необходимую информацию или иллюстрации. В следующем разделе приведен подробный список тех, кому я хотел бы выразить благодарность.

*Деннис Элуэлл,*

Станфордский университет,  
июнь 1978 г.

## Благодарности

При написании этой книги мне помогли, предоставив информацию и иллюстрации, ряд лиц и организаций.

Я весьма благодарен за фотографии и диаграммы: за фронтиспис д-ру У. Бардсли и его коллегам из Royal Signals and Radar Establishment, Молверн, Англия (Copyright © Controller HMSO, London, 1978); за рис. 1.3 Британскому музею; за рис. 1.6 Национальному музею истории природы, Париж; за рис. 2.1 и 9.1 д-ру К. Нассау; за рис. 2.4—2.6 г-ну В. Джевахирджану; за рис. 2.7 д-ру Дж. Рубину из Elvin Corp., Нью-Джерси; за рис. 3.2—3.4, 6.5 и 7.2—7.4 Пьеру Жильсону; за рис. 4.4, 4.7—4.9 д-ру Р. Уэнторфу из General Electric, Скенектади; за рис. 4.6 проф. Т. Холлу; за рис. 5.2 г-ну Х. Шилу из IBM Zurich Laboratory; за рис. 5.4—5.6 г-ну Дж. Уэнкусу из Ceres Corp., Уолтем, Массачусетс; за рис. 6.1 г-ну Д. Кинлоху из Sawyer Research Products; за рис. 6.3, 6.4 и 6.7 д-ру Дж. Сондерсу из CSIRO, Мельбурн, Австралия.

Автор особенно благодарен Розмари Кох из Center for Materials Research Stanford University за рис. 2.9, 3.2—3.4, 6.2, 6.5, 7.2—7.4 и 8.1—8.3.

Я также признателен за предоставленную информацию или образцы: д-ру Дж. Ангусу из Case Western Reserve University; Каролу А. Эндрюсу из Британского музея; г-ну М. Безалелу из Belgard and Frank, Inc.; д-ру Э. Комперхио из Synthetic Crystal Products Corp.; г-ну В. Джевахирджану; Empresa de Couto Trading Co.; г-ну Пьеру Жильсону; д-ру М. Готли из Королевского общества; проф. Т. Холлу; д-ру С. Иимори; У. Джонсону из Морган-Хилл, Калифорния; Laser Technology, Inc.; г-ну Л. Меркеру из NL Industries; г-ну П. Накадзуми, д-ру Ф. Поу, г-ну Л. Ригби, д-ру К. Ватанабе из университета Гунма (Япония).

Я очень признателен за ценную помощь г-ну Б. Сойеру, д-ру Дж. Сондерсу, г-ну Дж. Слокуму, г-ну Дж. Уэнкусу и

особенно Стюарту Самюэлсону (Deltronic Crystal Ind.) и Ларри Ротроку (Union Carbide).

Я также хочу выразить благодарность д-ру Эрику Уайту за то, что он ввел меня в мир драгоценных камней, и д-ру Джону Робертсону и Рону Мерфи, которые помогли мне развить этот интерес.

Наконец, я благодарен моей жене Джин, которая во время подготовки рукописи была моим очень умелым секретарем.

## Введение

Производство драгоценных камней — увлекательная и благодарная тема, и не только для тех, кто делает или использует эти прекрасные минералы.

Материалы, описанные в этой книге, являются *синтетическими* драгоценными камнями. Слово «синтетический» означает, что они синтезированы из их химических составляющих. Настоящая синтетическая разновидность камней, встречающихся в природе, имеет тот же химический состав, что и природный камень, за исключением небольшого различия в содержании примесей. Кроме того, в книге будут описаны новые синтетические материалы, не имеющие аналогов в природе, которые существенно расширили круг драгоценных камней.

В меньшей мере в книге уделяется внимание другой разновидности искусственных драгоценных камней — *имитациям*, которые выполняются из стекла или путем покрытия различных камней слоем окрашенного материала или путем обработки драгоценного камня, свойства которого изменены в результате окрашивания или облучения. Исключение составляют ранние попытки людей, в частности в Древнем Египте, найти заменители природным камням, которые имеют исторический интерес. Из современных материалов такого рода рассматриваются лишь те, которые особенно интересны и привлекательны.

Нередко возникают недоразумения в связи с терминологией, применяемой к искусственным драгоценным камням. Не вызывает сомнений, что голубая пластмасса, обработанная таким образом, что ей придается сходство с бирюзой, является имитацией. Но как назвать материал, изготовленный из природной бирюзы низкого качества, которая дробится, очищается от чужеродных примесей и скрепляется с помощью небольшого количества клеящего вещества? Естественно, это не природный камень, хотя и получен из натуральной бирюзы. Равным образом его нельзя назвать синтетическим, поскольку в природном материале не содержится клеящее вещество. Следовательно, это имитация. Однако если порошок бирюзы сплавляется под воздействием соответствующей тепловой обработки (без изменения химического состава), то такой материал следует назвать *реконструированным* (или *воссозданным*).

Международная конфедерация торговли ювелирными изделиями из серебра, алмазов, жемчуга и камней (СIBJO) характеризуется крайне консервативным отношением к драгоценным камням, созданным человеком, и даже возражает против использования термина «драгоценный камень» при характеристике искусственных материалов. Согласно

такому подходу, настоящий драгоценный камень лишь тот, который создан природой без участия человека. Камень, предназначенный для продажи, должен быть описан в строгом соответствии с установленными правилами, что вполне оправданно, поскольку покупатель должен точно знать, что он приобретает. В соответствии с правилами запрещены и торговые наименования типа «Супералмаз» (которое является моим собственным изобретением!).

Вполне очевидно, что в настоящее время такие жесткие правила неприемлемы, поскольку подобные торговые названия получили широкое распространение, во всяком случае в США. Однако эти правила могут быть официально приняты в качестве обязательных в Европейском экономическом сообществе, что окажет давление на законодателей и в США. Несомненно, что принятие таких правил не обойдется без жестокой судебной борьбы с такими предпринимателями, как Кэрролл Ф. Чэтем, который уже завоевал право называть свои изумруды «культурными». Этот же термин используется для описания жемчуга, полученного путем введения затравок в раковины устриц. Суть спора в том, что словам «синтетический» или «искусственный» присущ некоторый неблагоприятный оттенок, вероятно отпугивающий покупателя с претензиями. Судебные баталии прошлых лет были длительными и захватывающими, поэтому можно полагать, что в стране, где из каждых 125 человек взрослого мужского населения — один юрист, синтетические драгоценные камни еще не раз послужат предметом судебных тяжб.

Поскольку я занимаюсь выращиванием кристаллов, мои симпатии в основном на стороне предпринимателей, и данная книга в большей части посвящена достижениям (а иногда и неудачам) этого производства. В то же время я испытываю искреннее уважение к запросам покупателя и поддерживаю требования, заставляющие ювелиров точно определять природу камней, которые они предлагают. И наконец, я с симпатией и уважением отношусь к цеху ювелиров и к лабораториям по проверке драгоценных камней, которым необходимо принести запоздалые извинения от имени небольшой группы людей, обладающих мастерством выращивания искусственных кристаллов и тем самым как бы вставших на путь обмана.

## Немного истории

### ЧТО ТАКОЕ ДРАГОЦЕННЫЙ КАМЕНЬ?

Драгоценные камни—это очень высоко ценимые за свою красоту, прочность и редкость минералы, которые можно носить в качестве украшения или использовать для декорирования предметов искусства. Невозможно точно определить, что следует понимать под словами «драгоценный камень». С годами вкусы публики менялись, но любой камень, даже обыкновенная прибрежная галька, если она удачно использована в украшении, может высоко цениться и, следовательно, считаться драгоценным камнем.

По оптическим свойствам различные драгоценные камни существенно отличаются друг от друга. Если большинство из них обладают высокой степенью проницаемости для света, то другие, такие, как лунный камень или тигровый глаз, полупрозрачные или дымчатые, а небольшая часть камней, например лазурит, непрозрачна. В большинстве своем драгоценные камни окрашены, и именно цвет многих из них, в том числе рубина, изумруда, опала и александрита, является самой важной характеристикой и придает камням их привлекательность. Бесцветные камни также пользуются чрезвычайно большой популярностью, наиболее ярким примером является алмаз. Красота бесцветных камней зависит в основном от двух свойств, известных как *блеск* и *псевдохроматизм* («игра цветов»). Псевдохроматизм—это цветовой эффект, демонстрирующий цвета спектра, который можно наблюдать при дисперсии света, словно он проходит сквозь призму или через дождевые капли, когда они образуют радугу. Блеск—это способность драгоценных камней собирать свет под широким углом и отражать его к глазу. Этот эффект значительно усиливается огранкой драгоценного камня—игрой множества небольших *граней*, умело вырезанных под точно выбранными углами. При повороте ограненного камня свет отражается от непрерывно сменяющихся друг друга поверхностей, и визуальная красота камня зависит от его блеска, а также сочетания блеска и «игры цветов». Красота и ценность камня максимальны лишь тогда, когда он представлен *монокристаллом*.

Что такое «монокристалл», трудно понять неподготовленному читателю. Если бы с помощью «атомного» микроскопа мы смогли заглянуть внутрь кристалла, то увидели бы, что атомы расположены в правильной последовательности и между двумя любыми противоположными краями кристалла относительно простое распределение атомов многократно повторяется. В соответствии с такой симметрией внешние грани (обычно называемые габитусными или естественными гранями) образуют друг с другом постоянные углы, и потому зачастую минерал в виде отдельного кристалла можно определить по

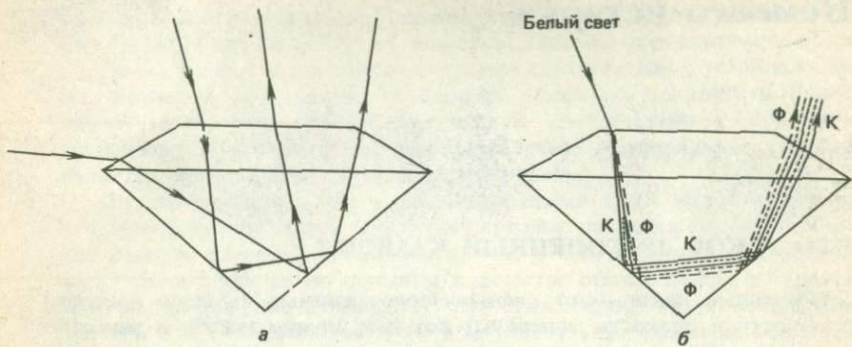


Рис. 1.1

*а*—блеск зависит от способности кристалла отражать свет. Камень с сильным блеском большую часть света отражает, и только немного света проходит сквозь кристалл; *б*—игра цветов—разложение белого света на цвета спектра (или радуга). К—красный свет, Ф—фиолетовый свет.

его внешнему виду. Хорошим примером проявления характерной формы минерала из семейства драгоценных камней является *горный хрусталь*—бесцветные кристаллы кварца, впервые найденные в Альпах, от которого и произошло слово «кристалл». Оно восходит к греческому «кристаллос», означающему «лед», так как в древности полагали, что горный хрусталь представляет собой лед, образовавшийся из воды, навсегда застывшей вследствие сильных холодов, царящих высоко в горах.

Некоторые драгоценные камни не являются монокристаллами, среди них наибольшую ценность представляет опал, характеристики которого приведены в гл. 6. В *поликристаллических* материалах внутренние границы между слагающими их очень мелкими «кристаллитами» рассеивают свет таким образом, что вещество становится полупрозрачным или даже непрозрачным. Вот почему прозрачный кристалл кварца, раздробленный молотком на мельчайшие кусочки, превращается в довольно тусклый белый порошок. В качестве еще одного примера можно привести мел, представляющий собой непрозрачную форму карбоната кальция. Он совершенно прозрачен, если образует монокристаллы, которые геологи называют *кальцитом*. Стекло также прозрачно и широко используется для изготовления недорогих украшений. Стекла отличаются от монокристаллов тем, что в них отсутствует правильное расположение атомов и наш «атомный микроскоп» обнаружил бы довольно хаотическую структуру, без выдержанной упорядоченности, свойственной кристаллическим материалам. Отсутствие упорядоченного строения неизбежно приводит к тому, что стекла лишены внутреннего отражения, присущего кристаллическим драгоценным камням, и потому их нельзя сравнивать с монокристаллами.

Труд гранильщика дает наибольший эффект только при работе с монокристаллами, когда грани на драгоценном камне располагаются под углами, соответствующими кристаллографическим характеристикам материала. Все прозрачные камни, включая драгоценные—алмаз,

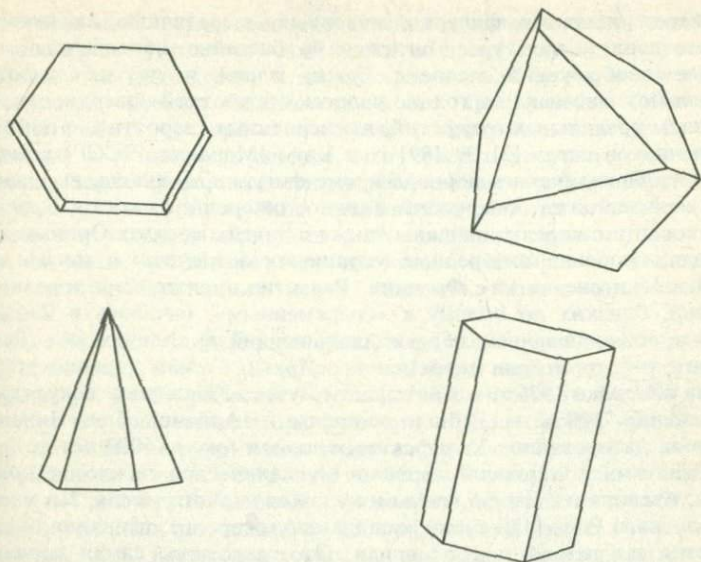


Рис. 1.2. Монокристаллы характерной внешней формы (габитуса) с отдельными гранями, ограничивающими кристалл. Показаны возможные формы кристаллов корунда, включая рубин и сапфир.

изумруд, рубин и сапфир, являются монокристаллами, поэтому потенциальный изготовитель должен уметь их выращивать. Это же требование является основополагающим при промышленном производстве целого ряда кристаллов, предназначенных для самого широкого применения. Большинство искусственных кристаллов описано в книге Арема [1], а также в специальных книгах и научных журналах.

## ДРАГОЦЕННЫЕ КАМНИ В ДРЕВНОСТИ

Использование минералов и различных костей животных в целях украшения и охраны от злых духов имеет очень давнюю историю. Впервые ювелирные украшения стали использоваться, вероятно, во время последнего ледникового периода, приблизительно между 40 000 и 20 000 лет до н. э. Возраст резных статуэток женщины и животных, обнаруженных в Моравии, в центре Европы, определенный радиоуглеродным анализом, равен 25 000 лет, резные предметы, которые, вероятно, имели религиозное значение, играли важную роль в жизни охотников в позднем палеолите. Пещерная живопись относится к той же культуре и, вероятно, является наиболее хорошо известной ее частью, поскольку произведения пещерного художника более драматичны, чем современные им резные изделия или ожерелья.

На ранних этапах резьба выполнялась по серпентину, слоновой кости и костям других животных, известняку, гематиту, оленьему рогу и камню. Самыми замечательными из всех обнаруженных

предметов являются фигурки животных, вырезанные из янтаря и относящиеся к культуре Маглемозе в бассейне Балтийского моря. Резные изображения медведя, лося, оленя и других животных привлекают внимание не только узором, обработкой поверхности, но и наличием правильных отверстий, высверленных, вероятно, с помощью наконечников стрел [2]. В 1891 г. в Брю (Моравия, ЧССР) в могиле охотника Ориньякского периода кроме фигурки мужчины, вырезанной из бивней мамонта, обнаружено длинное ожерелье из кости. Браслеты из раковин и ожерелья найдены также в других могилах Ориньякского периода, особенно интересные украшения встречены в могиле двух детей в Ментоне на юге Франции. Развитие производства ювелирных изделий, близких по облику к «современным», началось в Западной Азии с возникновением первых цивилизаций в долинах рек Тигр и Евфрат, на территории современного Ирака. Самым древним предметом на выставке 1976 г. в Британском музее «Ювелирное искусство на протяжении 7000 лет» [3] было ожерелье из Арпачии, близ Ниневии в Ассирии, датированное Халафским периодом (около 5000 лет до н. э.). В ожерелье использованы обсидиан (вулканическое стекло), раковины каури, бусинки из темной глины и кулон из черного камня. По мнению Маллоуэна и Розе [4], обнаруживших это ожерелье, глиняная бусинка является подделкой под обсидиан. Это, вероятно, самая первая из известных попыток человека имитировать природные продукты. Раковины каури были первоначально заполнены красным пигментом — ранняя попытка человека подправить природу. Сочетание черного и красного цветов, наиболее популярное в тот период, часто используется и в современной керамике.

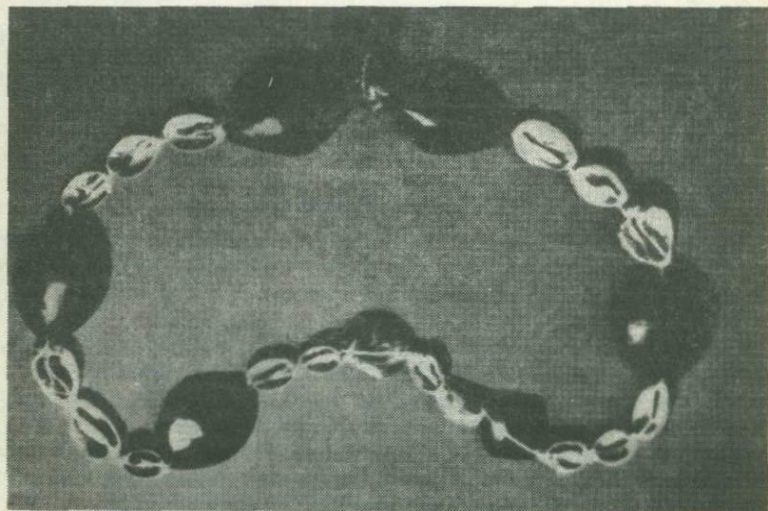


Рис. 1.3. Ожерелье из Арпачии (территория современного Ирака). Датируется приблизительно 5000 г. до н. э. В ожерелье одна бусина — имитация обсидиана, изготовленная из глины; раковины каури первоначально были заполнены красным пигментом.

Египетская цивилизация непосредственно следовала за месопотамской, и ювелирные украшения этой эпохи по праву считаются самыми выдающимися по художеству и исполнению во всей истории ювелирного искусства периода, предшествующего христианству. Многим знакомы изящные ювелирные изделия, обнаруженные в гробнице Тутанхамона, и существует мнение, что красота рисунка и уровень исполнения, характерные для египетских ювелирных изделий 4000-летней давности, никогда не были превзойдены. Египтяне были очень искусными золотых дел мастерами и использовали такие материалы, как бирюза, халцедон, лазурит и другие камни. Ювелирные украшения помимо чисто декоративных целей служили знаком социального отличия.

Несомненно, изысканные ювелирные изделия, созданные во времена XVIII династии (1559—1353 гг. до н. э.), берут начало от примитивных украшений доисторического периода. Каменные бусы довольно обычны для так называемого Бадарийского периода, когда уже были известны металлы, но орудия производства еще выполнялись из камня [5]. Бадарийцы занимались сельским хозяйством, жили в примитивных хижинах, но достигли высокого уровня мастерства в резьбе по слоновой кости. Они использовали для украшений также раковины, зубы, семена, рога, кости, в которых высверливали отверстия и затем нанизывали их на жилы. В этот же период наблюдались и попытки «улучшить природу», например бусинки покрывали синей краской, полученной из медьсодержащих минералов.

Драгоценные камни занимали важное место в торговле с очень давних времен, и уже в 5000 г. до н. э. начали развиваться торговые пути. Египтяне использовали бирюзу, добываемую в рудниках на Синайском полуострове, кроме того, они ввозили изумруд и лазурит из Афганистана. Лазуритовые копи в Бадахшане и разработки бирюзы на Синае являются самыми древними из действующих рудников. Лазурит—голубой минерал с вкраплениями золотистого пирита—до сих пор добывают главным образом в Афганистане. Первые изображения сцен с участием золотых дел мастеров были обнаружены в гробнице Небемахета и относятся к IV династии (около 2600 г. до н. э.). Эти люди принадлежали к классу ремесленников, и их социальное положение было средним между писцами и сельскохозяйственными рабочими [6].

## ПЕРВЫЕ ИСКУССТВЕННЫЕ ДРАГОЦЕННЫЕ КАМНИ

Можно предположить, что количество имеющихся драгоценных минералов, особенно ввозимого извне лазурита, явно не удовлетворяло спрос. Первой попыткой разрешить эту проблему было покрытие внешне непривлекательного природного минерала стеатита слоем глазури с тем, чтобы придать ему вид малахита или лазурита. Стеатит—гидратированный силикат магния—представляет собой разновидность талька и является одним из самых мягких природных минералов. Он был обнаружен в Египте в Гебель-Фатире, менее чем в 100 милях от селения Бадари (по имени которого был назван Бадарийский период). Этот минерал легко резать, из него легко изготавливать бусинки. Нагревание способствует отверждению внешнего слоя, но не



приводит к плавлению камня, поэтому стеатит очень удобен для покрытия глазурью. Ожерелье, найденное при раскопках в Бадари (датируется примерно 4000 г. до н. э.) сделано из стеатита, покрытого зеленой глазурью. Примерно к тому же времени относится создание и голубой глазури. Древние глазури не были истинно стекловатыми, их приготавливали из окрашенной мятой глины, которую наносили на бусинку, а затем обжигали. Получение настоящей глазури стало возможным только с развитием технологии за счет повышения температуры обжига или, напротив, снижения температуры плавления глазури в результате добавок поташа или какого-либо другого материала.

Попытки сделать бусинки, напоминающие лазурит, были охарактеризованы [7] как «первый шаг человека в мир синтеза нужного ему минерала». Позднее стеатит был заменен *фаянсом*—искусственным материалом, который получали из тонко измельченного кварца и затем покрывали глазурью. Этот очень красивый материал пользовался широкой популярностью на протяжении многих столетий до нашей эры. Технические детали производства фаянса полностью не известны, хотя удалось получить достаточно обширную информацию по раскопкам, рисункам и имитациям. Производство фаянса, вероятно, началось в Месопотамии около 4500 г. до н. э. Ожерелье, найденное сэром Леонардом Вули в Уре («Ур Халдейский») в Ираке, содержит фаянсовые бусинки и датируется примерно 3000 г. до н. э. Однако наивысшего расцвета искусство фаянса достигло в Египте.

Фаянс на 90—99% состоит из порошкообразного кварца, полученного истиранием кварцевой породы, с добавками окисей алюминия, кальция, железа, магния, калия и натрия. Кварц не плавится, пока температура не достигнет  $1610^{\circ}\text{C}$ , что было за пределами возможностей ранних цивилизаций, но он размягчается при температуре около  $1000^{\circ}\text{C}$ , и материал, содержащий примеси, мог, вероятно, спекаться при нагревании и при более низких температурах. По мнению Ходжеса [7], для этого достаточно температуры около  $950^{\circ}\text{C}$ , что все же значительно выше температуры пламени домашнего очага, поэтому необходимо было применение каких-либо приспособлений для продувания воздуха над горящим древесным углем. Первоначально «баба», или мастер по изготовлению фаянса, в качестве воздушной трубки использовал папирусный тростник с глиняным наконечником. Печь состояла из керамического горшка на подставке, наполненного древесным углем. Позднее, во времена Нового Царства (1559—1085 гг. до н. э.), для получения струи воздуха стали использовать кожаные мехи, а обжиг выполняли в печах, похожих на те, которые применялись для обжига керамики. Температуры обжига у египтян не могли превышать  $1100^{\circ}\text{C}$ , поскольку тигли, в которых варили стекло (и вероятно, глазурь), при этой температуре стали бы плавиться [8]. Считалось, что для получения хорошего фаянса тигли должны быть снабжены крышками, чтобы предохранить материал от попадания дыма [7].

Полагают, что порошок кварца смешивали с водой или с каким-то раствором до получения пастообразной массы, которую затем формовали, в основном вручную [9]. Найдено много тысяч форм, предназначенных для производства бусин, скарабеев и других предметов. В

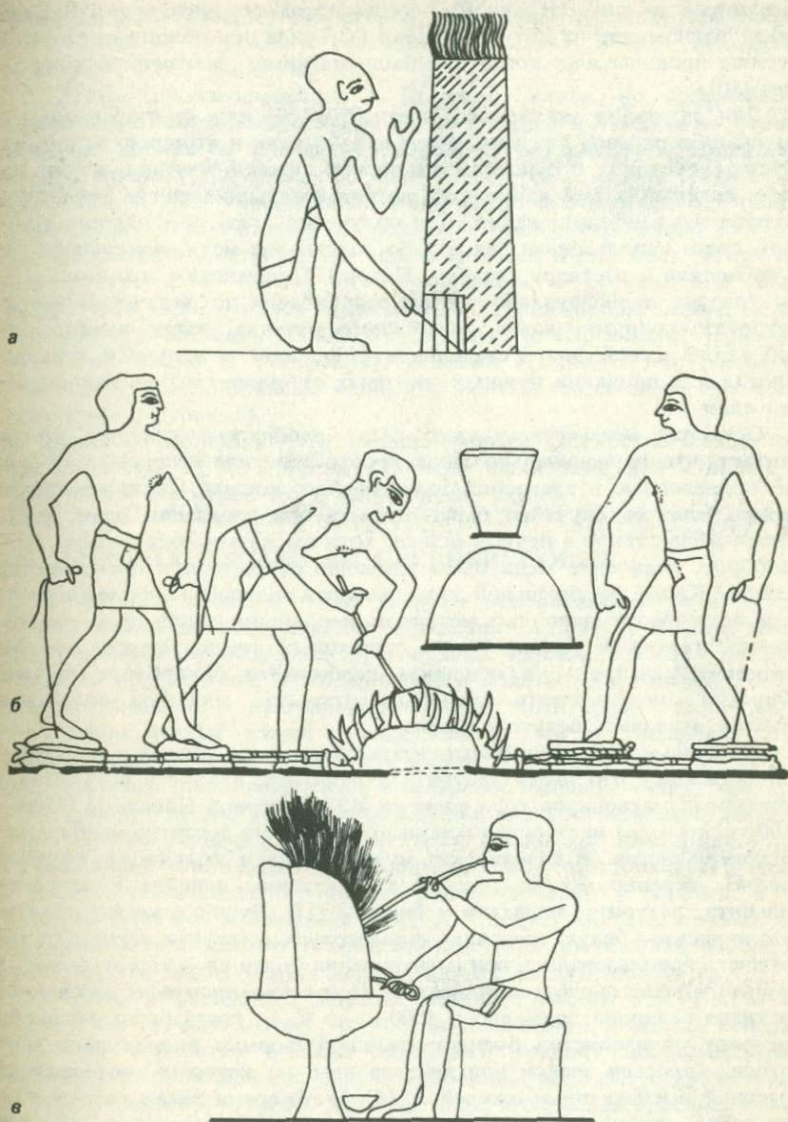


Рис. 1.4.  
 а — наиболее ранний вариант печи, используемой для производства гончарных изделий и также, вероятно, фаянса (по Бени-Хазану); б — последующий вариант печи с более высокой температурой, получаемой за счет продувания воздуха с помощью ножных кузнечных мехов; в — небольшая печь с воздушной трубкой и подставкой (чашей) для древесного угля.

некоторых из них сохранились следы исходного материала. Бусины сразу нанизывали на нитку, которая выгорала при обжиге, а крупные бусины прокалывали, когда они были мягкими, заостренным предметом [10].

Для придания желаемого цвета бусины или другие предметы опускали в раствор глазури, затем высушивали и вторично отжигали. Глазурь состояла в основном из порошка окиси кремния, но, кроме того, содержала 25% карбонатов натрия и кальция, иногда небольшое количество карбоната калия. Для получения столь популярного голубого цвета использовали какое-либо соединение меди, измельчали его и добавляли к раствору глазури. Петри [11] установил, что компоненты глазури первоначально частично сплавляли до получения пасты, которую «подрумянивали» до нужного оттенка, затем измельчали, добавляли к ней воду, смешивали с флюсом и получали глазурь. Иногда для придания нужных цветовых оттенков глазурь наносили в два слоя.

Остается неизвестным, как была изобретена глазурь. Петри считает, что первоначально люди просто заметили кварцевые камешки, оплавленные в древесной золе горячего костра. Согласно другой версии, глазурь случайно была открыта при плавлении меди, когда обнаружили стекло в печном шлаке, хотя высказывалось мнение, что, наоборот, плавление меди было случайно открыто при производстве фаянса! Кроме растительной золы, которая являлась наиболее вероятным источником щелочных металлов, необходимых для производства стекла из окиси кремния при умеренных температурах, следует упомянуть «натрон», в основном карбонат и бикарбонат натрия. Попытки смоделировать случайное открытие способов получения глазури оказались безуспешными.

Фаянсовые бусинки в большинстве своем были синими или зелеными, поскольку это цвета лазурита и малахита, наиболее популярных природных материалов того времени [12]. В период Накада II (3500—3100 г. до н. э.) мастерство использования цвета достигло наибольшего совершенства. В Британском музее имеются экспонаты, которые вполне уверенно можно отнести к имитациям оливина и зеленого кальцита, лазурита, малахита и бирюзы [13]. Бусинки имеют различную окраску — белую, красную, фиолетовую, желтую и черную, и эти же цвета использовались при изготовлении более сложных изделий из фаянса в виде листьев или цветов. Искусство производства фаянса достигло вершины примерно к 1500 г. до н. э., когда было налажено массовое производство бусинок сложной формы: в виде лепестков лотоса, колосьев злаков или листьев ивы, из которых составлялись красивые и изысканные ожерелья [14]. В это время также развивается искусство инкрустации, например изготавливаются застежки для ожерелий из белого фаянса с разноцветным растительным орнаментом.

Казалось, бы, открытие глазури должно было дать толчок к широкому использованию стеклянных бус в качестве модных украшений, поскольку из глазурированного материала также можно было делать бусы. Тем не менее стеклянные бусы получили распространение в Египте только во времена XVIII династии, много лет спустя после появления первой бадарийской глазури. Трудно найти этому

объяснение. Очевидно, это скорее дело вкуса публики, чем умения изготовителей, поскольку стеклянные бусинки иногда находят в раскопках более ранних времен.

Стекло, производившееся в Древнем Египте, по сравнению с современным содержало меньше окиси кремния и извести, но больше окислов железа и алюминия, а также значительное количество второстепенных примесей. Для получения стекла использовали смесь кварцевого песка, карбоната кальция, натрона и красителя. Процесс варки включал две стадии. Сначала при температуре около 750°C из приготовленной шихты делали «спёк», а затем в глиняных тиглях при температуре 1000—1100°C его превращали в стекло. Оно было бесцветным, если в шихту не вводились окрашивающие элементы, или цветным при введении добавок: пурпурным (с марганцем), черным (с железом), синим (с кобальтом), зеленым (с медью или железом), красным (с красной окисью меди) или желтым (со свинцом, возможно совместно с сурьмой).

Египтяне полагали, что окраска — более важное качество, чем прозрачность, и, по-видимому, ценили фаянсовые или стеклянные бусы в той же мере, что и натуральные камни.

## ОТ ДРЕВНИХ ВРЕМЕН ДО СРЕДНЕВЕКОВЬЯ

Ювелирные изделия очень широко использовались и в других ранних цивилизациях, например в текстах Ветхого и Нового завета уже упоминается несколько драгоценных камней. Греки и римляне отдавали предпочтение декорированным золотым украшениям, питая меньше симпатии к драгоценным камням, хотя среди римлян были популярны резные камни в виде камеи. Они же первыми стали использовать алмазы. В так называемые «темные века» был создан ряд действительно прекрасных ювелирных изделий, таких, как кресты, броши, гребни, украшенные самыми разными камнями. Ювелирные изделия существовали при всех известных цивилизациях, и оригинальные стили возникли, например, у ацтеков в Мексике, у инков в Перу, у китайцев в период династий Хан, у ашанти и их предшественников в Западной Африке. Следует сказать, однако, что до сравнительно недавнего времени заметных достижений в области производства новых искусственных камней не отмечалось.

Огранка камней была впервые введена в Европе в XVI в., и это постепенно привело к тому, что бесцветные камни, довольно невзрачные при обработке в виде лишенного граней кабошона, стали завоевывать популярность. Слово «кабошон» восходит к древнефранцузскому *saboché* — голова. Хотя цветные, и особенно красные, камни сохранили свою ценность, примерно с XVI в., вероятно во времена правления короля Генриха VIII, широкую популярность приобретает алмаз.

В средние века драгоценные камни наделяли почти магическими свойствами. В своем великолепном сочинении «Очерк о происхождении и свойствах камней», написанном в 1672 г., Роберт Бойль [15] говорит: «Не подлежит сомнению, что редкость, блеск и ценность камней послужили причиной того, что во все времена они считались самыми прекрасными и самыми изысканными созданиями природы».

Бойль был склонен верить в то, что камни могут исцелять от болезней: «Мне самому никогда не приходилось наблюдать какое-либо проявление могущества этих твердых и дорогих камней (алмазов, рубинов, сапфиров), которые обыкновенно носят в кольцах. Но, принимая во внимание, что лекари на протяжении стольких веков считали обязательным добавлять кусочки драгоценных камней в некоторые из самых лучших лекарств от болезней сердца, а также что многие известные представители этой профессии, в том числе лично знакомые мне, писали или говорили мне о замечательном действии некоторых камней (особенно хрусталя<sup>1</sup>), свидетелями которого им доводилось быть... я не могу сразу отвергнуть все те целебные качества, которые традиция и люди приписывают этим благородным минералам».

Бойль верил, что измельченные камни, добавленные в лекарства, могут оказывать благотворное воздействие, что путем добавления к жидкости незначительных количеств минералов можно создать минеральные «воды», похожие на воды из естественных источников. Эту гипотезу нельзя считать необоснованной. Бойль был одним из величайших химиков своего времени и первым установил, что камни в природе образуются из флюидов, а их цвет обусловлен небольшим количеством примесей металлов. Он произвел первое описание камней, измерил их плотность, а также отметил, что рубин и сапфир обладают сходными свойствами, за исключением цвета. Бойль, кроме того, охарактеризовал естественную форму, или «габитус», кристаллов и выдвинул теорию, что правильные формы кристаллов образуются в результате регулярного расположения «корпускул»: еще одна гипотеза, не очень далекая от истины. «Очерк» также содержит описание экспериментов по изготовлению драгоценных камней, но поскольку обязательным процессом каждого опыта было растворение в воде, то полученные «камни» были весьма недолговечны.

Средневековое было периодом расцвета алхимии. Вполне возможно, что алхимики делали попытки выращивать драгоценные камни из смесей минералов или химических соединений путем нагревания их в печи. Язык их отчетов в большинстве случаев не позволяет точно понять, что они делали или собирались делать. Не сохранились записи непосредственно и о синтезе драгоценных материалов. Конечно, основная забота алхимиков заключалась в получении золота из простых металлов, но можно предположить, что они пытались получить также рубин, алмаз, сапфир и другие драгоценные камни.

## XIX ВЕК

Современная история создания искусственных самоцветов началась в 1837 г., когда французский химик Марк Годен, сплавив две соли — квасцы (сульфат калия и алюминия) и хромат калия, получил кристаллы рубина весом примерно в 1 карат (0,2 г) [16]. Эксперименты Годена явились продолжением ряда аналогичных исследований, проводимых минералогами, которые пытались воспроизвести или смоделировать естественную кристаллизацию в породах. Самые ранние из

<sup>1</sup> Имелся в виду кварц.

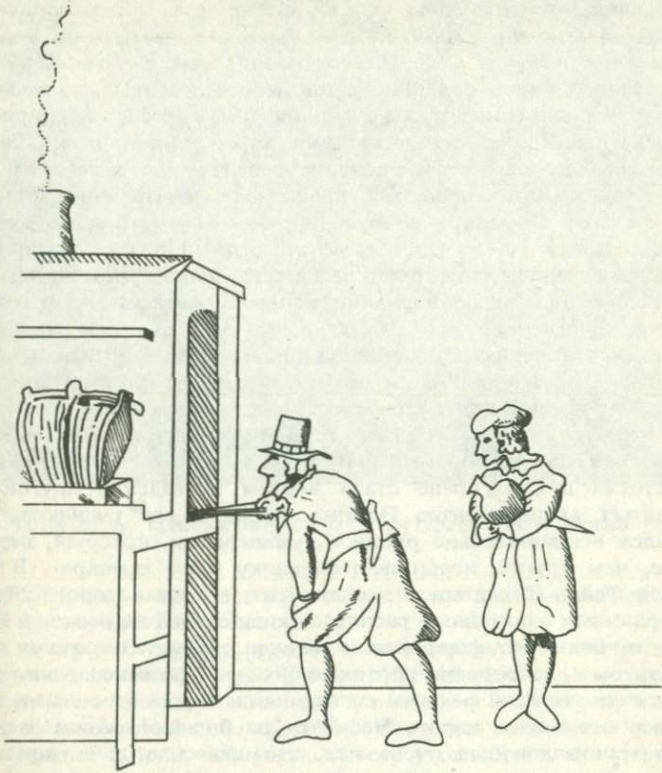


Рис. 1.5. Средние века. Первый французский специалист по глазури Жан Тутин обжигает в своей печи глазурованные украшения. Оригинал рисунка датируется 1610 г.

таких экспериментов были выполнены в Англии Холлом [17] и Уоттом [18], изучавшими кристаллизацию лав в окрестностях Эдинбурга, а также на Этне и Везувии.

Успешный синтез Годена был воспроизведен рядом других французских и немецких химиков, экспериментировавших с различными солями в качестве компонентов для получения рубина. Работы того времени заложили основы метода получения кристаллов, который теперь известен как *выращивание с флюсом* или, по терминологии специалистов, *кристаллизация из раствора в расплаве*. Этот метод основан на растворении материалов с высокой точкой плавления в растворителе, или «флюсе», имеющем значительно более низкую точку плавления. Кристаллы тугоплавкого компонента получают путем охлаждения раствора-расплава или испарением растворителя аналогично тому, как кристаллы сульфата меди образуются из водного раствора. Получение кристаллов рубина стало возможным только благодаря тому, что было уже известно, что рубин состоит из окиси алюминия и примеси окиси хрома, придающей ему красный цвет.

Одновременно с попытками добиться прогресса в деле получения крупных кристаллов рубина Дж. Эбельмен искал способ получения кристаллов изумруда [19]. Он растворял низкосортный изумруд в расплавленной окиси бора  $B_2O_3$ , поэтому в его опытах имела место скорее *рекристаллизация*, а не *синтез*, другими словами, кристаллы образовывались из собственных химических компонентов. Эбельмену не удалось получить изумруд ювелирного качества, и первому успешному синтезу этого минерала предстояло ждать еще 40 лет—до 1888 г., когда Отфель и Перре [20] ввели новые растворители—молибдат лития  $Li_2Mo_2O_7$  и ванадат лития  $LiVO_3$ . Образующиеся кристаллы изумруда были очень мелкими, но впоследствии модификация этого метода была успешно применена в промышленном производстве ювелирного изумруда, о чем более подробно рассказано в гл. 3.

Первые эксперименты обычно проводились с использованием печей крупных фабрик. Электроэнергия для печей являлась новшеством в то время, когда повсеместно применялся газ или твердое топливо. Эксперименты Эбельмена, например, выполнялись на знаменитой французской фабрике фарфора в Севре, а фабрика по производству стекла в Сен-Гобене стала местом проведения другой серии знаменитых экспериментов Эдмона Фреми и его учеников. Фреми занимался исключительно рубином, «минералом, который, вероятно, больше, чем другие, испытывал смекалку и ум химиков». В 1877 г. Фреми и Фейль [21] описали эксперимент, в ходе которого 20—30 кг раствора окиси алюминия в расплаве окиси свинца нагревали в течение 20 сут в большом фарфоровом сосуде. Кристаллизация явилась результатом одновременно протекающих процессов испарения растворителя и химической реакции со стенками сосуда и печными газами, например с водяным паром. Несмотря на большой объем расплавов, размер кристаллов был очень мал, что объясняется неудовлетворительным регулированием температуры печи. Кристаллы Фреми были выставлены в Естественно-историческом музее в Париже. К. Нассау и Дж. Нассау [22] сообщали об одном эксперименте, когда в 12-литровом тигле было получено 24 000 кристаллов общим весом 1200 г. Подобного рода попытки продолжались вплоть до XX в., но экспериментаторам не удалось разрешить проблему ограничения количества зарождающихся кристаллов. Рубины были слишком мелкими, а стоимость производства слишком высокой, чтобы они могли составить коммерческую конкуренцию натуральным камням. Тем не менее некоторые искусственные кристаллы использовались в ювелирных изделиях. Подробное описание экспериментов Фреми дается в книге «Синтез рубинов», опубликованной в 1891 г.

Временная утрата интереса к методу с использованием флюсов (плавней) произошла в результате развития более перспективного метода плавления в пламени горелки. Примерно в 1886 г. на рынке появился и приобрел большой спрос новый тип кристаллов рубина, обладающих лучшей формой и качеством по сравнению с кристаллами Фреми. Они получили название женевского рубина, хотя точное место и метод их производства были неизвестны; широко сообщалось только, что эти камни сумел сделать некий «предприимчивый священник». До недавнего времени полагали, что эти рубины были «реконструированы» путем сплавления мелких кусочков рубина, но, согласно

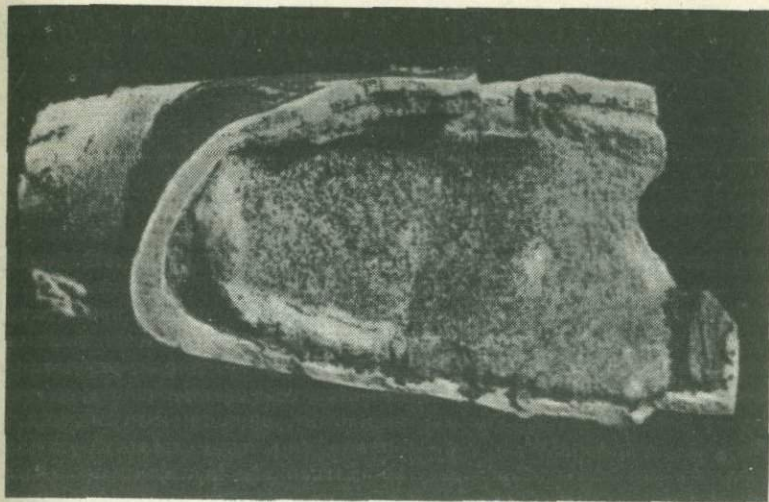


Рис. 1.6. Фотография кристаллов рубина в футеровке печи Фреми (конец XIX в.).

К. Нассау [23], они скорее всего были получены плавлением порошка в простой кислородной горелке.

Успех женевского рубина произвел особенно большое впечатление на одного из учеников Фреми Огюста Вернейля. Он начал серию экспериментов по кристаллизации рубина методом плавления в пламени<sup>1</sup> без использования флюса. К 1891 г. Вернейль разработал новую, очень удачную печь, работавшую на смесях угольного газа и кислорода или водорода и кислорода, в которой могла быть достигнута температура до 2050° С, достаточная для плавления рубина, и получил кристаллы, значительно превосходящие женевские. Хотя подробности конструкции горелки Вернейля были опубликованы лишь в 1904 г., его работа послужила твердой основой для успешного производства самоцветов в широком масштабе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arem J. L.*, Man-Made Crystals, Smithsonian Press, Washington, 1973.
2. *Powell T. G. E.*, Prehistoric Art, Thames and Hudson, London, 1966.
3. *Jewellery through 7000 Years*, British Museum Publications, London, 1976.
4. *Mallowan M. E. L.*, *Rose J. C.*, Excavations at Tall Arpachiya, 1933, Iraq II (1935).
5. *Murray M. A.*, The Splendour that was Egypt, Sidgwick and Jackson, London, 1963.
6. *Wilkinson A.*, Ancient Egyptian Jewellery, Methuen, London, 1971.
7. *Hodges H.*, Technology in the Ancient World, Penguin, London, 1970.
8. *Turner W. E. S.*, Journal of the Society of Glass Technology, 38 (1952), 436.
9. *Lucas A.*, *Harris J. R.*, Ancient Egyptian Materials and Industries, 4th Edition, Edward Arnold, London, 1962.

<sup>1</sup> В литературе можно встретить и другие названия этого метода: «метод Вернейля» (наиболее распространено), «метод газопламенной кристаллизации», «газопламенный метод». — *Прим. перев.*

10. *Reisner G. A.*, Excavations at Kerma, IV—V, Harvard University Press, 1923.
11. *Petrie W. M. F.*, Arts and Crafts of Ancient Egypt, T. N. Foulis, London, 1910.
12. *Erman A.*, Life in Ancient Egypt, Macmillan, London, 1894.
13. *Andrews C. A. R.*, (British Museum) private communication.
14. *Aldred C.*, Jewels of the Pharaohs, Thames and Hudson, London, 1971.
15. *Boyle R.*, An Essay about the Origins and Virtues of Gems, 1672, reprinted by Hafner, New York, 1972.
16. *Gaudin M. A.*, Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, 4 (1837), 999.
17. *Hall J.*, Edinburgh Roy. Soc. Trans., 5, (1805), 8, 56.
18. *Watt G.*, Phil. Trans. (1804), 279.
19. *Ebelmen J.*, Ann. Chim. Phys. (3), 22 (1848), 211, 213.
20. *Hautefeuille P.*, *Perrey A.*, Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, 106 (1888), 1800.
21. *Frémy E.*, *Feil C.*, Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, 106 (1888), 565.
22. *Nassau K.*, *Nassau J.*, Lapidary Journal, 24, (1971), 1284.
23. *Nassau K.*, Journal of Crystal Growth, 5 (1969), 338.

## Рубин, сапфир и шпинель

Рубин и сапфир — минералы, которые хотя и различаются по внешнему виду, обладают идентичной кристаллической структурой и свойствами, за исключением присутствия незначительных концентраций элементов-примесей, придающих им характерные цвета. Еще в 1672 г. Роберт Бойль отметил, что «твердость рубина и сапфира настолько одинакова, что ювелиры считают их одним камнем, различающимся только цветом», и подтвердил эту мысль указанием на одинаковый удельный вес [1]. Рубин и сапфир состоят в основном из окиси алюминия  $Al_2O_3$ , кристаллическую форму которой минералогии называют *корундом*. Применение термина «глинозем» к этим материалам нередко приводит к путанице, поскольку он относится ко всем формам окиси алюминия, а название «корунд» используют только для кристаллического материала. Чистый корунд бесцветен, и геммологи<sup>1</sup> называют такую природную разновидность «белым сапфиром». Большинство людей полагают, что сапфир — это драгоценный камень синего цвета, но он может быть желтым, розовым, оранжевым, сине-зеленым и бесцветным. Рубин же — это только «красный сапфир», хотя следует заметить, что это название он получил задолго до того, как стало известно сходство их свойств. Характерный цвет рубину придает примесь хрома, а присутствие других элементов-примесей меняет окраску. Наиболее высоко ценимый оттенок имеет цвет «голубиной крови», хотя, вероятно всего, у ювелиров нет привычки резать голубей, чтобы посмотреть, насколько цвет их камня соответствует этому идеалу!

Все формы корунда обладают высокой твердостью, что в сочетании с великолепным цветом привело к большой популярности рубина и сапфира, которыми украшают кольца и другие ювелирные изделия. Корунд широко используется также в различных инструментах и приборах, в том числе в часовых механизмах (в качестве подшипников и подпятников для вращающихся частей. — *Ред.*).

### ЖЕНЕВСКИЕ РУБИНЫ

В предыдущей главе упоминается, что хотя мелкие кристаллы рубина были синтезированы Годеном, а также Фреми и Фейлем, однако камнями, которые действительно потрясли сообщество ювели-

<sup>1</sup> Геммология — наука о драгоценных камнях; геммолог — специалист по изучению драгоценных камней. — *Прим. ред.*

ров, были так называемые женеvские рубины. Об этих камнях впервые сообщил в 1886 г. П. Жантаз [2], минералог Естественно-исторического музея в Париже. Первоначально они были приняты за природные рубины, однако группа ювелиров выразила сомнение и предоставила Жантазу образец с тем, чтобы он высказал свое мнение. Жантаз проконсультировался с проф. М. Фриделем из Сорбонны и М. Вандерхимом, президентом Синдиката алмазов и драгоценных камней, и все сошлись во мнении, что это — синтетические рубины. Решающим фактором было признано наличие в кристаллах очень мелких пузырьков. Такие пузырьки обычны для кристаллов, выращенных при плавлении в высокотемпературном пламени. Природные кристаллы могут содержать жидкие, твердые и даже газовые включения, но в них никогда не наблюдается правильного расположения мелких газовых пузырьков, что характерно для кристаллов, выращенных с использованием горелок с водородом или светильным газом в смеси с кислородом.

Насколько трудно было ювелирам, занимающимся торговлей камнями, распознавать синтетические рубины, можно судить по сообщению торговой газеты в 1890 г., процитированному Робертом Вебстером в его классической книге «Самоцветы» [3]: «Берлинский ювелир только что стал жертвой любопытного обмана. Недавно он получил информацию от фирмы из Цюриха, в которой предлагались рубины по необыкновенно низкой цене, и вступил с этой фирмой в переговоры по поводу их покупки. Он приобрел 25 рубинов и заплатил за них 4500 марок (в то время 225 фунтов стерлингов), получив гарантию от фирмы, что камни подлинные. Вскоре после этого ювелир узнал о фальшивых рубинах, которые настолько искусно подделаны, что вводили в заблуждение даже знатоков. Встревоженный ювелир направил свою покупку в Париж на проверку Синдикату торговцев драгоценными камнями, где кристаллы обследовали непререкаемые авторитеты. Они сообщили, что камни не являются подделкой. Это настоящие рубины, но очень мелкие и соответственно дешевые, они скреплены друг с другом настолько искусно, что обнаружить это весьма затруднительно. Ювелир написал в Цюрих, чтобы фирма приняла камни обратно, однако его просьба была отклонена. Отказ обоснован был тем, что фирма гарантировала только подлинность рубинов, но в ее обязательствах не упоминался их размер».

Так родилась легенда, что женеvские рубины являются «реконструированными» из очень мелких природных кристаллов.

Представление о том, что женеvские рубины состоят из фрагментов природных кристаллов, каким-то образом соединенных друг с другом, существовало среди специалистов вплоть до 1969 г., когда Курт Нассау из лаборатории «Белл» в Нью-Джерси и Роберт Кроунингшилд из Геммологического института Америки в Нью-Йорке сообщили о результатах своих исследований женеvского метода [4]. Их заключение сводилось к тому, что сплавление мелких кристаллов не приводит к образованию прозрачных рубинов. Они установили, что в использованном способе применялись растертый до порошка материал и газовая горелка, причем выращивание кристаллов проводилось в три стадии. В первой пламя направлялось на холмик рубинового порошка и расплавляло его с образованием маленького шарика на

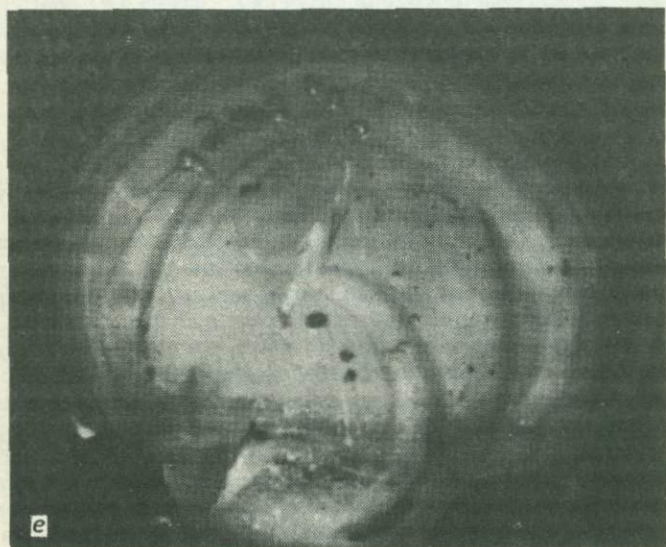
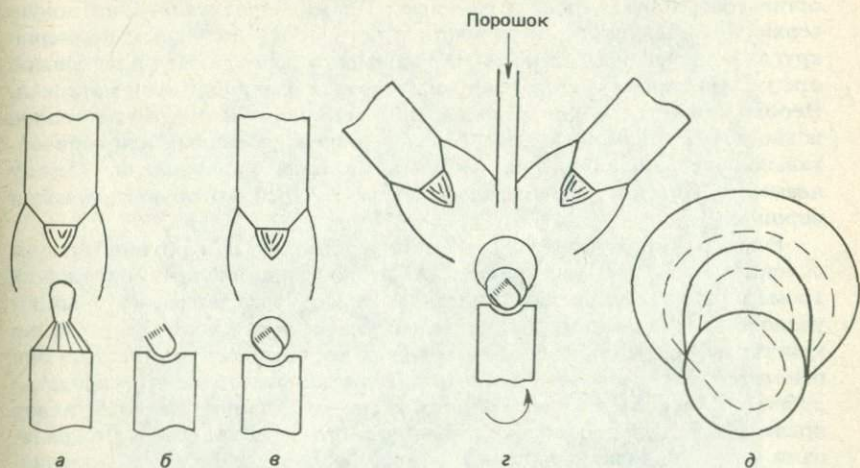


Рис. 2.1. Реконструкция женевского метода по Нассау и Кроунингшилду. *a*—плавление вершины конуса порошка рубина; *б*—удаление и смена расположения расплавленной области; *в*—образование вторичной глобулы; *г*—подача порошка в пламя двух горелок и образование третьей части булы; *д*—схема расположения трех областей роста; *е*—фотография разреза женевского рубина.

вершине. Затем расплавленная часть удалялась, и на ее месте оставалось полукруглое углубление. Пламя направлялось на новую верхнюю поверхность, в результате чего снова получался примерно круглый шарик, но уже несколько большего размера, чем в начальной стадии. На вершину этого шарика подавался раздробленный материал. Необходимое тепло для расплавления материала и роста кристаллов подводилось с помощью двух горелок, ориентированных или горизонтально, или наклонно под небольшим углом к вертикали. Между пламенем горелок располагалась втулка, через которую подавался порошок.

Реконструкция женевского метода Нассау и Кроунингшильд основана на нескольких фактах, в частности на анализе содержания хрома в различных частях кристалла. Используя метод, который им удалось воспроизвести, эти исследователи вырастили точно такие же кристаллы, как и образцы, для которых достоверно известно, что они относятся к женевским рубинам. Попытки же «реконструировать» рубины с использованием мелких обломков природных кристаллов привели к получению поликристаллического агрегата с серыми границами между индивидуальными обломками. Выводы Нассау и Кроунингшильда подтверждаются и другими фактами, упоминаемыми в письме, направленном в 1953 г. д-ру Эдуарду Губелину из Люцерна (Швейцария) м-ром Бассером, в котором он утверждает, что выращивал в молодости женевские рубины. Бассер указывает на многостадийность процесса, применение составной горелки, вращение кристалла и использование платиновой трубки [4]. Относительная сложность процесса была связана с необходимостью предотвращения растрескивания рубинов.

## ОГЮСТ ВЕРНЕЙЛЬ

Точно не известно, знал ли хотя бы в общих чертах Огюст Вернейль о сущности метода получения «женевских рубинов», но он был осведомлен о том, что Марк Годен во Франции уже изготавливал кристаллы рубина с использованием кислородно-водородной горелки. В 1869 г. Годен представил в Академию наук в Париже небольшую коллекцию драгоценных камней на основе корунда, которые были изготовлены с помощью его кислородно-водородной «шаломо»<sup>1</sup> [5]. Этот термин впоследствии употреблял и Вернейль для обозначения своей горелки. Коллекция Годена включала синий сапфир, «изумруд», «топаз», прозрачный камень «имитирующий алмаз» и «перидот». Чтобы порошок глинозема был более сыпучим, Годен считал необходимым добавлять к нему в довольно значительных пропорциях кремнезем  $\text{SiO}_2$ , но, поскольку кремнезем способствует образованию стекла и затрудняет кристаллизацию расплава, он опасался, что продукты его синтеза будут представлены стеклами. В то время аппаратура, позволяющая отличать стекла от кристаллов, была недостаточна совершенна, поэтому нет уверенности, получал ли действительно Годен кристаллы сапфира.

Вернейль концентрирует свои усилия на усовершенствовании мето-

<sup>1</sup> Chalumeau — горелка (франц.).— Прим. перев.

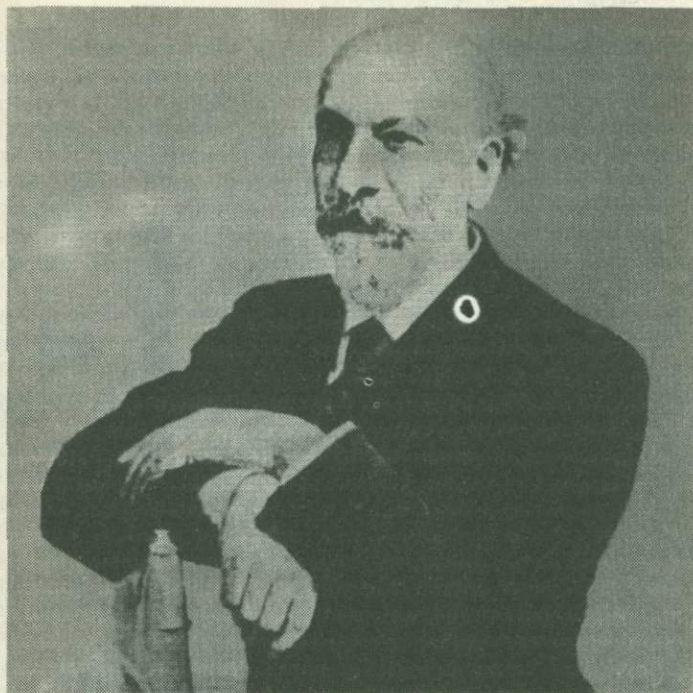


Рис. 2.2. Огюст Вернейль.

да выращивания кристаллов при плавлении в пламени и в 1891 г. добивается столь существенного прогресса, что депонирует в Академии наук статью о деталях своего нового аппарата и методики. На этой стадии его работ, по-видимому, была достигнута основная цель — получение довольно крупных кристаллов, но беспокоило их растрескивание. Эта проблема была вскоре решена уменьшением площади контакта кристалла и кристаллоносца, что описывалось во второй, депонированной в Парижской Академии наук статье. Содержание обеих статей не было известно до 1910 г., когда оно было раскрыто в заявке Вернейля [6].

Кристаллы, выращенные по методу Вернейля, известны как *були* (бульки), по-видимому, в связи с тем, что первоначально они имели примерно округлую форму. (Термин «буля» широко использовался при описании популярной во Франции игры, в которой тяжелые шары диаметром около 10 см стараются подкатить как можно ближе к цели). Этот термин, введенный Годеном и применявшийся Вернейлем, теперь стал обычным в лексиконе специалистов по выращиванию кристаллов и геммологов, несмотря на то что кристаллы, которые выращивают сейчас, имеют цилиндрическую форму.

В 1900 г. ассистент Вернейля Марк Паккье демонстрирует рубины на Всемирной выставке в Париже. Отчет о камнях написал геммолог И. Фридендер, который пришел к выводу, что рубины получены

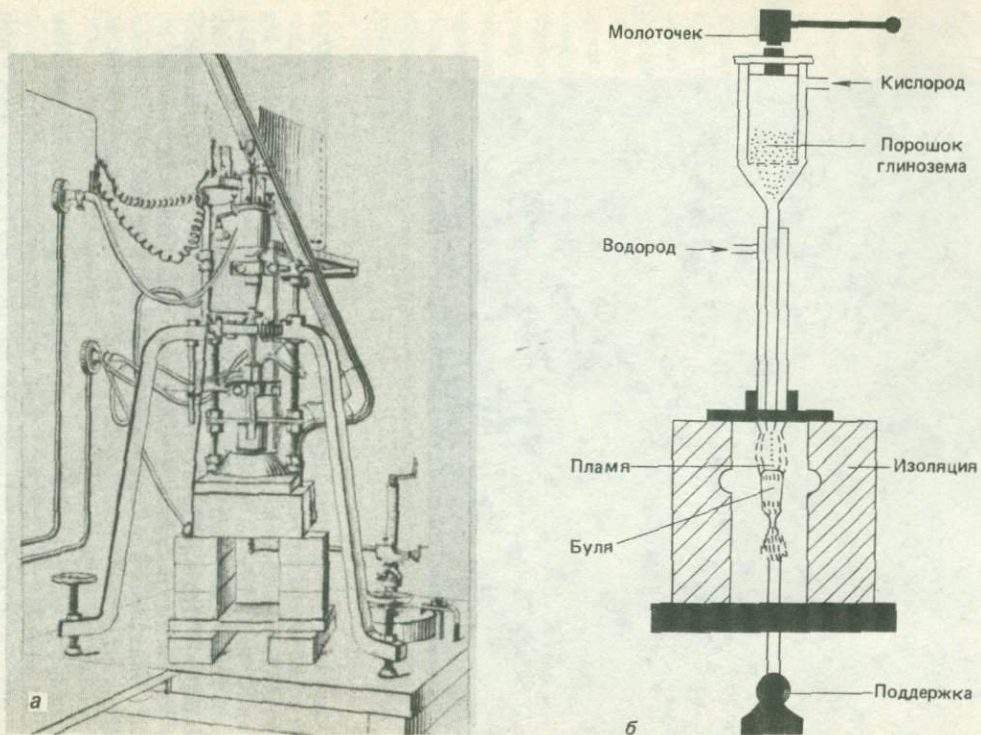


Рис. 2.3.

*а* — аппарат Вернейля для выращивания рубинов методом плавления в пламени;  
*б* — схема, демонстрирующая принцип работы газопламенной печи.

новым методом, а не по технологии женевских. Рубины на Парижской выставке пользовались большим спросом, хотя детали процесса не раскрывались до 1902 г. [7].

Начиная свой первый письменный отчет, который был опубликован спустя два года, Вернейль отмечает, что Годен применял слишком высокие температуры и поэтому у него получались непрозрачные кристаллы. Новая идея Вернейля заключалась в применении вертикальной горелки с подачей порошка глинозема в пламя через поток кислорода. Порошок встряхивается в потоке газа под действием вибратора с электрическим приводом. Использование газонепроницаемого резинового сальника позволяет передавать толчки вибратора к сосуду, содержащему порошок глинозема, без утечки кислорода. В холодной части пламени помещен керамический штифт, на котором собираются капли жидкого глинозема, образующиеся при плавлении порошка, просыпающегося через горячую зону пламени. Пламя окружается керамическим муфелем, играющим роль изолятора и защищающим растущую булю от «сквозняков». Этот муфель снабжен смотровым окном, которое в оригинальном аппарате Вернейля заделывалось слюдой. Чрезмерный нагрев верхней части аппарата за счет потока тепла из горячей зоны предотвращается применением водяного охлаждения.

В начальной стадии роста були порошок, попадая на штифт, затвердевает и образует конус из материала относительно невысокой плотности. В дальнейшем конус перемещают в горячую зону пламени, где его вершина начинает плавиться. В этот момент образуется несколько кристаллов, но один из них ориентирован в направлении наибольшей скорости роста. Он подавляет рост остальных кристаллов и служит затравкой для развивающейся були. На ранней стадии роста чрезвычайно важно мастерство оператора, поскольку во время селекции кристаллов может понадобиться регулировка температуры пламени или скорости подачи порошка. После того как в центральной части начнется преобладающий рост одного кристалла, чтобы увеличить диаметр були повышают скорость подачи питающего порошка и постепенно увеличивают температуру пламени регулировкой скорости потока кислорода. Верхняя поверхность були становится округлой, и на нее подают свежие порции глинозема в виде падающих капель расплава. Далее подставку со штифтом опускают со скоростью, соответствующей скорости роста були.

Наиболее важным условием для выращивания кристаллов высокого качества является равномерная подача порошка, поэтому большие усилия тратятся на приготовление питающего материала с тем, чтобы он обладал хорошей сыпучестью. Если порошок слишком грубый, внедрение крупных холодных частичек может вызвать затвердевание тонкого расплавленного слоя. Тогда зарождается много мелких кристаллов и буля утрачивает структуру монокристалла. Применение слишком мелкого порошка связано с опасностью испарения глинозема в пламени. Оптимальные размеры частиц лежат в субмикронном интервале (меньше тысячных долей миллиметра). Частицы должны иметь правильную форму, так как только в этом случае они одинаково реагируют на воздействие вибратора. Вернейль получал глинозем из аммониевых квасцов, содержащих около 2,5% примеси хромовых

квасцов. (Эта концентрация хрома обеспечивала получение камней красного цвета.) Порошок такого состава нагревался до разложения квасцов и образования окислов, которые измельчались и просеивались через проволочное сито для селекции частиц необходимого размера.

Вернейль в течение 2 часов выращивал булы весом 2,5—3 г (12—15 карат). Булы были округлой формы, и некоторые из них имели диаметр 5—6 мм. Более детальное описание процесса с чертежами аппарата содержится в публикации 1904 г. [8]. Этот аппарат вместе с первыми выращенными таким способом кристаллами теперь выставлен в Школе инженерного искусства и ремесел в Париже. Вернейль занимался также проблемой вибратора, который стряхивает порошок в поток кислорода, и позднее заменил его молоточком, работающим от мотора. Это простое и разумное приспособление используется и в большинстве современных аппаратов, применяемых для выпуска коммерческой продукции.

Из описаний, опубликованных Вернейлем, ясно, что он был в основном доволен качеством полученных им рубинов, которые обладали «восхитительной» флуоресценцией, той же твердостью, что и природные рубины, и были пригодны для высококлассной полировки. Однако ему не было известно, что искусственные рубины отличаются от природных камней вариациями интенсивности окраски и присутствием газовых пузырьков, возникающих тогда, когда содержание кислорода в пламени не поддерживается на необходимом довольно низком уровне.

После публикации 1904 г. Вернейль направляет свои усилия на получение сапфира. Тогда не было известно, какой элемент обуславливает синий цвет этого камня, однако емугодились сведения о том, что природным камням этот цвет придает совместное присутствие окислов железа и титана [9]. В это время Вернейль работал консультантом фирмы «Л. Хеллер и сын» в Нью-Йорке и Париже. В его сапфирах содержались добавки 1,5% окиси железа и 0,5% окиси титана вместо окиси хрома, используемой в рубинах. Синяя окраска кристаллов обусловлена довольно сложным механизмом. Обычно цвет драгоценных камней связан с поглощением света характерной длины волны определенным элементом, особенно так называемыми переходными элементами, такими, как железо, кобальт, никель и хром. Если из спектра белого света удалить определенную полосу цветов, то свет, попадающий в глаз, будет окрашен в так называемый *дополнительный цвет*. Например, рубины потому красного цвета, что хром в кристаллической решетке корунда поглощает зеленый свет. Чтобы сапфир приобрел синий цвет, необходимо поглощение желто-оранжевого света. Такое поглощение имеет место, когда происходит электронный «скачок» внутри кристалла от атомов железа к атомам титана. Поэтому для окраски кристалла в синий цвет требуется совместное присутствие окислов железа и титана.

В 1911 г. были опубликованы патенты на выращивание сапфира, в последнем из которых содержались сведения об очистке от пузырьковых пятнышек, о кривых линиях роста и о растрескивании кристаллов — типичного явления для синтетических сапфиров [10]. В 1913 г. годовой объем производства искусственного сапфира достиг 6 млн. карат (1200 кг), а рубина — 10 млн. карат (2000 кг). Вернейль, благода-



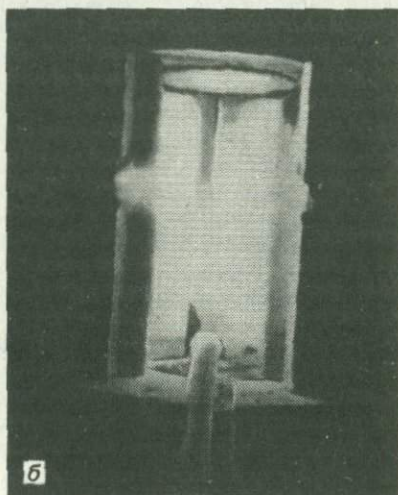
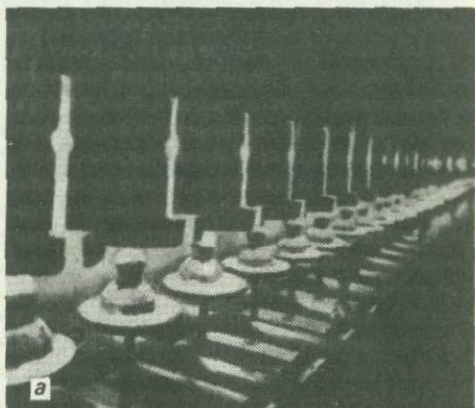
Рис. 2.4. Хранд Джевахирджан.

ря которому это стало возможным, умер 13 апреля того же года в возрасте 57 лет.

#### «ДЖЕВА»

Несколько фирм занималось производством рубинов и сапфиров, но наибольшего успеха добился Хранд Джевахирджан, который ранее работал на фабрике по выращиванию рубинов женевского типа в Париже. Джевахирджан понял преимущества печи Вернейля и еще с 1903 г. начал использовать его метод. В 1905 г. он переводит производство в большой цех в Виллар-Боно близ Лиона, а затем на фабрику в Аруди в Нижних Пиренеях. В 1914 г. Джевахирджан снова переводит производство, на этот раз туда, где и сейчас располагается фирма,— в Монте близ Женевского озера в Швейцарии. При использовании технологии, основанной на плавлении в пламени, решающим фактором, определяющим рентабельность производства, является стоимость кислорода и водорода для горелок, поэтому с первых же дней становления фирмы, известной как «Джева», пристальное внимание было уделено вопросам экономики получения этих газов. В первые годы синтеза драгоценных камней кислород и водород производились на месте традиционными способами и даже продавались как побочные продукты. В 1948 г. компания монтирует оборудование для получения этих газов путем электролиза воды. Приемлемая цена получаемых таким образом кислорода и водорода может быть достигнута только при условии дешевой электроэнергии. В этом смысле расположение

завода у подножия Альп, где гидроэлектростанции дают относительно недорогую электроэнергию, можно считать идеальным. Позднее кислород начали получать при испарении жидкого воздуха, что было также экономически выгодно при условии низких цен на электроэнергию. О высокой рентабельности производства фирмы «Джева» можно судить хотя бы по такому факту. В конце 60-х годов, когда в лаборатории автора этой книги рубины выращивались для научных целей, розничная цена ограненного камня фирмы «Джева» была ниже стоимости кислорода и водорода, необходимых для выращивания кристалла того же размера в лаборатории. Если не считать Восточной Европы и, может быть, Китая, эта фирма занимает господствующее положение в коммерческом производстве за пределами Японии, где находится главный производитель и поставщик — фирма «Накадзуми». В 1946 г. фирма «Джева» установила около 1400 печей, и современная производительность завода — около 300 млн. карат, или 60 000 кг. Кристаллы корунда используются в основном при производстве часов



и в других инструментах, но фирма «Джева» выращивает рубины также для лазеров, и ее материалы были использованы на искусственном спутнике Земли «Тельстар».

В настоящее время изготовление драгоценных камней не является основным производством фирмы «Джева», тем не менее компания ведет исследования по легированию кристаллов различными добавками и получению камней необычных цветов. В современном перечне цветных корундов содержится 32 разновидности этого камня, хотя последний из них помечен «№ 75», что указывает на широкий спектр расцветок, достигнутых в разные годы. В табл. 2.1 приведены заводские номера и названия синтетических корундов фирмы «Джева». Следует заметить, что не во всех странах приняты такие наименования, так как считается, что если их применять к ограненным камням, малоосведомленные люди могут спутать последние с природными камнями.

Метод плавления в пламени пригоден и для получения шпинели, для которой характерна еще более широкая палитра окрасок. Шпинель — минералогическое название алюмината магния ( $MgAl_2O_4$ ). Первый синтез этого минерала с помощью плавления в пламени приписывается ученику Вернейля Л. Пари. Изучая влияние различных добавок на цвет корунда, Пари обратил внимание на то, что магний в комбинации с другими элементами вызывает существенное изменение окраски кристаллов. В конце концов он понял, что такое изменение связано с перестройкой кристаллической структуры материала були.

При использовании смеси одной части окиси магния ( $MgO$ ) с одной частью глинозема ( $Al_2O_3$ ) не получают були хорошего качества. В печах с кислородно-водородными горелками лучшего результата уда-



Рис. 2.5.

а — линия промышленных печей на заводе фирмы «Джева», Монте, Швейцария;  
 б — внутреннее оснащение газопламенной печи для выращивания рубинов;  
 в — один из печных залов в Монте.

Таблица 2.1. Цвета синтетических корундов фирмы «Джева»

Номер	Название	Номер	Название
1	Рубин—светло-розовый топаз	25 <i>sp.</i>	Сапфир—топаз из Бразилии
1A	Рубин—розовый топаз	30	Сапфир синеватый из Индии
1 <i>dark</i>	Рубин—розовый топаз	31	Сапфир цейлонский голубой
1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	Рубин—розовый топаз	32	Сапфир цейлонский темно-синий
1 <i>bis</i>	Рубин—розовый топаз	33	Сапфир кашмирский синий
2	Рубин—темно-розовый топаз	34	Сапфир бирманский синий
3	Рубин светло-розовый	35	Сапфир бирманский темно-синий
4	Рубин розовый		
5	Рубин темно-розовый	44	Александрит синего цвета для больших камней
6	Рубин гранатового цвета (цвет светлого граната)	45	Александрит
8 <i>sp.</i> <sup>1</sup>	Рубин темно-красный или рубин цвета темного граната	46	Александрит темный
8	Рубин темно-красный	47	Александрит зеленоватый
12	Сапфир белый	50 <i>sp.</i>	Давбурит
20 <i>sp.</i>	Сапфир лимонно-желтый	55 <i>sp.</i>	Падпарадшах
21	Сапфир золотисто-желтый	61	Кунцит
22 <i>sp.</i>	Сапфир оранжево-желтый	65	Сапфир «переливчатый»
		75	Корунд зеленый «Джева»

<sup>1</sup> *sp.*—равномерный цвет внутри булы.

ется достичь, когда смеси обеднены магнием. Булы высокого качества имеют формулу, в которой на 5 частей  $Al_2O_3$  приходится 2 части  $MgO$ . Это различие состава синтетических и природных камней позволяет легко идентифицировать их на основе измерения некоторых физических свойств, например плотности. В табл. 2.2

Таблица 2.2. Цвета синтетических шпинелей фирмы «Джева»

Номер	Название	Номер	Название
100	Белый	115 <i>bis</i>	Азурит
101	Голубовато-белый	116	Кианит
105	Аквамарин зеленый	118	Аквамарин синеватый (темного цвета)
105 <i>bis</i>	Аквамарин синеватый	119	Аквамарин темно-синий
105 <i>ter</i>	Аквамарин синий	120	Циркон синий
106 <i>light</i>	Аквамарин голубой	122	Циркон зеленый
106 <i>dark</i>	Аквамарин темно-синий	130	Зеленовато-желтый (хризолит)
108	Аквамарин синеватый	135	Бразильский зеленый изумруд (эринит)
108 <i>bis</i>	Аквамарин темно-синий	136	Бразильский темно-зеленый изумруд
109	Аквамарин темный синеватый	140	Розовый
111	Цейлонского цвета	149	Светло-зеленый турмалин
112	Бирманский синий	152	Темно-зеленый турмалин
114	Азурит светлый		

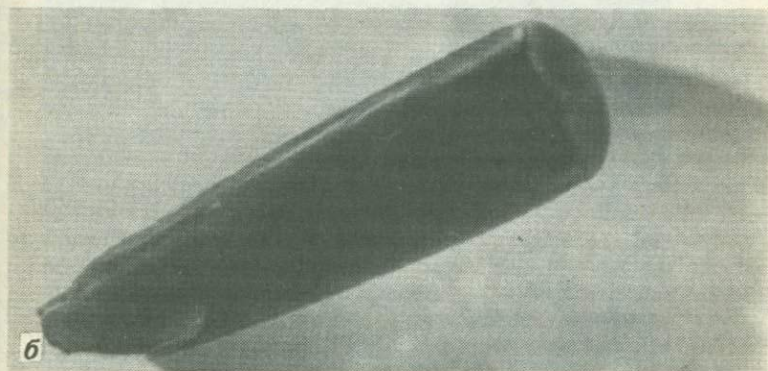
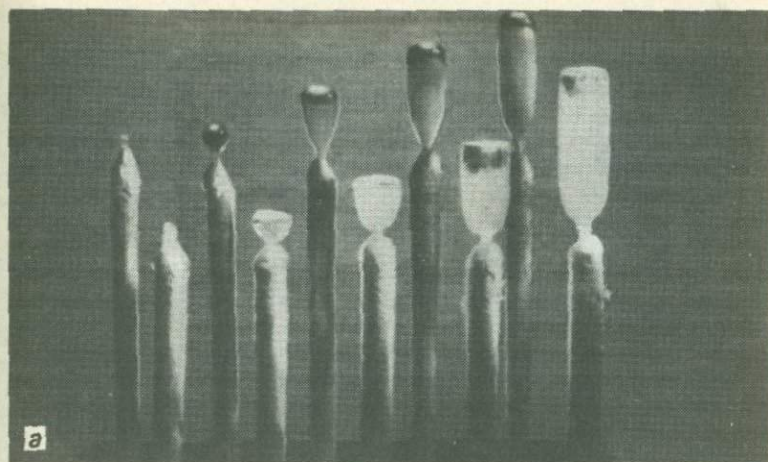


Рис. 2.6.  
 а — последовательность разрастания булы рубина при выращивании в газопламенной печи; б — буля шпинели.

приведен список цветных камней, производимых в настоящее время фирмой «Джева».

Придание синтетическим шпинелям и корундам свойств совсем не родственных им минералов, таких, как александрит или аквамарин, поднимает вопрос о терминологии. Синтетическую шпинель, имеющую вид аквамарина, следует рассматривать как «имитацию», и, может быть, разумнее называть этот материал «бледно-голубой шпинелью», чем считать ее подделкой аквамарина. Пусть она сама завоеует признание. Это соответствовало бы и требованиям Международной конфедерации торговли ювелирными изделиями (СИВЮ).

В середине 30-х годов произвели сенсацию бесцветные шпинели, когда они продавались как заменители алмаза — «алмазы Джурадо». Изощренная реклама и небольшое число лабораторий по определению драгоценных камней привели часть покупателей и торговцев ювелир-

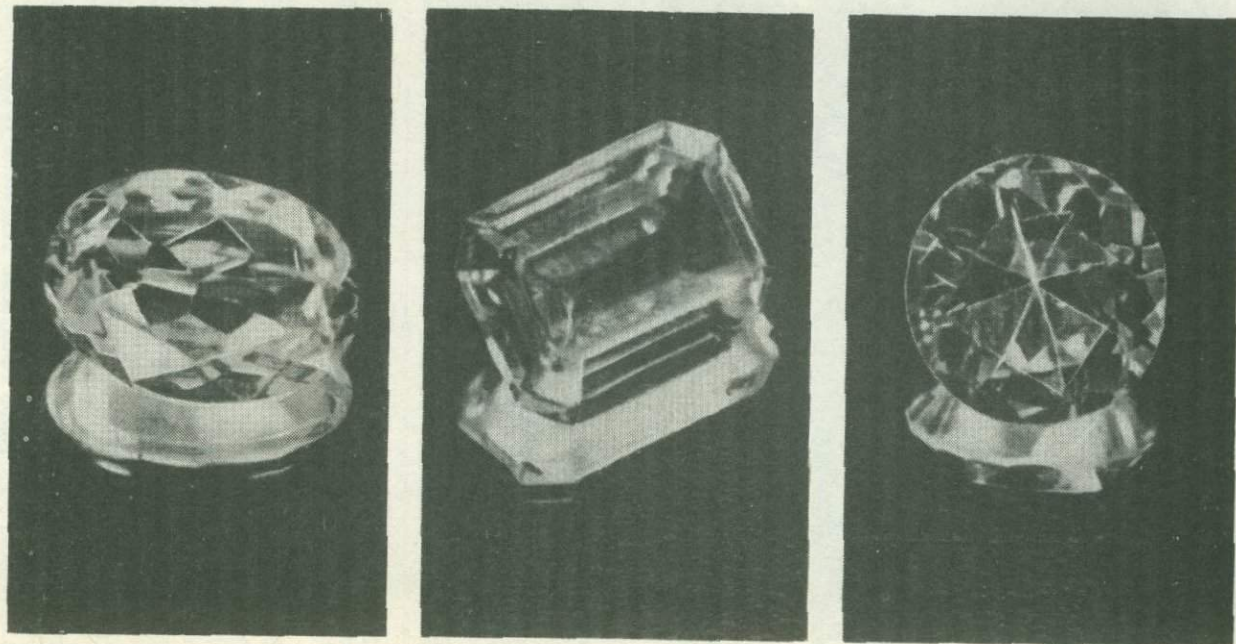


Рис. 2.7. Примеры ограненных синтетических камней (корунд и шпинель).

ными изделиями к мысли о том, что эти камни нельзя отличить от алмазов, и создалась кратковременная паника, вызванная боязнью падения цены на алмазы. Секция драгоценных камней Лондонской торговой палаты была вынуждена выступить по радио с заявлением, содержащим заверения в том, что не составляет большого труда отличить «алмазы Джурадо» от истинных алмазов. Действительно, как показано в гл. 6, шпинель по сравнению с другими камнями не лучший заменитель алмаза.

## ЗВЕЗДНЫЕ КАМНИ

В 1947 г. отделение «Линде» компании «Юнион карбайд корпорейшн» в Ист-Чикаго с помощью метода Вернейля начало производить звездные сапфиры и рубины. В 1949 г. этот метод был запатентован [11]. Звездные камни получили название за свой необычный вид, если рассматривать кристалл вдоль его главной оси. Шесть блестящих полос радиально расходятся от центра кристалла так, что создается впечатляющая картина, соответствующая символическому изображению звезды или звездочки<sup>1</sup>. Такое явление в корунде вызывается присутствием тонких иголок титаната алюминия ( $Al_2TiO_5$ ), которые вытянуты в полоски, располагающиеся в соответствии с симметрией кристаллической структуры под углом в  $60^\circ$  относительно друг друга. Это достигается добавлением в порошок глинозема небольших количеств рутила ( $TiO_2$ ). В процессе формирования були рутил растворяется в расплавленном слое глинозема, но при охлаждении после кристаллизации були выделяется в форме иголок, но в основном уже в виде  $Al_2TiO_5$ , образующегося в результате взаимодействия рутила и глинозема. В соответствии с патентом «Линде» наилучшие результаты достигаются при добавлении в порошок от 0,1 до 0,3% рутила и при последующем отжиге були при  $1100-1500^\circ C$  в течение нескольких часов для выделения иголок  $Al_2TiO_5$ . Звездные камни обычно изготавливаются в виде достаточно выпуклых кабошонов; в этом случае они наиболее эффектны.

Основная сложность при изготовлении звездных камней — добиться равномерного распределения иголок  $Al_2TiO_5$  с тем, чтобы звезда занимала всю ширину камня. Специалисты из фирмы «Линде» обнаружили, что наилучшие результаты достигаются изменением скорости потока кислорода, которое приводит к периодическим вариациям температуры. Удобнее всего это делать с помощью клапана, частично перекрывающего подачу кислорода. Было обнаружено, что эта процедура приводит к периодическому изменению распределения иголок. Если при низкой скорости потока кислорода иголки распределяются по всей ширине були, то высокая скорость потока способствует кристаллизации их только в периферической части. Наиболее эффектно звездный рисунок проявляется, когда толщина чередующихся слоев составляет 1 мм. Эта процедура демонстрирует одно из главных преимуществ искусственных драгоценных камней перед природными: специалист, выращивающий кристаллы, контролирует условия изготовления материала и может изменять их для

<sup>1</sup> Имеется в виду знак сноски (\*). — Прим. перев.

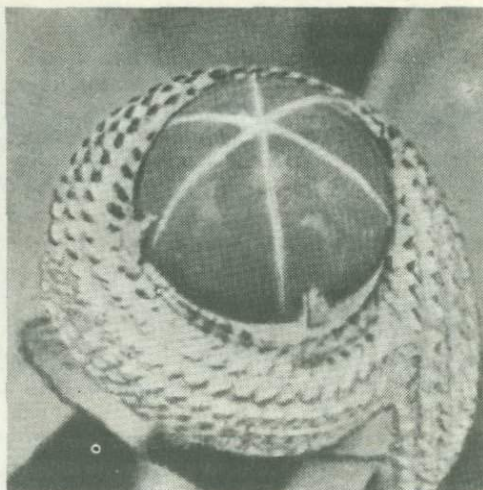


Рис. 2.8. Звездный сапфир, полученный фирмой «Линде», вправленный в кольцо.

достижения наилучшего результата. Любители природных кристаллов допускают возможность определенной обработки камней с целью улучшения их облика, например нагревание циркона, но они не имеют возможности контролировать условия, при которых первоначально росли кристаллы. Только в редких случаях природный звездный камень может в чисто зрительном восприятии конкурировать со своим рукотворным двойником.

Фирма «Линде» изготавливает звездные камни и другим способом, когда предварительно отшлифованный кабашон из камня, синтезированного без добавок рутила, погружается в расплав рутила, для того чтобы образовался очень тонкий слой иголок. Лишь после этого производится окончательная полировка. Такие камни отличаются от обычных звездных камней большей прозрачностью, но не продаются в широких масштабах.

Кроме рубина и сапфира звездные камни фирмы «Линде» представлены разновидностями пурпурного, зеленого, розового, желтого и коричневого цветов, а также дымчато-синего и дымчато-красного. Поскольку сейчас уже истек срок действия первоначального патента, появился ряд других поставщиков, например в ФРГ. Сообщалось о бесцветном звездном сапфире [12]. Такая конкуренция вызвала падение цен на синтетические звездные корунды. Фирма «Линде» прекратила их производство и продала свое оборудование, хотя все еще имеются в продаже камни компании «Элвин» из Нью-Джерси. Повидимому, в настоящее время основным поставщиком звездных камней, которые еще очень популярны в США, становится фирма «Джева».

## ДРУГИЕ МЕТОДЫ

В последние годы появилось большое число научных работ по выращиванию корунда и шпинели методом плавления в пламени. Главное внимание в них уделяется соотношению между дефектами в кристаллах и условиями, при которых выращивается буля. Основное несовершенство этого метода выращивания кристаллов заключается в наличии ступенчатого градиента температур между горячей областью пламени, где располагается расплавленная вершина були, и более холодной нижней частью. Резкое изменение температуры вдоль оси були создает сильные напряжения в кристалле, и при извлечении из печи були часто растрескиваются (вдоль) с образованием двух полуцилиндрических фрагментов. Температурный градиент может быть уменьшен введением в печь дополнительных нагревателей. Для этих целей можно использовать электрический нагреватель, смонтированный вдоль оси в нижней части пламени, или четыре маленькие кислородно-водородные горелки, расположенные под прямым углом. Однако кристаллы, выращенные с такими предосторожностями, остаются более напряженными, чем полученные другими методами. Криволинейная зональность и присутствие газовых пузырьков, которые наблюдал еще Вернейль в своих первых булях, и сейчас часто встречаются в кристаллах, что дает возможность геммологам отличать природные камни от искусственно выращенных плавлением в пламени (хотя эти два типа камней неразличимы с расстояния в один фут или около этого). Детальное описание этого метода с чертежами аппаратуры опубликовано Артуром Линцем с сотрудниками [13] и С. К. Поповым, которому принадлежат заслуги по выращиванию кристаллов корунда в Советском Союзе [14]. В обзоре Чарлза Сахаджана [15] описаны исследования, выполненные в Кеймбриджской лаборатории военно-воздушных сил. Он привел данные по влиянию различных элементов-примесей на цвет корунда: меди (золотистый), марганца (розовый), ванадия (пурпурный, но изменяется в зависимости от освещения), кобальта (серо-зеленый), никеля (желтый), железа (серый), титана (желтый), хрома+ванадия (от синего до красного), кобальта+ванадия (от бледно-синего до красного), кобальта+хрома (каштановый), железа+титана (сине-зеленый). Также сообщается об окрашивающем воздействии некоторых элементов на шпинель: хрома (розовый, светло-красный или темно-красный), кобальта+хрома (светло-синий) и марганца+ванадия (желто-зеленый).

Поскольку установить, что рубины выращены при плавлении в пламени, довольно просто, предпринимались попытки получить материал, больше соответствующий природному, для чего применялись различные методы. Рубины, наиболее близкие к природным, получались теми методами, в которых использовались плавни. Хотя рубины, выращенные из раствора в расплаве, были известны еще в XIX в., интерес к ним возник только тогда, когда в исследовательских лабораториях начали изучать применение высококачественных кристаллов рубинов в *мазерах* и *лазерах*. Эта область исследований начала развиваться в конце 1950-х годов. Для этих целей из раствора-расплава выращивались кристаллы пластинчатого габитуса Эриком Уайтом [16] в исследовательской лаборатории «Хёрст», Уэмбли, Бобом

Линаресом [17] и Джо Ремейкой [18] в лаборатории «Белл», Марри-Хилл, Нью-Джерси, которые использовали в качестве растворителя фтористый свинец и смесь этой соли с окисью свинца или окисью бора. Кристаллы выращивались при охлаждении раствора от примерно 1300 до 900 °С со скоростью 2 °С в час. В 1965 г. с использованием модифицированной методики в лаборатории «Хёрст» были получены кристаллы рубина размером 4×4×1,2 см [19]. Затравочный кристалл подвешивался на проволоке в средней части раствора, а в нижнюю часть помещали мелкие обломки рубина, которые служили питающим материалом для растущего кристалла.

Тенденция кристаллов рубина расти из высокотемпературных растворов в виде пластинок, а не приобретать изометричные формы создает серьезные трудности при использовании их в качестве драгоценного материала. Отношение скоростей роста кристалла в плоскости пластины и в толщину может превышать 100 : 1. Наиболее сильно эта тенденция проявляется при относительно низких температурах, так что получение более изометричных кристаллов, пригодных для изготовления ограненных камней, возможно при температурах выше 1200 °С или около этого. Было обнаружено [20], что добавление 0,5% окиси лантана уменьшает область образования пластинчатых кристаллов. Вероятно, лантан входит в кристаллическую структуру и заметно изменяет оптические свойства кристаллов. Альтернативное решение заключается в подборе такого растворителя, который препятствует образованию пластинчатых кристаллов. Сообщения из Советского Союза указывают на то, что вольфрамат кальция и сходные плавни являются высокотемпературными растворителями, пригодными для выращивания непластинчатых кристаллов рубина.

Начиная с конца 1950-х годов появилось множество исследовательских лабораторий, изучающих процессы выращивания рубина из раствора в расплаве. Примерно в это же время Кэрролл Ф. Чэтем из Сан-Франциско, пионер в области производства изумруда, начинает работы по выращиванию рубина и в течение последнего десятилетия продает рубины, полученные из раствора в расплаве. Фотографии этих кристаллов показывают, что они имеют изометричную, а не пластинчатую форму, и это наводит на мысль об использовании в качестве плавни какого-либо вольфрамата или, возможно, молибдата. Кристаллы наращиваются на светлоокрашенные затравки из природных корундов и содержат включения как в самой затравке, так и в области начального роста вокруг затравки [22]. В 1969 г. появились так называемые «рубины Кашан». Они производились в Соединенных Штатах компанией «Ардон ассошиейтс» и продавались компанией «Дизайнерс лимитед» из Хьюстона, Техас. Как сообщалось в журнале «Драгоценные камни и геммология», эти камни по свойствам почти идентичны природным камням, за исключением способности пропускания коротковолнового ультрафиолетового света и различия характера включений. Кристаллы, выращенные из раствора-расплава, часто содержат обособления маточной жидкости, которая задерживается в ловушках и затравдевает в процессе роста. Специалисты говорят о «вуали» и «пунктирных» включениях и обычно используют их присутствие в кристаллах как критерий для отличия таких синтетических камней от натуральных. В то же время они могут дать ценную

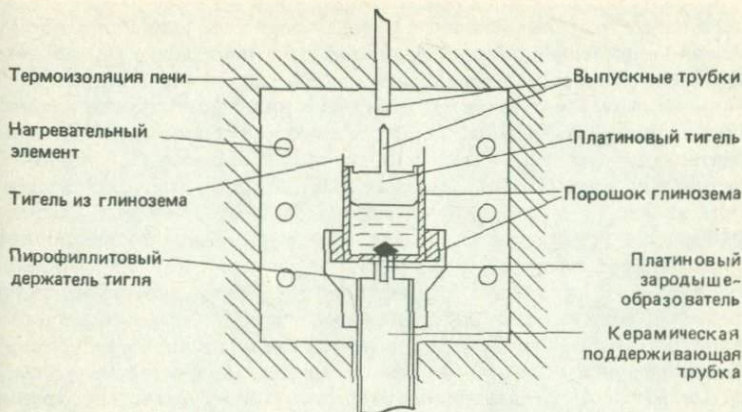


Рис. 2.9. Схема аппарата, используемого для выращивания кристаллов в лаборатории автора.

информацию при определении условий образования природных кристаллов. Камни «Кашан» производились только до 1972 г., но имели и ряд других поставщиков, кроме Чэтема.

Рубины из раствора в расплаве также производились Пьером Жильсоном, о чем сообщалось в 1975 г. [23], однако в списке коммерческой продукции компании они не приводятся и не поступают в широкую торговлю. Эти рубины выращивались на бесцветных затравках и обнаруживают «вуаль» включений, что не является необычным для кристаллов, получаемых этим методом. В качестве плавня, возможно, использовался молибдат лития или свинца.

Исследования по синтезу рубина из раствора в расплаве все еще продолжаются, и интересную информацию об этом методе выращивания кристаллов содержат работы Коити Ватанабе из университета Гунма в Японии. Д-р Ватанабе и его коллеги в качестве плавня используют криолит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) и применяют градиентную методику. Глинозем помещают в донной части тигля под диафрагмой. Насыщенный расплав благодаря конвекции подается к затравочным кристаллам, которые расположены выше диафрагмы.

Начиная с 1960-х годов в связи с развитием лазерной техники потребность в рубинах резко возросла. Это привело к широкому распространению выращивания кристаллов методом вытягивания из расплава, впервые разработанным Дж. Чохральским в 1918 г. Температура, необходимая для плавления рубина, при этом обычно достигается применением высокочастотного индукционного нагревателя. Электрическая энергия мощностью в несколько киловатт с частотой порядка 100 килоциклов в секунду подается через охлаждаемую водой спираль из медной трубки в несколько дюймов в диаметре и в длину. Так как ток в спирали меняется с большой частотой, в электропроводных материалах, находящихся вблизи спирали, индуцируется энергия. В современном варианте метода Чохральского энергия подается к иридиевому тиглю, содержащему расплавленный глинозем, через внешний тигель, который изготовлен из какого-либо дешевого матери-

ала. Температура устанавливается несколько более высокая, чем точка плавления глинозема. Затравочный кристалл, вырезанный в требуемом кристаллографическом направлении, располагают таким образом, что его нижний конец погружается несколько ниже поверхности расплава. Верхний конец затравки охлаждается отводом тепла через кристаллодержатель до температуры ниже точки плавления, и поэтому он остается твердым. Обычно затравочный кристалл вращают для того, чтобы избежать колебаний температуры по периферии затравки. Выращивание кристалла осуществляется путем медленного поднимания («вытягивания») его с постоянной скоростью, для чего используются мотор и механизм с винтовой резьбой. Оператор меняет температуру расплава таким образом, чтобы диаметр кристалла постепенно увеличивался до требуемой величины. В современных наиболее крупных аппаратах он достигает 10 или даже 15 см. В процессе роста кристалла до необходимой длины диаметр сохраняют постоянным. Контроль за диаметром растущего кристалла в настоящее время достигается с помощью различных автоматических устройств. Это производится путем непрерывного взвешивания кристалла или тигля, наблюдения за тепловым излучением от криволинейной поверхности расплава (мениска), которая окружает края кристалла, или за отражением от этого мениска света лазерного луча. Метод Чохральского применяется не только для получения рубина, но и является укоренившимся методом выращивания монокристаллов кремния для нужд электронной промышленности, в частности для изготовления транзисторов и интегральных схем.

Рубины, полученные по методу Чохральского, пригодны для огранки, и их можно продавать, но выпускать их как драгоценные камни коммерчески невыгодно, так как они более дорогой продукт, чем рубины, выращенные плавлением в пламени, и к тому же явно отличаются от природных камней. Основным признаком кристаллов, полученных методом вытягивания из расплава, являются полосы роста, колебания интенсивности окраски, обусловленные нестабильностью конвекции расплава или неравномерностью вращения кристалла. Компанией «Линде» запатентовано производство звездных камней по методу Чохральского, но материал, который поступает в продажу, получен, вероятно, плавлением в пламени.

Рубины выращивают также гидротермальным способом, когда глинозем и окись хрома растворены не в солевом расплаве, а в воде при высоких температурах и давлениях. В конце 1950-х годов таким методом получали рубины Альберт Болмен и Боб Лодайз в лаборатории «Белл» [25] и Дик Путтбах, Роджер Белт и Роч Мончамп в Эртроне, Нью-Джерси [26]. Они использовали затравочные кристаллы, а к воде добавляли карбонат натрия. Такие добавки называют *минерализаторами*. Гидротермальные рубины никогда не продавались как драгоценные камни в отличие от гидротермальных изумрудов, о которых пойдет речь в следующей главе.

Несмотря на популярность рубинов, выращенных из раствора в расплаве, сапфиры, полученные таким же способом, почти неизвестны. Они могут быть изготовлены по той же методике, что и рубины, поэтому трудно объяснить их редкость, хотя разумеется рубины значительно более популярны. В отчете лаборатории по определению

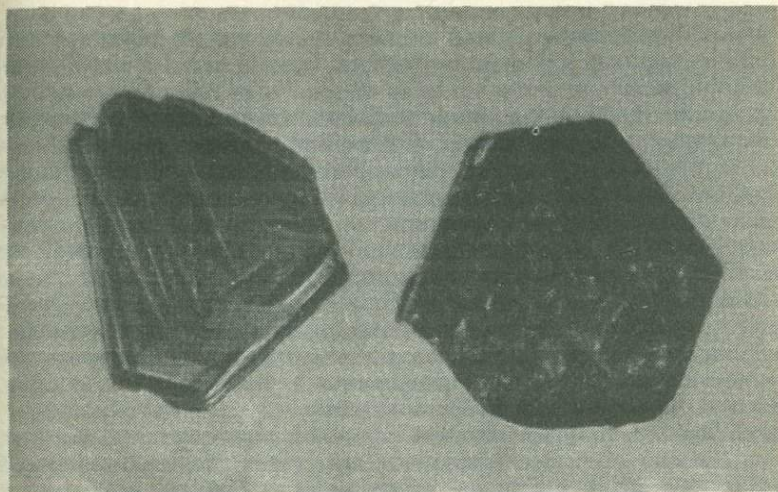


Рис. 2.10. Рубин из раствора в расплаве и природный рубин (непригодный для ювелирных изделий).

Видно сходство габитуса кристаллов.

драгоценных камней в Хаттон-Гардене высказывается сожаление по поводу существования весьма искусных подделок, когда «головка» из природного зеленого или желтого сапфира склеивается с основой из синего синтетического сапфира [27]. Такой камень, вправленный в кольцо, трудно отличить от натурального синего сапфира, поскольку при проверке с помощью линзы обнаруживаются типичные для природного сапфира включения (в головке), а спектроскопия показывает поглощение, типичное для синего сапфира (в основании). Обман можно обнаружить только в случае, если погрузить камень в жидкость и рассматривать сбоку. Сапфиры из раствора-расплава описанным выше методом выращивают Коити Ватанабе [24], Чэтем и фирма «Делтроник кристал индастрис» в Денвилле, Нью-Джерси. Последняя также продает рубины, полученные этим способом.

Шпинели из раствора-расплава выращивают в виде высококачественных кристаллов, но использовать их как самоцветы не имеет смысла. Большинство полученных шпинелей бесцветные и производятся для научных целей. Насколько известно автору, окрашенные шпинели из раствора-расплава выращивают только Эрик Уайт и Джон Вуд из Имперского колледжа в Лондоне. Добавление к шихте шпинели окислов никеля, кобальта, марганца, хрома и меди окрашивает кристаллы соответственно в бирюзово-синий, темно-синий, желтый, красный и бледно-зеленый цвета очень приятных оттенков. Кристаллы выращивают из раствора в расплаве фторида свинца с использованием необычной методики, основанной на испарении плавня в течение 6—7 суток через небольшое отверстие в крышке тигля при постоянной температуре (1200 °С) [28]. Таким образом получают кристаллы до 2,5 см в диаметре. Шпинели, выращенные из раствора-расплава, не могут составить конкуренцию кристаллам, полученным методом плавления в пламени, ввиду низкой стоимости последних.

Интересный новый метод выращивания корунда (хотя он не имеет большого значения для геммологии) показывает, что возможно выращивание кристаллов очень сложной формы с чрезвычайно высокими скоростями. Такой метод<sup>1</sup>, известный как рост из пленки с закрепленными краями, успешно развивается фирмой «Тайко» [29]. Суть его в том, что жидкий глинозем поднимается из резервуара вследствие капиллярного эффекта, представляющего собой тенденцию жидкости к подъему по тонким отверстиям за счет сил сцепления между жидкостью и материалом, в котором сделано отверстие. (Этот же эффект обуславливает подъем воды и питательных веществ по стеблям растущих растений.) Расплавленный глинозем «смачивает» фильеру, в которой сделано отверстие, причем форма фильеры может быть очень сложной. Так как жидкость контактирует с затравочным кристаллом, который затем поднимается с постоянной скоростью, глинозем, затвердевая, приобретает форму, обусловленную конфигурацией фильеры. Таким образом получают монокристаллы корунда очень сложного сечения, например в виде пустотелой прямоугольной трубки с шестью круглыми отверстиями. Скорости роста могут достигать 2 см и более в минуту. Удивительное зрелище, когда видишь, как на барабан навиваются кристаллические нити со скоростью более метра в час. Этот материал нашел различное применение, хотя можно предположить, что качество корунда не столь высокое, как кристаллов, полученных традиционными методами с низкими скоростями роста. До сих пор метод Тайко не применяется для получения ювелирных камней, но, возможно, он будет использоваться для получения рубина и сапфира необычной формы ювелирами-новаторами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boyle R., An Essay about the Origins and Virtues of Gems, 1672, reprinted by Hafner, New York, 1972.
2. Jannettaz P. M. E., Bull. Soc. Fr. mineralogie, Paris, 9, (1886), 321.
3. Webster R., Gems, Butterworth, London, 1970.
4. Nassau K., Crowningshield R., Lapidary Journal, 23 (1969), 114, 313 and 440.
5. Gaudin M. A., Comptes Rendus Acad. Sci., Paris, 69 (1869), 1342.
6. Nassau K., Nassau J., Lapidary Journal, 24 (1971), 1442, 1524.
7. Verneuil A., Comptes Rendus Acad. Sci., Paris, 135 (1902), 791.
8. Verneuil A., Ann. de Chim. et de Phys., 8 (1904), 20.
9. Verneuil A., Comptes Rendus Acad. Sci., Paris, 147 (1907), 1059.
10. Verneuil A., US Pats 988,230 (March 28, 1911) and 1,004,505 (Sept. 26, 1911).
11. Burdick J. N., Glenn J. W., Jr., US Pat. 2,488,507 (Nov. 15, 1949).
12. Liddicoat R. T., Gems and Gemmology, 14 (1974), 309.
13. Linz A., Farrell E. F., Berkebile M. J., Vetrovs A., M.I.T. Lab. for Insulation Research Report 185 (Dec. 1963).
14. Popov S. K., Growth of Crystals 2 (Ed. A. V. Shubnikov, N. N. Sheftal) Consultants Bureau NY 1959, p. 103.
15. Sahagian C. S., The Growth of Single Crystals (1966) AFCRL—66-33.
16. White E.A.D., Nature, 191 (1961), 901.
17. Linares R. C., J. Applied Physics, 33 (1962), 1747.
18. Remeika J. P., US Pat. 3,075,831 (Jan. 29, 1963).
19. White E.A.D., Brightwell J. W., Chem. and Industry (1965), 1662.

<sup>1</sup> В отечественной литературе этот метод называется методом Степанова.—  
Прим. перев.

20. Janowski K. R., Chase A. B., Stofel E. J., Trans. Am. Inst. Met. Eng., **233** (1965), 2087.
21. Yanovskii V. K., Voronkova I. V., Koptsik V. A., Soviet Phys. Crystallog., **15** (1970), 302.
22. Crowningshield R., Gems and Gemmology, **12** (1966/1967), 110.
23. O'Donoghue M., J. Gemmology, **14** (1975), 224.
24. Watanabe K., Sumiyoshi Y., Journal of Crystal Growth, **24/25** (1975), 666.
25. Laudise R. A., Ballman A. A., J. American Chem. Soc., **80** (1958), 2655; A. A. Ballman, A. J. Caoraso and R. A. Laudise, US Pat. 2,979,413 (Apr. 11, 1961).
26. Puttbach R. C., Belt R. F., Monchamp R., ASD Project 8—132, AF Contract 33 (657), 10508, September 1964.
27. Anderson B. W., J. Gemmology, **13** (1972), 96.
28. Wood J.D.C., White E.A.D., J. Crystal Growth, **314** (1968), 480.
29. LaBelle H., Jr., Mater. Res. Bull., **6** (1971), 581.

# Изумруд

Изумруд, без сомнения, наиболее привлекательный драгоценный камень зеленого цвета. Он, так же как аквамарин и гелиодор, относится к семейству берилла—алюмосиликата бериллия с формулой  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . Зеленый цвет изумруда обусловлен наличием хрома, который, вероятно, замещает часть алюминия в приведенной выше формуле. Интересно, что тот же хром придает рубину характерный красный цвет. Природные изумруды содержат также железо и ванадий, и соотношение этих трех главных элементов-примесей определяет оттенки окраски минерала: от бледно-зеленого через густой сине-зеленый до темно-зеленого цвета. Некоторые бериллы, почти не содержащие хрома, тем не менее имеют бледно-зеленый цвет, хотя пуристы утверждают, что зеленая окраска истинного изумруда обусловлена именно хромом. Типичный изумруд из Колумбии, где добывают прекрасные камни, содержит 0,14% хрома, 0,12% железа и 0,05% ванадия. Наиболее ценные камни имеют яркую травяно-зеленую окраску со слегка голубоватым, а не желтоватым оттенком. Природные изумруды высокого качества очень редки, поэтому крупные и наиболее прекрасные камни оцениваются из расчета около 10 000 фунтов стерлингов за карат и даже дороже, и часто их цена превышает цены на лучшие рубины и алмазы. Изумруды, которые можно видеть в фешенебельных ювелирных магазинах, часто содержат гораздо больше включений, чем это допускается для других драгоценных камней, и если вы посмотрите на них даже через витрину, вам не понадобится увеличительное стекло для того, чтобы обнаружить в камнях темные включения!

В гл. I упоминалось, что впервые успешный синтез кристаллов изумруда осуществили в 1888 г. Отфель и Перре, которые растворили в платиновом тигле 18,75 г составляющих берилла с 0,6 г окиси хрома в 92 г молибдата лития. Сначала плавил молибдат в печи при тускло-красном калении, затем постепенно, за 24 часа повысили температуру до 800°C и поддерживали ее в течение 5 суток. В результате этой процедуры получили около 15 г мелких кристаллов. Увеличение времени плавления в последующих работах до 14 суток привело к образованию кристаллов размером 1 мм в диаметре.

## ПРОЦЕСС ЭСПИГА

Эти эксперименты получили дальнейшее развитие в Германии. Компания «ИГ Фарбениндустри» синтезировала кристаллы достаточных для огранки размеров, и они продавались под названием «игме-

ральд»<sup>1</sup>. Эти работы были начаты в 1911 г., однако детали экспериментов не раскрывались в печати вплоть до 1960 г. [1]. Главная трудность, с которой столкнулись как Отфель и Перре, так и «Фарбениндустри» на ранних этапах работ, заключалась в том, что в тигле зарождается и растет большое число кристаллов. Для того чтобы технология была рациональной с коммерческой точки зрения, необходимо было найти возможность управлять процессом зародышеобразования, чтобы вместо множества мелких кристалловросло несколько крупных. Эту проблему решил Х. Эспиг из «Фарбениндустри», который использовал метод, именуемый ныне *расплав-реакционным* [2]. Он отличается от методов, когда кристаллы растут при медленном охлаждении растворов или когда испаряют растворитель, тем, что в нем используется реакционное взаимодействие между составляющими кристалла. В методе Эспига два главных компонента изумруда, окиси бериллия ( $\text{BeO}$ ) и алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), растворяют в плавне (растворителе), молибдате лития, а третья составляющая, кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ), плавает на поверхности раствора. Для того чтобы быть уверенным, что кремнезем плавает, а не погружается, необходимо тщательно регулировать состав плавни, чтобы его плотность была близка к 2,9, т. е. меньше, чем у изумруда, но больше, чем у кремнезема. Поскольку изумруд относительно легкий минерал, потребовались дополнительные меры предосторожности. Выше того места, где кристаллизовался изумруд, помещали сетчатый платиновый экран для предотвращения всплывания кристаллов, так как в области обогащения расплава кремнеземом растут кристаллы очень низкого качества.

Процесс формирования изумруда включает химическую реакцию между кремнеземом и растворенными в молибдатовом плавне окисью бериллия, окисью алюминия и небольшим количеством окиси хрома. Для протекания этой реакции необходимо, чтобы кремнезем сначала растворился в плавне, а затем диффундировал в ту область, где концентрация всех реагентов достаточна для кристаллизации изумруда. Основание тигля должно быть несколько холоднее, чем остальная часть раствора, если кристаллизация изумруда происходит в этой части. После того как начнут расти первые кристаллы, зарождение новых в других частях тигля маловероятно, так как кремнезем в область кристаллизации поступает с достаточно медленной скоростью и полностью расходуется на химическую реакцию, приводящую к росту уже зародившихся кристаллов изумруда. Поэтому успех этого метода определяется поддержанием очень медленной миграции кремнезема через раствор. В альтернативном варианте окиси бериллия и алюминия помещают на дно тигля, а кремнезем также плавает в верхней части раствора. В этом случае изумруд растет в средней зоне, куда можно поместить и подвешенные затравочные кристаллы.

Используемый «Фарбениндустри» процесс характеризуется очень медленным ростом кристаллов, и для выращивания хороших изумрудов требуется время до одного года. В течение этого периода необходимо добавлять в раствор кремнезем, чтобы компенсировать его

<sup>1</sup> Вероятно, от первых букв названия фирмы и слова emerald — изумруд (англ.). — Прим. перев.

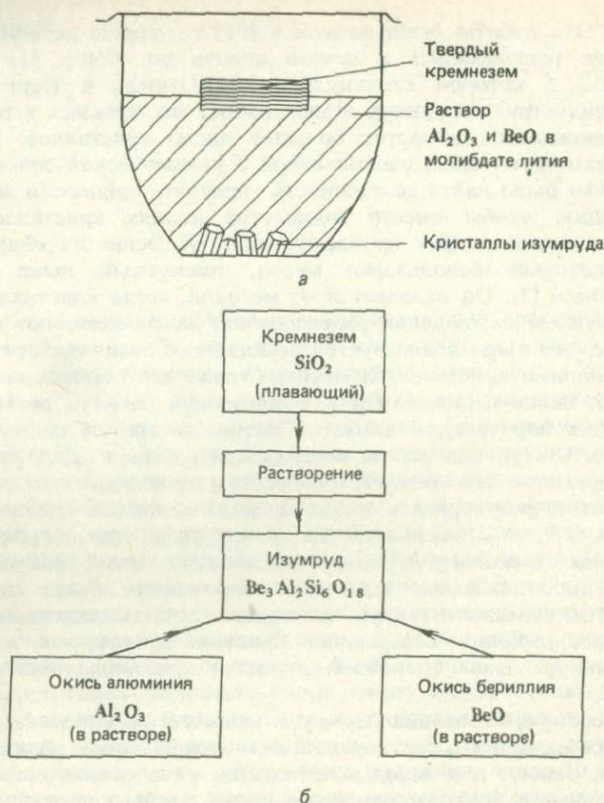


Рис. 3.1.

а — аппарат для выращивания кристаллов изумруда по методу Эспига; б — схема, иллюстрирующая сущность метода Эспига.

расход во время роста кристаллов. Полученные кристаллы имели размер до 2 см в поперечнике, но, поскольку они содержали включения, вес ограненных камней составлял около 1 карата. Эспиг сообщал, что добавки только одного хрома не обеспечивают хорошей окраски изумруда, но не указал, добавляет ли он для улучшения цвета окислы ванадия и (или) железа.

Выпуск изумрудов «Фарбениндустри» был прерван в 1942 г. второй мировой войной, однако такой же или сходный метод использовался фирмой Вальтера Церфасса в Идар-Оберштейне (ФРГ) и профессором Рихардом Наккеном из Минералогического института во Франкфурте. Много дискуссий и недоразумений вызывали работы Наккена, потому что он также выращивал и кристаллы кварца гидротермальным методом (это обсуждается в гл. 6). В этом методе для растворения изумруда используется не молибдат лития или другая расплавленная соль, а обыкновенная вода при высоких давлениях и температурах. Растворимость изумруда в воде при комнатной температуре или даже

при температуре кипения очень низка, но быстро растет с увеличением ее до 300 или 400°C. Конечно, при таких температурах вода чрезвычайно быстро испаряется, поэтому для гидротермального метода необходимо использовать достаточно прочные сосуды, способные выдерживать высокие давления, создаваемые водяным паром при нагреве до высоких температур, превышающие атмосферное примерно в 1000 раз. В природе кристаллы изумруда растут в гидротермальных условиях, или, что более вероятно, этот процесс может считаться промежуточным между гидротермальным и раствор-расплавным, поскольку растворяющая способность воды может меняться из-за присутствия в ней различных минеральных солей. В глубоких горизонтах земной коры такая жидкость с растворенным в ней изумрудом имеет высокую температуру, но при перемещении ее на менее глубокие уровни, для которых характерны более низкие температуры и давления, из нее кристаллизуется изумруд. Вероятно, кристаллы росли в трещинах, и процесс их образования протекал очень медленно в течение длительного периода. Структура поверхности природных кристаллов [3] указывает на то, что они росли значительно медленней, чем синтетические кристаллы. Природные кристаллы растут в водной среде, поэтому они содержат включения воды, которую можно обнаружить аналитическими приборами, такими, как инфракрасный спектрометр.

Курт Нассау [4] провел детальное изучение кристаллов Наккена и информации об их производстве. Он не нашел доказательств того, что какие-либо кристаллы выращены гидротермальным способом. Недоразумения могли возникнуть в тех случаях, когда слой изумруда наращивался на затравочный кристалл из природного бесцветного берилла. Приборы могли регистрировать присутствие воды в кристалле берилла, и исследователь, если он не был осведомлен о центральной бесцветной части, мог прийти к выводу, что кристалл изумруда выращен гидротермальным способом. Нассау предполагал, что Наккен был консультантом «Фарбениндустри» и мог быть хорошо знаком с методом Эспига и даже автором его модернизации.

## СОВРЕМЕННОЕ КОММЕРЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО

В коммерческом производстве изумрудов ведущая роль принадлежит двум поставщикам: Чэтему и Жильсону. Кэрролл Ф. Чэтем из Сан-Франциско начал проводить эксперименты по выращиванию изумруда, еще когда учился в колледже. С 1939 по 1946 г. он посвящал этому занятию половину своего рабочего времени, пока полностью не переключился на выращивание изумрудов. Чэтем никогда не патентовал свой метод, но маловероятно, чтобы он существенно отличался от метода, применяемого «Фарбениндустри». По-видимому, он редко использовал затравочные кристаллы, тем не менее некоторые из выращенных Чэтемом изумрудов имели очень большие размеры: один кристалл весом в 203 г (1014 карат) был подарен Смитсоновскому институту в Вашингтоне, а другой весом 255 г (1275 карат) — Гарвардскому университету. Цикл выращивания, так же как и по методу «Фарбениндустри», длится до года, однако его длительность может быть существенно уменьшена, если растить кристаллы не в неподвижном тигле или растворе, а при перемешивании жидкости.

Чэтем предпочитал использовать при описании своих изумрудов термин «культурный» вместо «синтетический», однако федеральная торговая комиссия США отклонила его. С 1963 г. его изумруды продавались под названием «изумруд, созданный Чэтемом». Узаконенная терминология дала синтетическим изумрудам широкую известность и помогла наладить торговлю ими. Работа Чэтема отмечена Американской ассоциацией по росту кристаллов, которая в 1975 г. присудила ему специальную премию Станфордского университета в знак признания пионерского характера его исследований. Поскольку детали метода «Фарбениндустри» не были опубликованы, единственным руководством для Чэтема на ранних этапах исследований были статьи Отфеля и Перре. Можно также вспомнить, что он начал свои работы в тот момент, когда метод получения кристаллов из раствора в расплаве почти нигде в мире еще не использовался, и поэтому Чэтем, вероятно, первый человек, который применил его для промышленного



Рис. 3.2. Пьер Жильсон.

производства кристаллов. С тех пор прошло много лет, сейчас синтетические изумруды получили широкую известность, их используют даже наиболее консервативные ювелиры.

Другой главный поставщик синтетических изумрудов — Пьер Жильсон, фирма которого прежде находилась в Кампань-ле-Вардек, Кале, во Франции, а ныне в Сен-Сюльпис в Швейцарии. Жильсон возглавил семейную фирму по производству кирпича в 1935 г. после завершения воинской службы и получения звания инженера в Католическом институте искусства и ремесел в Лилле. Проявляя с самого начала интерес к науке, он в 1936 г. создал едва ли не единственную во всей Франции научную лабораторию в небольшой фирме. Лаборатория внедрила ряд новшеств, которые привели к качественно новому этапу развития керамической промышленности. В 1950 г. Жильсон посетил США, где на него произвели неизгладимое впечатление достижения Чэтема, работы которого, выполненные без посторонней помощи, позволили ему завоевать мировой рынок синтетических изумрудов.

Жильсон пытался раскрыть секрет синтеза изумруда, но потратил четырнадцать лет на разработку промышленной технологии. Как пишет Жильсон, при постановке научных исследований он основывался не на ранних работах по синтезу изумрудов Эбельмана, а также

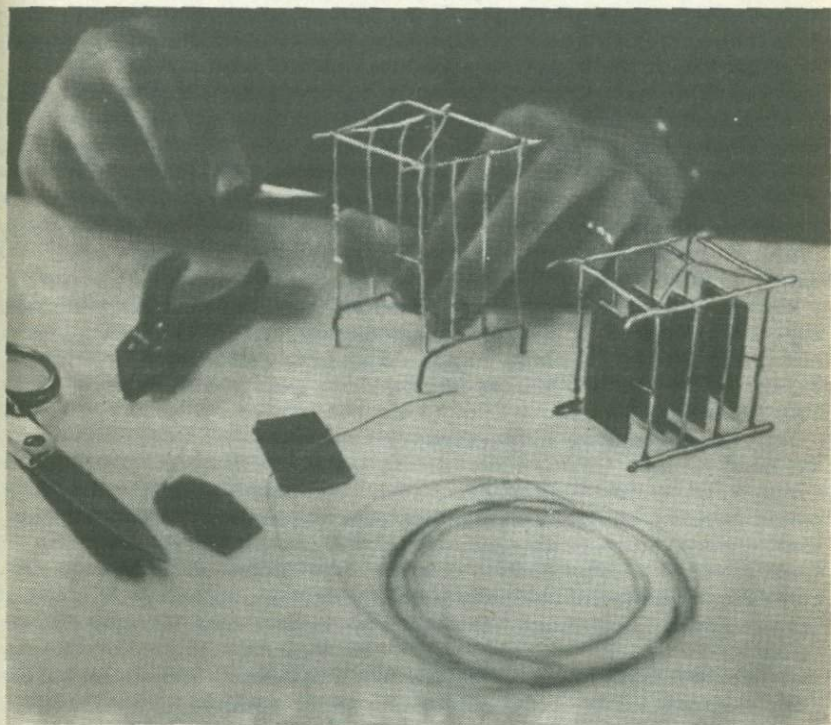


Рис. 3.4. Затравочные пластины изумруда монтируются в платиновые держатели перед закладкой в тигель для выращивания кристаллов.

Отфеля и Перре, а приступил к поиску нового растворителя, который дал бы возможность воспроизвести лучшие результаты, достигнутые природой. Химический анализ включений в природных изумрудах открыл большое число возможных компонентов растворителя, который природа использует для выращивания изумруда: бор, висмут, свинец, литий, никель, натрий, калий, молибден, вольфрам, ванадий, хром, фтор, кислород и, конечно, вода. Для того чтобы оценить возможные составляющие «геологического супа», в первую очередь необходимо установить растворимость изумруда, так как кристаллы высокого качества невозможно вырастить из чрезвычайно разбавленных растворов, если принимать во внимание очень низкие скорости роста. В основу последующих опытов была положена новая идея, заключающаяся в определении характера воздействия растворителя на кристалл. Экспериментальным путем велись поиски такого растворителя, который растворяет кристалл равномерно, слой за слоем. Это позволило исключить ряд мало подходящих материалов. Окончательный состав растворителя был установлен в 1964 г. и, конечно, представляет собой тщательно охраняемый секрет. Однако ясно, что здесь нет полной аналогии с природой, поскольку естественные изумруды содержат включения, указывающие на их рост из существенно водных растворов при высоких давлениях, а изумруды Жильсона выращиваются при нормальном атмосферном давлении из безводного соляного расплава. Используемые Жильсоном тигли для выращивания изумрудов разделены на две секции; в одной из них растут кристаллы, а другая содержит расплавленный солевой растворитель, который компенсирует потери от испарения в течение длительного периода роста кристалла. Говорят, что исходным материалом являются низкокачественные мадагаскарские и бразильские изумруды, так что этот процесс представляет собой рекристаллизацию, а не химическую реакцию, как процесс, применяющийся «Фарбениндустри». Затравочные кристаллы размером 4 см×1 мм укрепляются в рамке из благородного металла, и процесс роста идет со скоростью 1 мм в месяц в течение девяти месяцев. В готовых кристаллах можно видеть проволоку, на которой подвешивалась затравка. Она должна быть удалена до огранки камня. Каждый кристалл весит около 200 карат, а общий вес кристаллов за опыт составляет 500—1000 карат.

Полученные таким путем изумруды продаются по цене, составляющей примерно  $\frac{1}{10}$  от стоимости природных: 120—260 долларов за карат ограненного камня. В Колумбию, где добывают самые прекрасные в мире изумруды, ввоз синтетических кристаллов запрещен, так как существует серьезное опасение, что рукотворные изумруды могут быть спутаны с природными камнями. Поскольку различать искусственные и наиболее совершенные естественные изумруды действительно трудно, это могло бы вызвать падение цен на природные камни.

Хотя методы Жильсона, так же как и Чэтема, в деталях неизвестны, тщательное изучение различных искусственных изумрудов [5] подтверждает, что продукты синтеза Жильсона, Чэтема, Церфасса, а также «игмеральд» получены при выращивании с использованием плавня. Наиболее веское доказательство этого — отсутствие во всех

таких кристаллах водных включений, тогда как все искусственные гидротермальные изумруды, так же как и природные камни гидротермального происхождения, содержат около 1% воды в таких включениях. В камнях Чэтема обнаружена примесь лития, из чего можно было бы заключить, что для их выращивания используется молибдатовый пламень, тем не менее анализы указывают присутствие только следов молибдена.

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ ИЗУМРУД

Гидротермальный изумруд также производился для коммерческих целей, хотя никогда в этом деле не было достигнуто значительных успехов. Первая продукция получила широкую известность примерно в 1960 г., когда Йоганн Лехлейтнер из Инсбрука, Австрия, начал выпускать изумруды под названием «эмерит» и «симеральд». Эти камни продавались очень недолго в основном потому, что наращиваемый на бесцветный берилл слой изумруда был очень тонким. Позднее стали производить «сэндвич»: сначала на затравку берилла наращивали слой изумруда, а затем полученный камень покрывали слоем бесцветного берилла. Ни в одном варианте не удавалось получить зеленый цвет, который так привлекателен в изумруде, и к тому же разные слои легко обнаруживались специалистами. Их можно было различить даже невооруженным глазом, если рассматривать камни сбоку.

Превосходные камни производились отделением «Линде» в Сандиего, Калифорния. Используемые способы были описаны в патентах в 1971 и 1973 гг. [6]. Было обнаружено, что вхождению хрома в кристаллическую решетку способствует добавление к водному растворителю кислоты. Такие добавки, которые изменяют характер роста кристаллов, но сами не входят в их состав, называют *минерализаторами*. Для выращивания изумрудов требуются температура 500—600°C и давление 700—1400 атм.

Так же как и в методе, используемом «Фарбениндустри», для предотвращения зарождения большого числа мелких кристаллов необходимо отделить реагенты друг от друга. Окиси бериллия и алюминия помещают в нижнюю часть реакционного объема, а кремнезем — в сетчатый контейнер вблизи поверхности раствора. Затравочные кристаллы подвешивают на проволоке в средней части, где они растут со скоростью 0,3 мм в день, то есть значительно быстрее, чем при выращивании кристаллов из раствора в расплаве. Максимальные скорости роста, достигающие 0,8 мм в день, отмечались, когда приготавливали очень кислый раствор. Размер выращиваемых кристаллов ограничен внутренними габаритами сосуда высокого давления, так как, применяя этот метод, нельзя добавить питающий материал без охлаждения раствора и сброса давления. Однако те же затравки можно помещать в новый раствор три или четыре раза. Более высокие скорости роста при использовании гидротермального синтеза возможны в основном благодаря тому, что затравочные пластины вырезаются таким образом, что кристаллографическая плоскость, для которой характерен наиболее быстрый рост, имеет наибольшую площадь по сравнению с габитусными плоскостями, которые развиваются в конечном итоге. Вероятно, такой же способ изготовления затравок

может использоваться для достижения более высоких скоростей роста и в раствор-расплавном методе, хотя он должен был быть испытан Чэтемом и Жильсоном.

В 1970 г. «Линде» прекратила производство камней, возможно, в связи с трудностями избежать растрескивания изумрудов, однако более вероятная причина в том, что компания взяла курс на изготовление и продажу собственных драгоценностей «Куинтесса» вместо продажи камней ювелирам, а такая практика не принята установившимися правилами торговли.

Гидротермальные изумруды, содержащие ванадий, но без хрома, производятся «Кристал рисерч компани» в Мельбурне, Австралия [7]. Сообщалось, что вес кристаллов достигает 10 карат, а ограненные камни имеют вес от  $1/2$  до 2 карат.

### ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Ряд исследований посвящен выращиванию изумруда из раствора в расплаве, но не для получения драгоценных камней, а для использования в лазерах для микроволновой связи. Обнаружено, что в этих целях с успехом можно применить большое число плавней [8]: вольфрамат лития ( $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ), молибдат свинца ( $\text{PbMoO}_4$ ), вольфрамат свинца ( $\text{PbWO}_4$ ) и пятиокись ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Линарес и его сотрудники из лаборатории «Белл» в Нью-Джерси отмечают, что растворение составляющих изумруда в расплаве молибдата лития приводит к образованию сложной фазы, которая выделяется при охлаждении расплава в виде красных гексагональных зерен шестоватой формы. Для этой фазы характерна кристаллизация при температуре ниже  $650^\circ\text{C}$ , а выше  $800^\circ\text{C}$  образуется минерал фенакит ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ). Берилл (изумруд) стабилен в расплаве молибдата лития до  $800^\circ\text{C}$ , однако, если использовать пятиокись ванадия, интервал его стабильности возрастает до  $1200^\circ\text{C}$ . Скорость роста затравочных пластин достигает 1 мм в сутки. Совсем недавно интерес к выращиванию изумруда из раствора в расплаве проявила Япония, что привело к появлению ряда патентов [9]. Хотя изумруды, изготовленные в Японии, кажется, не поступали в продажу, по крайней мере за пределами страны, Япония может стать поставщиком таких камней в своем регионе.

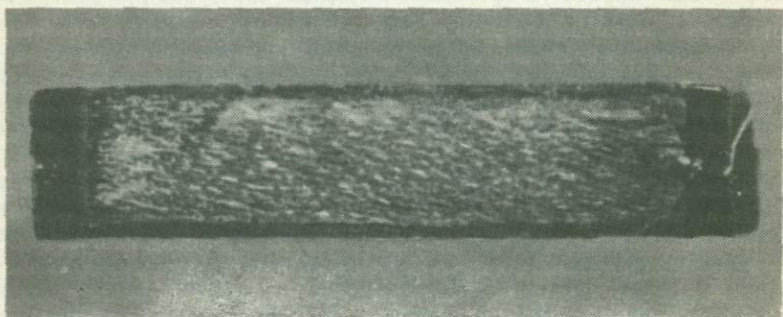


Рис. 3.5. Кристалл изумруда, полученный фирмой «Линде» гидротермальным методом.

Ввиду того что при выращивании изумрудов из растворов встречается ряд трудностей, главная из которых — медленные скорости роста, весьма заманчивым представлялось выращивание кристаллов из расплава. Сложность здесь не в том, что изумруд имеет высокую температуру плавления, а в разложении его при плавлении (инконгруэнтное плавление). Несмотря на существование такой проблемы, Тони Джентайл и его коллеги из научной лаборатории «Хьюг» выращивают изумруды по методу Вернейля с использованием кислородно-водородной печи [10]. За 3—4 ч вырастают булы длиной в несколько дюймов и  $1/2$  дюйма в диаметре. Этот метод представляется очень привлекательным даже несмотря на то, что булы содержат мелкие газовые пузырьки. Высказывалось предположение, что продукты опытов представлялись стеклом, но д-р Джентайл подтвердил получение кристаллического изумруда. Однако качество кристаллов не настолько высокое, чтобы имело смысл развивать производство до коммерческих масштабов.

В настоящее время производители синтетического изумруда способны удовлетворить мировой спрос. В 1970 г. Чэтем и Жильсон объединили свои усилия с Церфассом (ФРГ), и время от времени в специальной литературе появляются сообщения об экспериментах по получению изумруда, проводимых в небольших масштабах и не в коммерческих целях, как это и ранее делали Чэтем и Жильсон. Тот факт, что природные изумруды высокого качества встречаются редко, может привести в ближайшие годы к увеличению потребности в синтетических камнях и, вероятно, к увеличению цен не только на природные, но и искусственные изумруды. Годовой оборот современной торговли изумрудами составляет несколько миллионов долларов. Эта цифра довольно скромная, однако крупные предприниматели в химической промышленности еще не включились в производство синтетических изумрудов.

Синтетический изумруд до сих пор один из сравнительно немногих искусственных драгоценных камней, который признан торговцами драгоценностями и который стоит рядом с природным материалом (хотя и не может конкурировать с ним). Чэтем, высказывая автору свою точку зрения, говорил, что его изделия только на первый взгляд нарушают устой торговли драгоценными камнями, на самом же деле они оказывают благотворное влияние на регулирование потребности в естественных изумрудах, предупреждая истощение их запасов в природе.

Сообщалось и о других синтетических бериллах с различными окрашивающими элементами вместо хрома. Камни с добавкой никеля приобретают бледно-зеленый цвет, марганца — серо-зеленый, кобальта — розовато-коричневый, меди — светло-синий, железа — темно-синий. Такие камни производятся в Австралии и Советском Союзе, вероятно, гидротермальным способом. Голубая разновидность берилла, аквамарин, наиболее популярна после изумруда, поэтому синтетический аквамарин также может иметь значительный сбыт. Однако в настоящее время такой аквамарин и другие окрашенные искусственные бериллы, за исключением изумруда, встречаются очень редко. Недавно в горах Уа-Уа в штате Юта, США, обнаружен темно-красный берилл, интересный драгоценный камень, который может стать весьма

популярным. Красное хорошо комбинируется с изумрудом, и воспроизведение этого камня — новая задача для специалистов по выращиванию бериллов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Espig H.*, *Chemical Technology*, **12** (1960), 327.
2. *Elwell D.*, *Scheel H. J.*, *Crystal Growth from high temperature Solutions*, Academic Press, London, 1975.
3. *Sunagawa I.*, *American Mineralogist*, **49** (1964), 785.
4. *Nassau K.*, *J. Crystal Growth*, **35**, (1976), 211.
5. *Flanigen E. M.*, *Breck D. W.*, *Numbach N. R.*, *Taylor A. M.*, *American Mineralogist*, **52** (1967), 744.
6. *Flanigen E. M.*, US Patent 3, 567, 642 (March 2, 1971); *Flanigen E. M.*, *Numbach N. R.*, US Patent 3, 567, 643 (March 27, 1971); *Yancey P. J.*, US Patent 3, 723, 337 (March 27, 1973).
7. *Taylor A. M.*, *J. Gemmology*, **10** (1967), 211.
8. *Linares R. C.*, *Ballman A. A.*, *van Uitert L. G.*, *J. Applied Physics* **33** (1962), 3209.
9. *Ushoi M.*, *Sumiyoshi Y.*, *Nippon Kagaku Kaishi* (1972), p. 1648.
10. *Gentile A.*, *Cripe D. M.*, *Andres F. H.*, *American Mineralogist*, **48** (1963), 940.

## Алмаз

Наибольшей популярностью среди всех драгоценных камней уже многие столетия пользуется алмаз, особенно после того, как стала известна бриллиантовая огранка алмаза, при которой наиболее ярко проявляются его оптические свойства. Прекрасны игра цветов и блеск алмаза, но все-таки наиболее замечательное его свойство — твердость и стойкость. Относительная твердость минералов обычно определяется по шкале Мооса, в основу которой положена способность минералов царапать друг друга. Шкала имеет градацию от 1 до 10 в соответствии с твердостью 10 минералов, которые приняты в качестве стандартов. В порядке возрастания твердости это: тальк (1), гипс (2), кальцит (3), флюорит (4), апатит (5), полевой шпат (6), кварц (7), топаз (8), корунд (9), алмаз (10). Например, если камень царапается кварцем, но сам царапает полевой шпат, то его твердость 6,5. Стекло обычно относится к числу твердых материалов, однако его твердость всего лишь 5, а твердость медной монеты вообще только 3. Стекло легко царапается кварцем, так что если читатель сумел сделать царапину на окне, то это вовсе не значит, что в его руке алмаз. Однако в шкале Мооса не находит отражения уникальная твердость алмаза. По другой шкале, *шкале Кнопа*, алмаз более чем в 5 раз тверже сапфира (твердость 9), а сапфир только на 30% тверже топаза (твердость 8). Можно сказать, что алмаз в той же мере тверже стали, в какой сталь тверже масла.

Трудно себе представить, что алмаз, обладающий столь высокой твердостью, является одной из форм углерода, другая форма которого — графит. Все-таки удивительно, что графит и алмаз имеют один и тот же химический состав, хотя алмаз наиболее твердый из всех природных материалов, а графит используется для изготовления карандашей. Еще более поразительно сопоставление алмаза и аморфных (некристаллических) форм углерода: древесного угля, кокса и сажи. Громадная разница в свойствах графита и алмаза обусловлена различным пространственным расположением атомов углерода в этих двух минералах. В алмазе, имеющем кубическую кристаллическую структуру, каждый атом углерода окружен четырьмя такими же атомами, образующими правильную четырехгранную пирамиду. Очень прочные химические связи между симметрично расположенными атомами объясняют высокую твердость алмаза. Графит же имеет слоистую структуру, где наиболее прочные связи между атомами углерода существуют внутри слоя, в котором атомы образуют гексагональную сетку. Связь же между отдельными слоями очень слабая, поэтому соседние слои могут легко скользить относительно

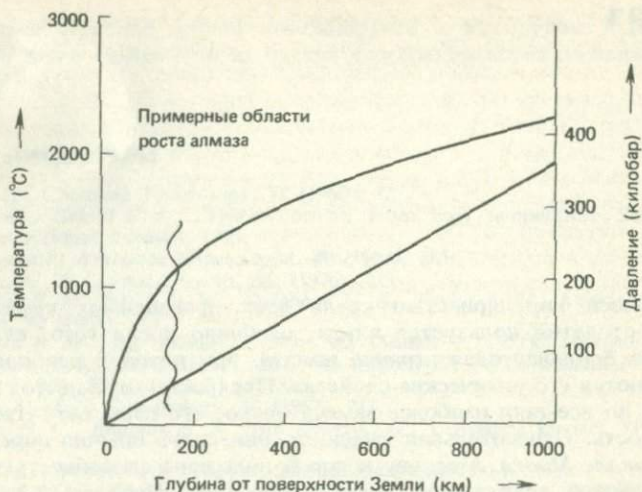


Рис. 4.1. Примерные изменения температуры и давления в зависимости от глубины от поверхности Земли.

друг друга. Это свойство графита позволяет использовать его в качестве смазки.

Еще в XVII в. Роберт Бойль показал, что на алмаз воздействует пламя, а Г. Аверани и К. А. Тарджионо из Флорентийской академии в Италии в 1694 г. продемонстрировали с помощью зажигательного стекла, что алмаз горит, если его нагреть до достаточно высоких температур. В 1772 г. Антуан Лавуазье установил, что при сгорании углерода образуется его двуокись ( $\text{CO}_2$ ). Доказательство же того, что алмаз — одна из форм углерода, принадлежит английскому химику Смитсону Теннанту. Решающий эксперимент был выполнен в 1797 г., когда Теннант сжег алмаз в закрытом золотом сосуде и установил, что вес образовавшейся двуокиси углерода точно такой, каким он и должен быть, если алмаз состоит из чистого углерода. При сжигании равных количеств (по весу) алмаза, графита или сажи образуется одинаковое количество двуокиси углерода.

После этого открытия ученые постепенно пришли к мысли, что алмаз такая форма углерода, которая образуется при высоких давлениях, т. е. для того, чтобы превратить дешевый графит в самый твердый и наиболее очаровательный продукт природы, необходимо атомы углерода теснее прижать друг к другу. До сих пор продолжают дискуссии о происхождении алмаза в природе. Сейчас уже установлено, что высокие давления и температуры, необходимые для образования алмаза в естественных условиях, существуют лишь на глубинах более 100 км ниже поверхности Земли. Некоторые ученые весьма неохотно допускают, что алмазы могут уцелеть в путешествии из таких больших глубин, и выдвигают теории об образовании их на сравнительно высоких горизонтах. Наиболее правдоподобное объяснение заключается в том, что алмазы образуются на больших глубинах, в мантии Земли, возможно, в расплавленных перидотитах — породах,

которые по сравнению со средним составом земной коры содержат больше окислов железа и магния и меньше окислов алюминия, кремния, натрия и калия. Условия для роста алмазов могут сохраняться длительное время до тех пор, пока нарастающее давление газообразной двуокиси углерода не выбрасывает алмазы на более высокие уровни. В большинстве случаев алмазы не сразу достигают поверхности, а остаются в области высоких температур, где имеет место их частичное растворение. Когда же, наконец, алмазы попадают на земную поверхность, они или остаются на месте, в породе, или под действием ветра и дождя извлекаются из нее и накапливаются в аллювиальных отложениях, иногда очень далеко от места выхода алмазодержащей породы. Алмазы, которые обнаружены не в аллювии, встречаются в трубках, сложенных голубоватой породой, называемой кимберлитом. Ясно, что кимберлит не застывшая лава, так как при температуре лавы в отсутствие высоких давлений алмаз должен сгореть. Состав кимберлита, конечно же, не тот, что у первоначально-го алмазодержащего расплава, так как последний изменялся при подъеме к поверхности и затвердевании, которое произошло более 100 млн. лет назад<sup>1</sup>. Кимберлитовые трубки, известные главным образом в Южной Африке, не столь уж редки, и высокая цена на алмаз до недавнего времени поддерживалась только тщательным контролем над добычей и торговлей.

## РАННИЕ ПОПЫТКИ СИНТЕЗА

*Синтез алмаза для современного химика столь же заманчивая задача, как получение философского камня для алхимика.*

*А. Ле Шателье, 1908 г.*

Несмотря на то что в XIX и начале XX столетия успех сопутствовал опытам по синтезу рубина, именно алмаз привлекал внимание многих экспериментаторов. Самые ранние попытки были чрезвычайно оптимистичными, поскольку состав алмаза уже был известен. Первые серьезные эксперименты были проведены в России В. Н. Каразиным в 1823 г. В учебнике Дж. В. Меллора по неорганической химии [1], из которого взята приведенная в эпиграфе цитата, упоминается 29 экспериментаторов, которые пытались получить алмаз в период между 1828 и 1924 гг. Ранняя из этих попыток французского ученого Каньяр де ла Тура в 1828 г. до сих пор не забыта, хотя впоследствии было установлено, что его «алмазы» представляли собой не что иное, как глинозем или кремнезем. Однако большинство прежних экспериментов, например опыты Е. де Буаменю по электролизу расплавленного карбида кальция или Ж. Руссо по разложению ацетилена при 3000° С с помощью электрического тока, сейчас не упоминается даже авторами обзоров по синтезу алмаза. С другой стороны, немногие эксперименты

<sup>1</sup> Возраст кимберлитовой трубки «Премьер» в Южной Африке оценивается в 1150 млн. лет.— Прим. перев.

получили широкую известность только потому, что в течение многих лет считались успешными. Первыми в этой серии были опыты Дж. Б. Хэннея.

Джеймс Бэннантин Хэнней родился в 1855 г. в Хеленсборо, Шотландия. Занятия в школе не привлекали юного Хэннея, и с 14 лет он стал помогать отцу, владельцу «Гранд-театра» в Глазго. Интерес к химии проявился у Джеймса еще в детстве, когда он помогал делать фейерверки. Способствовала этому увлечению и необходимость окрашивать пламя для специальных эффектов в театре. Хэнней штудировал книги по химии, организует у себя дома лабораторию, а затем, четыре года спустя после ухода из школы, начинает работать на Шоуфилдском химическом заводе в Глазго. В 1873 г., когда ему исполнилось 18 лет, он публикует шесть статей по химическому анализу, а в 1876 г. становится менеджером на заводе. В 21 год Хэнней избирается членом Королевского общества Эдинбурга и, оставив промышленность, поступает в колледж. Там он попадает под сильное влияние сэра Вильяма Рамсея, который, хотя и был на два курса старше, стал его близким другом. Наиболее важные научные статьи Хэнней публикует начиная с 1877 г. В 1878 г. он назначается ассистентом лектора в колледже в Манчестере, однако из-за слабого здоровья уже через несколько недель оставляет эту должность и создает собственную лабораторию. Синтез алмаза становится главной задачей его исследований, и их результаты публикуются в статье в издании Королевского общества в 1880 г. [2]. Основная идея опытов заключалась в том, что органические вещества, такие, как парафин, при нагревании со щелочными металлами, например с литием, разлагаются, при этом высвобождается углерод, так как водород парафина соединяется с литием. Хэнней предполагал, что при высоких давлениях углерод будет растворяться в газовой фазе и кристаллизоваться в виде алмаза. Эксперименты заключались в нагревании смеси, содержащей около 90% углеводорода, несколько миллиграммов или граммов лития и 10% костяного масла (смесь азотсодержащих соединений, получаемых при переработке костей, для которых Хэнней пытался найти полезное применение), в запечатанных трубках из железа. Трубка имела длину 20 дюймов, отверстие диаметром 0,5 дюйма, толщину стенок 1,5 дюйма. Открытый конец запечатывался сваркой, и, поскольку внутри находилась летучая жидкость, не было неожиданным, что для этого «требовалось большое искусство рабочих, и лишь один человек из сотни мог выполнять эту операцию с неизменным успехом». Трубка нагревалась до красного каления и выдерживалась при этой температуре в течение нескольких часов. Только в трех случаях из серии в 80 экспериментов все обошлось без взрывов и разгерметизации трубок. В упомянутой статье Хэнней так комментирует напряженную обстановку экспериментов: «Непрерывные наблюдения за постоянством температуры в печи и ожидание взрыва требовали большого нервного напряжения, что сильно изматывало, и когда происходил взрыв, это приводило к тяжелому до тошноты, потрясению». В этой же статье иллюстрировалась степень опасности экспериментов: «Ряд бедствий ожидал меня. Восемь труб вышли из строя из-за разрывов и утечек, а один взрыв при одновременном нагревании двух труб был столь сильным, что разрушил часть печи, и при этом был ранен один из моих работников».

В успешных экспериментах было получено несколько мелких кристаллов, которые, как следует из описания, были очень твердыми, содержали 98% углерода и имели плотность 3,5. Нет сомнения, что Хэнней верил в то, что он получил искусственный алмаз. Его эксперименты были описаны в «Таймсе» М. Стори-Мэскилином, хранителем минералов Британского музея. Тем не менее научная общественность скептически отнеслась к утверждениям Хэннея. Уязвленный непониманием, он обратился к чтению книг по философии и религии. Говорят, что постепенно развивавшиеся эксцентрические наклонности привели его в психиатрическую больницу, где он и скончался.

В 1939 г. профессор М. В. Траверс из университетского колледжа в Лондоне в статье о работах Хэннея [3] отметил его талант экспериментатора и многие научные достижения. Интерес к работам Хэннея вновь возник в 1943 г., когда Ф. А. Баннистер и Кэтлин Лонсдейл [4] увидели в минералогической коллекции Британского музея экспозицию, которая называлась «Алмазы Хэннея», и провели рентгеновский анализ образцов. Одиннадцать из двенадцати кристаллов оказались алмазами. Это открытие стимулировало появление серии статей в журнале «Нейче» таких авторов, как Траверс [5], Деш [6] и лорд Рэлей [7]. Рэлей вспоминал, что его отец, который в 1885—1896 гг. был одним из секретарей Королевского общества, часто говорил об экспериментах Хэннея и упоминал о том, что после 1880 г. он посылал в общество статьи о получении алмазов, которые были отклонены. Я запросил Королевское общество: не находятся ли до сих пор эти статьи в архиве, однако архивариус нашел только отклоненную статью по металлургии свинца, датированную 1893 г. Возможно, об этой статье и вспоминал отец лорда Рэрея.

Вероятность того, что Хэнней получил алмазы, чрезвычайно мала. Давления, которых можно было достичь в его трубках, не превышают 2000 атм, что по крайней мере в десять раз ниже, чем это необходимо для того, чтобы алмаз стал стабильной формой углерода. Все последующие попытки повторить эксперименты Хэннея, с применением улучшенной техники и новых методов диагностики алмазов, оказались безуспешными.

Кажется очевидным, что образцы, исследованные Баннистером и Лонсдейл, на самом деле являются природными алмазами, которыми заменены реальные продукты опытов. Недавно это было подтверждено исследованиями их люминесценции [8]. Есть много свидетельств, подтверждающих, что сам Хэнней заблуждался, однако что на самом деле кроется за легендой об «Алмазах Хэннея», вероятно, так и останется тайной. Интригующий момент заключительной части истории Хэннея: алмазы, исследованные Баннистером и Лонсдейл, относятся к числу редких и чистых (тип II). Представляется маловероятным, что мошенник случайно выбрал такой редкий тип алмазов в качестве «фальшивки»! Какова бы ни была истина, Хэннею принадлежат первые систематические опыты по использованию высоких давлений для синтеза алмаза, а его предчувствие, что алмазы должны кристаллизоваться из растворов, вдохновляло не только его самого, но было блестяще подтверждено последующими экспериментами.

Несколько десятков лет спустя после экспериментов Хэннея

французский профессор Анри Муассан внедрил совершенно другую методику, основанную на быстром охлаждении раствора углерода в расплавленном металле. Этот метод подсказали ему находки мелких алмазов в метеорите каньона Дьябло. Муассан — изобретатель электродуговой печи, и именно ее он применил для плавления железа с древесным углем. Его эксперименты были описаны в книге «Le Four Electrique» [9]. Раскаленный добела при  $3000^{\circ}\text{C}$  тигель погружался в холодную воду — идея заключалась в том, что при затвердевании внешней оболочки последняя сокращается и в расплаве, сохраняющемся во внутреннем ядре, должны создаваться громадные давления. После того как тигель остывал до комнатной температуры, железо растворяли в кислотах, а остаток обрабатывали плавиковой кислотой для удаления всех минералов, кроме алмаза. В эксперименте получалось несколько мелких кристаллов, некоторые из них обладали оптическими свойствами алмаза, а при сжигании их в кислороде образовывалась двуокись углерода. Замена железа висмутом, свинцом или серебром приводила к аналогичным результатам. Достижения Муассана не получили всеобщего признания, но были оценены Меллором [1], который скептически относился к экспериментам Хэннея. Сейчас известно, что, как и в опытах Хэннея, давление, которого можно достичь этим способом, намного ниже, чем необходимое для синтеза алмаза, хотя бы потому, что железо не выдерживает высоких давлений. Ошибочное направление исследований в большой степени связано с неправильным представлением об эффекте быстрого охлаждения расплавленного металла.

Методика определения алмазов, применявшаяся во времена Муассана, была чрезвычайно несовершенна, особенно в отношении таких мелких кристаллов, о которых идет речь. Чаще всего для определения алмазов их помещали в кварцевую лодочку, нагревали в потоке кислорода и наблюдали за вспышками, возникающими в том случае, если кристалл горит. Вспышки, которые наблюдал Муассан, вероятно, связаны с горением мелких частичек сажи, угля или пылинок, которые присутствуют даже тогда, когда лодочка кажется чистой [10]. Никаких продуктов опытов Муассана или даже фотографий, которые можно было бы изучить современными методами, не сохранилось. Сообщалось [11] о подозрениях вдовы Муассана, предполагавшей, что ее муж стал жертвой мошенника в лице одного из своих ассистентов, который подкладывал обломки алмазов в получаемый материал для того, чтобы «угодить старому человеку и поскорее покончить со скучными экспериментами».

На рубеже XIX и XX столетий сэр Вильям Крукс взрывал бездымный порох в закрытых стальных трубах [12]. По его расчетам давление в них достигало 8000 атм. Он рассчитал, что если нагреть углерод до соответствующих температур, он превратится в жидкость, которая при давлении более 2350 атм должна закристаллизоваться в виде алмаза. Крукс авторитетно поддерживал утверждения Муассана и демонстрировал его метод в Королевском институте в 1897 г.

<sup>1</sup> В 1906 г. Муассан получил Нобелевскую премию в области химии за работу по созданию электродуговой печи и открытие нового элемента — фтора.

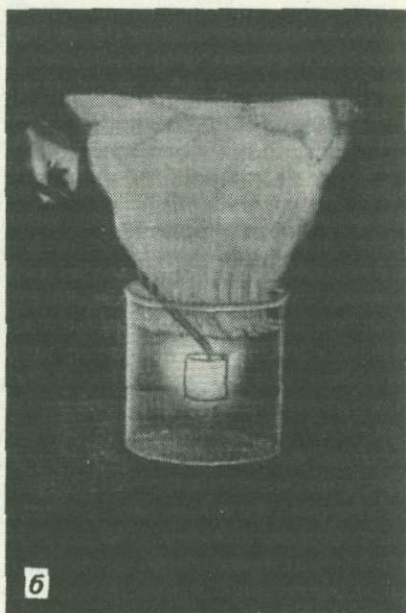
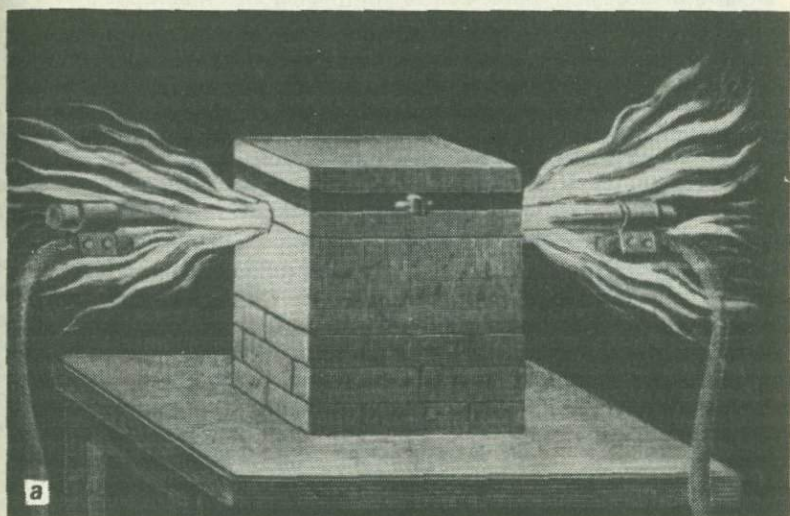


Рис. 4.2.

*а*—электрическая печь Муассана с сильным выбросом; *б*—метод Муассана для закалки железа с растворенным в нем углеродом путем погружения в воду.

Опыты Муассана и Хэннея были повторены многими исследователями. В 1917 г. немец Отто Руфф сообщил об успешном применении им метода Муассана, но позднее он изменил свое мнение на этот счет и заявил, что принимал за алмазы другие кристаллы.

Наиболее глубокий анализ ранних методов дал сэр Чарлз Парсонс, кораблестроитель и изобретатель паровой турбины. С 1887 г. синтез алмаза становится хобби Парсонса, и на это он истратил сотни тысяч фунтов стерлингов. Присущее Парсонсу инженерное искусство давало ему определенное преимущество, да к тому же на принадлежащей ему судостроительной верфи были прессы, способные развивать гидростатические давления до 10 000 атм. В обзоре своих работ [15], представленный в Королевское общество в виде Бейкеровской лекции, Парсонс сообщал, что даже давление в 15 000 атм недостаточно высоко для кристаллизации алмаза. Несмотря на то что он благожелательно относился к работам Муассана, Парсонс утверждал, что метод Муассана не позволяет получать очень высокие давления и что примеси, такие, как кремний, алюминий и хром, сильно увеличивают кристаллический остаток, в то время как очень чистое железо практически не дает остатка. «Алмазы», полученные Муассаном, по мнению Парсонса, скорее всего представляют собой шпинели. Более поздними исследованиями М. Сила и А. Бобровского, повторившими опыты Муассана, доказано, что материал остатка представлен кристаллами карбида кремния и глинозема или неидентифицированным аморфным материалом.

Парсонс испробовал все известные методы синтеза и ввел в практику новые, а именно стрельбу высокоскоростной винтовочной пулей в полость, содержащую испытуемое вещество. В первом варианте использовалось «ружье для охоты на уток» калибра 0,9 дюйма, которое стреляло стальным поршнем в цилиндр, содержащий ацетилен и кислород. Ружье заряжалось «двумя драхмами<sup>1</sup> черного охотничьего пороха, причем это количество было определено предварительными испытаниями». Компрессия составляла 288 к 1, и Парсонс рассчитал, что при взрыве достигаются давление 15 000 атм и температура 15 250° С, хотя последняя оценка весьма оптимистична. Еще более высокие давления ожидалось получить при стрельбе из ружья калибра 0,303 дюйма в небольшое количество графитовой шихты. По расчетам Парсонса, выполненным на основании изучения деформаций блока, в который выстреливалась пуля, при этом мгновенно возникало давление, достигающее 300 000 атм. В этих экспериментах получалось лишь «несколько очень мелких кристаллов, похожих на алмаз». Парсонс полагал, что только лишь приложение высоких давлений не может привести к образованию алмазов хотя бы потому, что они составляют «от четверти до половины давлений, существующих в центре Земли». Он пришел к выводу, что для успешного синтеза алмаза требуется присутствие железа, несмотря на то что получил отрицательные результаты, когда повторял опыты Муассана при давлениях по крайней мере в три раза больших, чем те, которых мог достичь Муассан.

Хотя Парсонс в Бейкеровской лекции говорил, что ему удалось

<sup>1</sup> 1 драхма — 1,772 г. — Прим. перев.

синтезировать мелкие алмазы, позднее от отказался от этой мысли. В 1928 г. Парсонс и его ассистент Данкан передали все свои материалы Дешу, в статье которого в журнале «Нейче» [10], суммировавшей все результаты, сообщалось, что «кажется обоснованным заключение, что алмазы в лаборатории все еще не получены и что исследователи заблуждаются, принимая за алмазы различные прозрачные, однопреломляющие минералы, которые не растворяются под действием химических реагентов».

В 1930 г. проф. колледжа Мак-Ферсон в Канзасе Дж. В. Херши предложил студентам своего химического класса в качестве дипломной работы провести эксперименты Муассана и поставил задачу получить рекордный по величине «алмаз» размером  $2 \times 1,5 \times 1$  мм. Это можно рассматривать как пример воинствующего местнического пат-

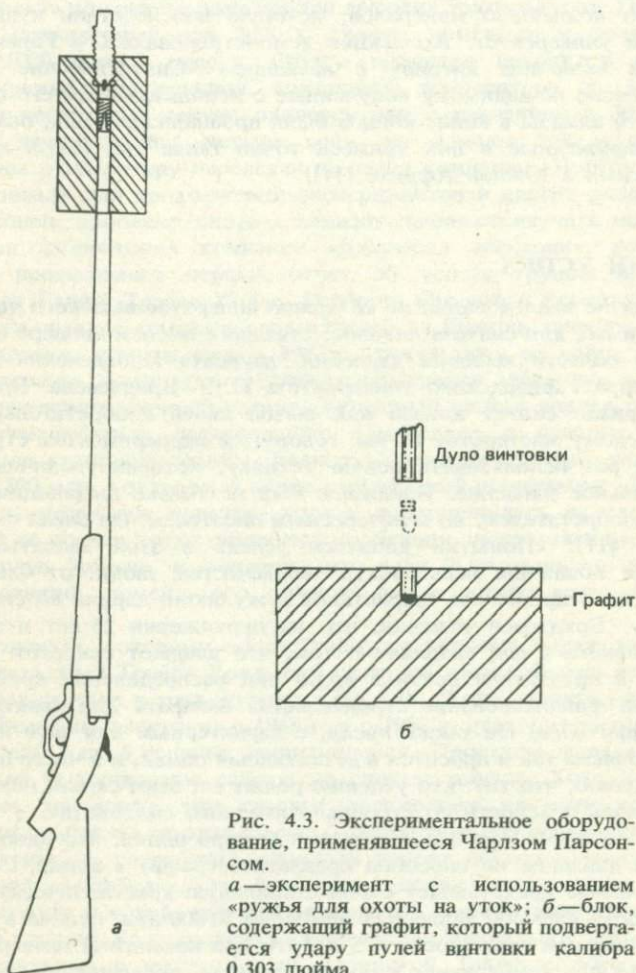


Рис. 4.3. Экспериментальное оборудование, применявшееся Чарлзом Парсонсом.

*а*—эксперимент с использованием «ружья для охоты на уток»; *б*—блок, содержащий графит, который подвергается удару пуль винтовки калибра 0,303 дюйма.

риотизма, ставящий своей целью показать, что синтез алмазов — уже пройденный этап [11].

Другой подход к проблеме синтеза алмаза основывается на идее о том, что расплавленный графит при охлаждении должен кристаллизоваться в виде алмаза. Как мы уже видели, эта идея впервые была высказана Круксом [12]. Логика рассуждений заключалась в том, что поскольку графит плавится с большим трудом, то решение этой проблемы каким-то образом может содействовать успеху в столь же трудном вопросе, как получение алмаза. Опыты в этом направлении были выполнены Джеймсом Бассе во Франции и Джоном Морхедом из «Юнион карбайд» в США.

В 1933 г. Ганс Карабачек получил германский патент на сложный процесс синтеза алмаза, включающий циклы нагревания и охлаждения окиси или двуокиси углерода под давлением. Он также собрал большую коллекцию минералов, которую впоследствии купил Гарвардский университет. Коллекция демонстрировалась в Гарвардском музее и включала витрину с названием «Синтетические алмазы Карабачека», по-видимому полученные с использованием его патента. Когда эти алмазы в конце концов были проанализированы, оказалось, что обнаруженные в них примеси точно такие же, как в алмазах, добываемых в Южной Африке [11]!

## ПЕРВЫЙ УСПЕХ

Развитие исследований по созданию аппаратов высокого давления, необходимых для синтеза алмазов, связано с именем пионера исследований в области высоких давлений, лауреата Нобелевской премии, профессора Гарвардского университета П. У. Бриджмена. Бриджмен рассматривал синтез алмаза как вызов своей изобретательности и техническому мастерству и, как говорят, в экспериментах стремился каждый раз использовать новую технику, которая увеличивала бы максимальное давление. Бриджмен был не только выдающимся ученым и изобретателем, но и интересным писателем. Он писал о синтезе алмазов [11]: «Попытки добиться успеха в этой захватывающей проблеме обнажили весь спектр человечества: люди, от блестящих ученых до откровенных шарлатанов и жуликов, дарили ей свой ум и страсти». Бриджмен отмечал, что на протяжении 25 лет в среднем 2—3 человека в год заявляли о том, что владеют секретом синтеза алмаза, и предлагали войти в долю при распределении прибылей в обмен на финансирование строительства аппарата для практической реализации идеи. Он также писал, с характерным для него юмором, что «проблема так и просится в детективный роман, и я часто прихожу к убеждению, что тот, кто успешно решит ее, этим самым подвергнет свою жизнь опасности со стороны Алмазного синдиката».

Так же как и Парсонс, Бриджмен быстро понял, что одно только высокое давление не способно превратить графит в алмаз. Согласно теории, алмаз представляет собой стабильную кристаллическую форму углерода уже при давлениях примерно 20 000 атм, однако в опытах Бриджмена, при давлениях в 425 000 атм при комнатной температуре и 70 000 атм при температуре красного каления, превращения графита в

алмаз не происходило. В то же время алмаз при нормальном атмосферном давлении ведет себя как вполне стабильная фаза. Моя жена, пока не поменяла бриллиант в кольцо, которое я подарил ей при помолвке, на гранат большего размера, не хотела верить в то, что в один прекрасный день алмаз может превратиться в графит, пусть даже графит более стабильная фаза, чем алмаз, при повседневных температурах и давлениях. При низких давлениях алмаз *метастабилен*, так же как графит может оставаться метастабильной формой даже в условиях, при которых стабилен алмаз.

Превращение алмаза в графит может быть осуществлено при нагреве примерно до 1500 °С, и это позволило предположить, что для обратного превращения при высоких давлениях необходимы температуры того же порядка. В 1941 г. при финансовой поддержке компаний «Нортон» и «Дженерал электрик» Бриджмен приступил к осуществлению проекта по синтезу алмазов при высоких температурах. Предварительно прокаленный при 3000 °С графит помещали в специальный сосуд 1000-тонного пресса. Внутри цилиндра находился термит, используемый для реакции, создающей температуру до 3000 °С в течение нескольких секунд одновременно с давлением в 30 000 атм. Опыты продолжались четыре года, но алмазы так и не были получены. Аппаратуру перевезли на завод компании «Нортон», где ее использовали для продолжения экспериментов и других работ.

Наконец, проблему синтеза алмазов начинает изучать исследовательская лаборатория компании «Дженерал электрик», которая в 1955 г. представляет первый отчет об успехе группы в составе Френсиса Банди, Трейси Холла, Герберта Стронга и Роберта Уэнторфа. Хотя позднее группа исследователей из Швеции заявила, что она синтезировала алмазы еще в 1953 г., результаты ее работ не были опубликованы, поэтому сотрудникам «Дженерал электрик» заслуженно принадлежит мировой патент. Успешный синтез явился результатом четырехлетних исследований. Сообщение о синтезе алмазов увеличило стоимость акций «Дженерал электрик» за один день более чем на 300 млн. долларов, а акции горнорудной корпорации «Де Бирс» упали на несколько пунктов, хотя и восстановились на следующий день. В то время, когда появилось сообщение, искусственные алмазы были очень мелкие, и говорили, что если бы кто-нибудь чихнул в неподходящий момент, это привело бы к потере всего мирового запаса!

Человеком, которому посчастливилось первому осуществить синтез алмаза, был Трейси Холл. Его отчет об этом событии помещен в обзорных статьях в трех журналах [16—18]. Холл пришел в лабораторию «Дженерал электрик» в 1948 г. и с 1951 г. стал членом небольшой исследовательской группы, занимающейся «Проектом сверхдавления», как были закодированы работы по синтезу алмаза. Хотя Холл был химиком, он понял, что главное препятствие на пути успешного решения проблемы синтеза алмаза — отсутствие оборудования высокого давления, и разработал эскизный проект системы, впоследствии названной «халфбелт». Это был только первый шаг к успеху, но он наметил путь к новой, ставшей знаменитой конструкции «белт». Свой первый аппарат Холл создавал на основе неофициальной договоренности с друзьями из механической мастерской. Таким же образом были

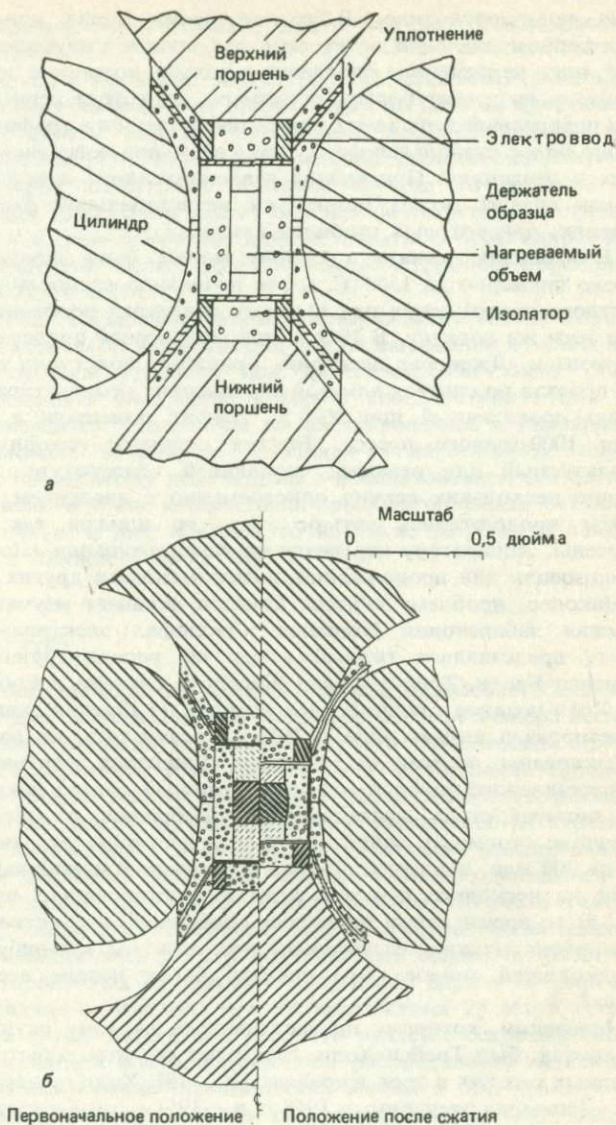


Рис. 4.4.

а—аппарат типа «белт», используемый компанией «Дженерал электрик» для синтеза алмаза; б—схема, иллюстрирующая изменение объема, когда система сжата до состояния, необходимого для роста алмаза.

изготовлены самые важные детали аппарата из карбида вольфрама. Применение твердого сплава позволило создать давление в 120 000 атм при 1800 °С и выдерживать эти параметры несколько минут. Около года исследователя преследовали неудачи, но 16 декабря 1954 г.

пришел первый успех [17]. Холл позднее писал: «Руки мои тряслись, ушаченно билось сердце, я ощутил слабость в коленях и вынужден был сесть. Мои глаза поймали сверкнувший свет от дюжин мелких треугольных граней октаэдрических кристаллов... и я понял, что наконец-то алмазы сделаны человеком». Этот эксперимент был выполнен при давлении 70 000 атм и температуре 1600 °С с использованием графита и троилита (FeS). Алмазы прилипли к танталовому диску, который используется для подводки электрического тока при нагреве образца. Тантал, кроме того, восстанавливал FeS до металлического железа, так как присутствие одной серы не может вызвать превращения графита в алмаз.

Синтез алмаза был подтвержден 31 декабря 1954 г. Хью Вудбери, и 15 февраля 1955 г. об этом было сообщено в прессе. Это было именно то четкое подтверждение независимым исследователем, которого так недоставало в шведском (ASEA) эксперименте.

Аппарат для синтеза алмаза, предложенный Холлом, назывался «белт» (пояс), потому что центральная часть, где происходит синтез алмазов, поддерживалась кольцом из карбида вольфрама с бандажом из высокопрочной стали [19]. Два конических поршня приводились в движение с помощью большого гидравлического пресса из упрочненной стали. Главная трудность при создании аппаратов высоких давлений и температур заключается в том, что стали и другие конструкционные материалы быстро теряют свою прочность при нагреве. Эту проблему можно решить путем нагрева только внутреннего рабочего объема и соответствующей термоизоляции для предотвращения чрезмерного нагрева поршней и пояса. Группа «Дженерал электрик» с успехом использовала встречающийся в природе минерал пирофиллит, материал мягкий, достаточно хорошо передающий давление и в то же время обладающий высокой температурой плавления. В полость, образованную поршнями и поясом, помещали ячейку из пирофиллита с вмонтированной электропечью в виде графитовой трубки, с помощью которой достигалась необходимая температура. Зазоры между поршнями и поясом уплотнялись металлическими и пирофиллитовыми прокладками, которые выполняли также роль тепло- и электроизоляторов.

В отличие от опытов Парсонса и Бриджмена в этих экспериментах использовался *катализатор*, в частности железо, что и предопределило успешное решение поставленной задачи. В настоящее время известно, что катализатор играет роль растворителя, в котором графит сначала растворяется, а затем кристаллизуется в виде алмаза. Без металлического растворителя скорость превращения графита в алмаз очень мала, даже если температура и давление соответствуют области стабильности алмаза. Согласно патенту «Дженерал электрик» [20], типичная шихта в реакционной камере представляет собой смесь 5 частей графита, 1 части железа,  $\frac{1}{3}$  части марганца и  $\frac{1}{3}$  части пятиоксида ванадия. Эту смесь запечатывали и нагревали до 1700 °С под давлением 95 000 атм в течение 2 мин, затем охлаждали до 1500 °С за 8 мин. С тех пор проведены многочисленные исследования по подбору растворителей, особенно Уэнторфом [21]. Сейчас в качестве растворителя чаще всего используют смесь никеля и железа, позволяющую осуществить синтез алмаза при менее жестких условиях,

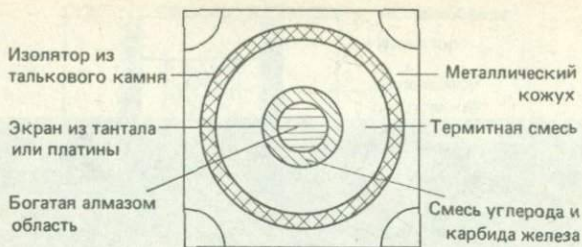
например при 50 000 атм и 1400° С. Также доказано, что графит как источник углерода может быть заменен другими органическими материалами: деревом, углем, дегтем, смолой и даже арахисовым маслом!

Вначале стоимость алмазов «Дженерал электрик» была выше, чем природных, однако уже в 1957 г. искусственные алмазы в виде мелких зерен, используемых для изготовления шлифовальных кругов, стали конкурировать по цене с природными. 22 октября 1957 г. «Дженерал электрик» сообщила в печати, что к этому времени компанией произведено уже 100 000 карат синтетических алмазов (цена 4,25 доллара за карат) и что в 1958 г. предполагается произвести 3,5 млн. карат.

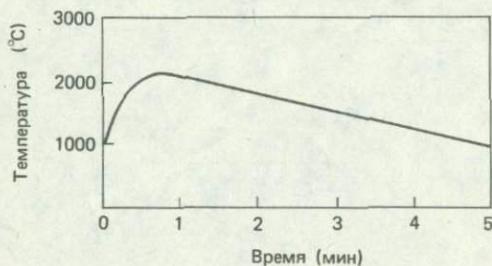
Детали синтеза алмазов, получаемых «Дженерал электрик», содержались в секрете в течение многих лет, однако сейчас процесс описан в серии статей [22, 23]. Холл был разочарован как наложенным правительством режимом секретности, так и расстройством планов и финансовых дел компании и в сентябре 1955 г. перешел в университет Янг Бригем, где занимает сейчас престижную должность ведущего профессора химии.

Параллельно с работами «Дженерал электрик» исследования по получению искусственных алмазов велись Всеобщей шведской электрической акционерной компанией, известной как ASEA. Они начались в 1942 г., однако подробности были опубликованы только в 1960 г. [24]. Вероятно, группа ASEA не опубликовала детали своего успешного синтеза алмазов в 1953 г. потому, что пыталась получить ювелирный материал и не придавала большого значения очень мелким техническим алмазам.

В технологии ASEA применялись давление от 80 000 до 90 000 атм и температура до 2760 °С. Для того чтобы концентрировать высокие давления в малом объеме, был создан аппарат, в котором шесть четырехгранных пирамид были смонтированы таким образом, что их основания образовывали куб, а усеченные вершины оконтуривали внутреннюю сферическую камеру объемом около 400 см<sup>3</sup>. Для создания усилий на каждой пирамиде использовали три пары гидравлических поршней. Весь комплект поршней помещали в трубу диаметром 52 см и высотой 78 см, укрепленную стальными бандажами. Нагрев осуществляли сжиганием термита, смеси металлического магния и перекиси бария. В результате химической реакции в рабочем объеме достигались очень высокие температуры. Термоизоляция вокруг термита обеспечивалась слоем талькового камня толщиной 5 мм, помещенным в медную оправку. Реагенты, графит и карбид железа помещали внутри термита в контейнере из тантала. Высокая температура, производимая горением термита, поддерживалась только несколько минут, а затем падала за счет теплоотвода через относительно массивные поршни. Характерно, что для получения мелких алмазов, которые использовались в промышленности для изготовления алмазных пил, шлифовальных кругов и полировальных порошков, как по технологии ASEA, так и «Дженерал электрик» требовалось всего две-три минуты. Размеры алмазов, получаемых в обоих случаях, были существенно меньше 1 мм. Обычно в опытах ASEA образовывалось 20—50 кристаллов размером 0,1—0,5 мм. Позднее ASEA стала ис-



а



б

Рис. 4.5.

а — оснащение рабочего объема в аппарате, используемом ASE; б — изменение температуры во времени после поджигания термитной смеси.

пользовать электрический нагрев током до 1500 А, что позволило увеличить выход алмазов.

Аппарат высокого давления «белт» компания «Дженерал электрик» впоследствии заменила конструкцией тетраэдрического типа, разработанной Холлом примерно в то же время [25]. Главное преимущество ее заключалось в применении относительно дешевых прессов. В первом варианте этой конструкции использовались четыре независимо работающих прессы, смонтированные в симметричной раме и сходящиеся в центральной части рабочего объема. Для другой, более простой модификации требуется только один гидравлический пресс, а усилия в трех других направлениях возникают за счет взаимодействия поршней с конической поверхностью прочной стальной поддержки. В последней модификации аппарата рабочая поверхность сделана сферической и применены вставки из карбида вольфрама, отличающегося большей твердостью и прочностью по сравнению со сталью, из которой изготавливаются поршни. В тетраэдрическое пространство, образуемое внутренними поверхностями этих вставок, монтируется специально изготовленная деталь из пиррофиллита с электропечью, представляющей собой графитовую трубку. Электрический ток подводится через два противоположных поршня или через специальные электроводы. В печь помещаются графит и металл-растворитель.

Сейчас алмазы производятся в нескольких странах, и более половины из используемых в промышленности — синтетические алмазы, конкурирующие по цене с добываемыми из недр Земли. Через

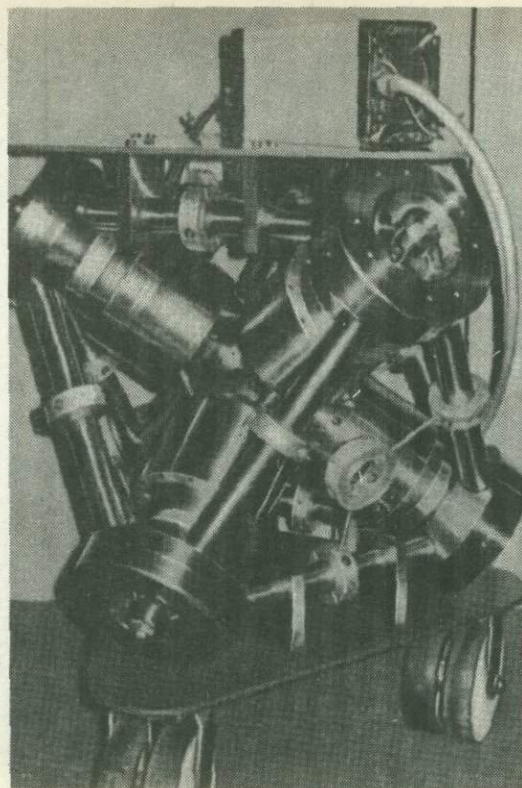
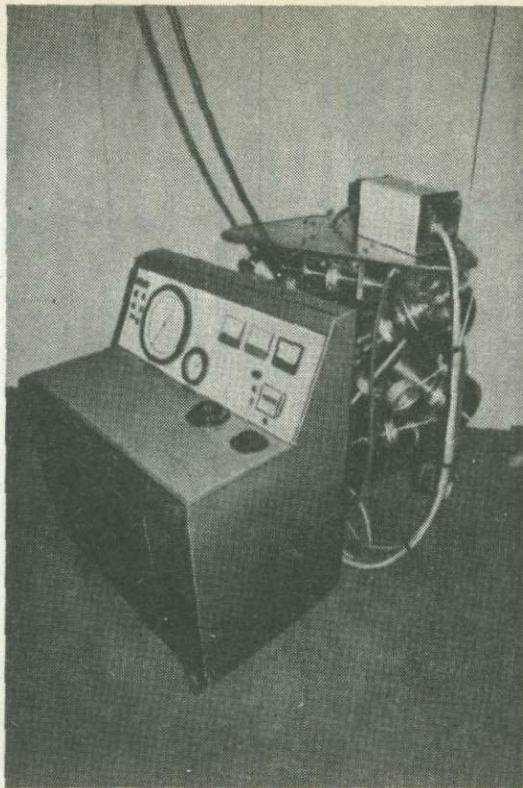


Рис. 4.6. Тетраэдрический аппарат конструкции Трейси Холла.

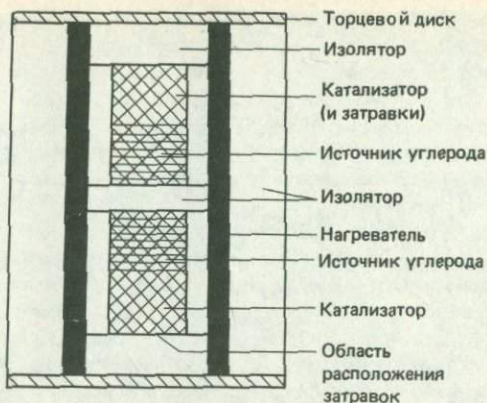


Рис. 4.7. Схема аппарата, применяемого для выращивания крупных кристаллов алмаза с использованием переноса углерода в растворе металла.

месяц после сообщения «Дженерал электрик» в 1955 г. руководство южноафриканской горнодобывающей корпорации «Де Бирс» пришло к решению о необходимости производства синтетических алмазов. Фабрика в Спрингсе близ Йоханнесбурга, ЮАР, принадлежащая «Де Бирс», начала давать продукцию в 1958 г. и сейчас имеет 75 единиц оборудования высокого давления. Дочернее предприятие было открыто в Шанноне, Ирландия, в 1963 г., а в 1967 г. «Де Бирс» и ASEA (которая не приступала к коммерческому выпуску алмазов до 1964 г.) заключили соглашение о совместном производстве. Технические алмазы выпускаются в Китае, Чехословакии, Нидерландах, Японии и в большом объеме в Советском Союзе.

Мировое потребление технических алмазов составляет более 100 млн. карат (20 т) в год, и для их производства требуется несколько сотен тонн графита.

## ЮВЕЛИРНЫЕ АЛМАЗЫ

Не следует думать, что производство синтетических алмазов в столь огромных объемах упрощает задачу получения алмазов таких размеров и такого качества, которые позволяют отнести их к драгоценным камням. Главное препятствие попыткам получить крупные кристаллы — маленький объем, в котором можно поддерживать экстремальные условия давления и температуры. К тому же для выращивания больших кристаллов требуется длительное время. Способы получения ювелирных алмазов не патентовались до 1967 г., когда Роберт Уэнторф, наконец, добился успеха в выращивании алмаза на заправке [26]. Оказалось, что затравочный кристалл необходим для предотвращения кристаллизации графита даже тогда, когда условия опыта соответствуют области кристаллизации алмаза. Наиболее трудная проблема при выращивании крупных кристаллов алмаза высокого качества заключается в необходимости поддержания таких условий в области его стабильности, при которых скорость кристаллизации

будет невелика. В используемой Уэнторфом методике затравочный кристалл помещался в холодную часть раствора при температуре около  $1420^{\circ}\text{C}$ , а мелкие кристаллы располагали в нижней части при температуре  $1450^{\circ}\text{C}$ . Интервал давлений составлял от 55 000 до 60 000 атм. Однако лучше, если затравочный кристалл помещают в нижней части, потому что некоторые образующиеся вне затравки мелкие кристаллы всплывают в горячую зону и там растворяются, а не растут вокруг затравки.

В некоторых опытах Уэнторфа питающий алмазный материал перекристаллизовывался в графит, и такие эксперименты рассматривались как дорогостоящая авария! Однако исследователи столкнулись и с более серьезной проблемой: максимальная скорость, с которой кристаллы могут стабильно расти, должна уменьшаться по мере того, как кристалл становится крупнее. Установлено, что для кристалла диаметром 1 мм наиболее высокая скорость стабильного роста составляет 0,2 мм в час. Когда же размер кристалла достигает 5 мм, стабильный рост может происходить только со скоростью 0,04 мм в час, поэтому для выращивания кристалла такого размера требуется несколько дней. Эта проблема станет еще более серьезной, если пытаться выращивать алмазы большего размера. В настоящее время самый крупный синтетический алмаз имеет 6 мм в диаметре и весит 1 карат (0,2 г). Поскольку для выращивания крупных кристаллов более благоприятны низкие скорости роста, а поддержание высоких температур и давлений в течение длительного времени требует значительных затрат, крупные синтетические алмазы существенно дороже природных кристаллов сопоставимых размеров. Эта разница в цене может быть ликвидирована только с развитием нового оборудования, позволяющего получать высокие давления и температуры более экономичным способом, чем при современной технологии. Тем не менее крупные кристаллы Уэнторфа представляют большое достижение как вдохновляющий пример выращивания кристаллов в трудных условиях. Эти синтетические кристаллы — наиболее чистые алмазы в мире! Несколько из них огранены, отшлифованы и подарены Смитсоновскому институту в Вашингтоне и бывшему научному директору «Дженерал электрик» Вильяму Д. Кулиджу (изобретателю рентгеновской трубки) к его 100-летию юбилею.

Окрашивание алмазов осуществляется введением в кристаллы различных элементов-примесей. Азот придает зеленую окраску и, вероятно, обуславливает желтый цвет камней, если он присутствует в малых концентрациях. Введение бора придает алмазу синие цвета. Редко встречающиеся синие природные камни, в частности знаменитый алмаз «Хоуп», также обязаны своей окраской присутствию этого элемента. Изучение свойств окрашенных алмазов весьма полезно для понимания некоторых загадок алмазов и способов образования их в природе.

## ПРЯМОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ГРАФИТА В АЛМАЗ

Для прямого перехода графита в алмаз необходимы еще более экстремальные условия по сравнению с методикой, использующей металл-растворитель. Это связано с большой устойчивостью графита,

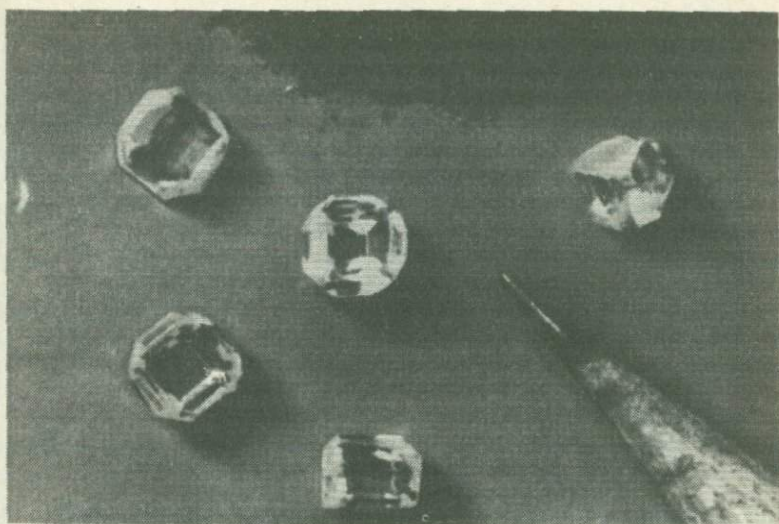


Рис. 4.8. Синтетические алмазы весом в 1 карат, выращенные Робертом Уэнторфом, и графит, использованный в качестве исходного вещества.

обусловленной очень прочными связями его атомов. Результаты первых экспериментов по прямому превращению графит—алмаз, выполненных П. Де-Карли и Дж. Джеймисоном из «Аллайд кемикл Корпорэйшн» [27], были опубликованы в 1961 г. Для создания давления использовалось взрывчатое вещество большой мощности, с помощью которого в течение примерно миллионной доли секунды (одной микросекунды) поддерживалась температура около  $1200^{\circ}\text{C}$  и давление порядка  $300\,000$  атм. В этих условиях в образце графита после опыта обнаруживалось некоторое количество алмаза, правда в виде очень мелких частичек. Полученные кристаллиты по размерам ( $100\text{ \AA} = 10\text{ нм}$ , или одна сотысячная доля миллиметра) сопоставимы с «карбонадо», встречающимся в метеоритах, образование которых объясняется воздействием мощной ударной волны, возникающей при ударе метеорита о земную поверхность.

В 1963 г. Фрэнсису Банди из «Дженерал электрик» удалось осуществить прямое превращение графита в алмаз при статическом давлении, превышающем  $130\,000$  атм [28]. Такие давления были получены на модифицированной установке «белт» с большей внешней поверхностью поршней и меньшим рабочим объемом. Для создания таких давлений потребовалось увеличение прочности силовых деталей установки. Эксперименты включали искровой нагрев бруска графита до температур выше  $2000^{\circ}\text{C}$ . Нагревание осуществлялось импульсами электрического тока, а температура, необходимая для образования алмаза, сохранялась в течение нескольких миллисекунд (тысячных долей секунды), т. е. существенно дольше, чем в экспериментах Де-Карли и Джеймисона. Размеры новообразованных частиц были в 2—5 раз больше по сравнению с получающимися при ударном сжатии. Обе серии экспериментов дали необходимые параметры для постро-

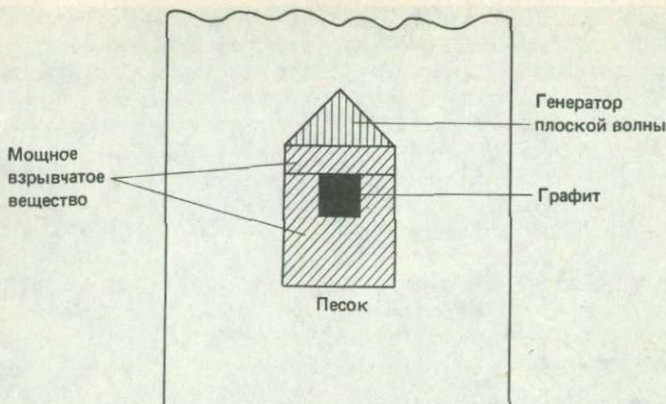


Рис. 4.9. Ячейка, используемая Де-Карли и Джеймисоном для получения алмазов при помощи мощного взрывчатого вещества.

ения фазовой диаграммы углерода, графически показывающей области температур и давлений, при которых стабильны алмаз, графит и расплав.

Интересные эксперименты были проведены Банди и Дж. Каспером [29], которые использовали монокристаллы графита вместо поликристаллического материала. Кристаллы алмаза в их первых опытах имели обычную кубическую кристаллическую структуру. Еще Де-Карли и Джеймисон обратили внимание на то, что превращение в

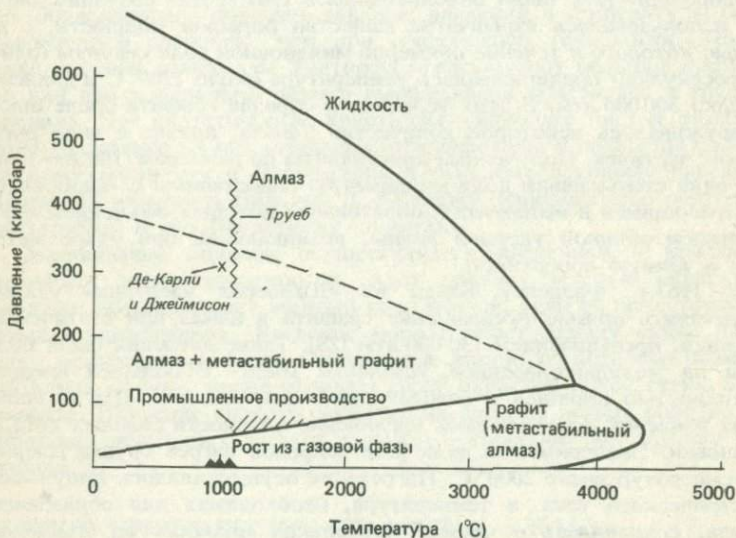


Рис. 4.10. Фазовая диаграмма углерода, показывающая области стабильности различных фаз. Отмечены условия, используемые в некоторых экспериментах, описанных в этой главе.

алмаз происходит легче, когда частички графита в образцах имеют удлинение вдоль так называемой *оси с*, т. е. перпендикулярно гексагональным слоям. Когда Банди и Каспер поместили монокристаллы таким образом, что давление прикладывалось вдоль *оси с*, и измерили электросопротивление кристаллов под давлением, то оказалось, что сопротивление увеличивается, когда достигается давление в 140 000 атм. Это связывали с переходом графита в алмаз, хотя при снятии давления происходило обратное превращение в графит. Однако, когда эта процедура сопровождалась нагревом образца до 900 °С и выше, образовывались кристаллиты новой фазы высокого давления, имеющие гексагональную структуру, а не обычную — кубическую. Гексагональный углерод также изредка находили в природных образцах, особенно в метеоритах. Он получил название *лонсдейлит* в честь Кэтлин Лонсдейл из Лондонского университета за ее большие заслуги в области кристаллографии, в частности в изучении алмаза.

В 1968 г. Г. Р. Коуэну, Б. В. Даннингтону и А. Х. Хольцману из компании «Дюпон де Немюр» был выдан патент на новый процесс, заключающийся в ударном сжатии металлических блоков, например железных отливок, содержащих небольшие включения графита [30], при давлениях, превышающих 1 млн. атм. Металл, у которого сжимаемость меньше, чем у графита, выполняет функции холодильника, очень быстро охлаждающего включения. Это предотвращает обратный переход алмаза, образовавшегося под действием ударной волны, в графит после прохождения этой волны — тенденции, характерной для экспериментов с монокристаллами при холодном сжатии. Конечный продукт, получаемый при использовании этой технологии, частично представлен гексагональным углеродом, что также подтверждает тенденцию к образованию лонсдейлита в условиях очень высоких давлений и относительно низких температур. Изготовленный таким способом материал используется в качестве шлифовального порошка.

Время от времени сообщается об исследованиях, направленных на модификацию того или иного из этих методов. Так, Л. Труеб [31] применил принцип Де-Карли — Джеймисона для создания давления в 250 000—450 000 атм в течение 10—30 мкс, сопровождаемого разогревом после удара до 1100 °С. Использовался графит в виде частичек диаметром 0,5—5 мкм, и получаемые алмазы имели те же размеры. Однако установлено, что эти частички образованы очень мелкими (от 10—40 до 100—1600 Å) кубическими алмазами. В настоящее время нет сведений о том, что продукция «Аллайд кемикл корпорэйшн» поступает в коммерческую торговлю. Способ, разработанный этой компанией, чтобы он мог успешно конкурировать с методом, использующим растворитель, и методом компании «Дюпон де Немюр», нуждается в дальнейшем совершенствовании. Потенциальное преимущество методов ударного сжатия в том, что взрыв — дешевый путь создания высоких давлений.

## РОСТ В МЕТАСТАБИЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В последние годы пристальное внимание привлекли предложения по получению алмазов в условиях, при которых стабилен графит, а алмаз метастабилен (метастабильность алмаза означает, что он может

в данных условиях оставаться неизменным неограниченное время без обратного перехода в графит)<sup>1</sup>. Для превращения графита в алмаз необходимо, чтобы атомы углерода были возбуждены до состояния, характеризующегося высокой энергией. Обычно это достигается приложением высоких давлений и температур. Альтернативная идея основана на том, что если удастся получить атомы углерода с высоким энергетическим уровнем, то при переходе в твердое состояние вероятнее образование метастабильного алмаза, чем стабильного графита. Этому способствует применение затравочных кристаллов алмаза, которые помогают атомам углерода располагаться в порядке, соответствующем алмазной, а не графитовой структуре.

Вероятно, наиболее перспективный метод связан с разложением углеродсодержащих газов при достаточно низких давлениях. Обволакивая мелкие кристаллы алмаза, газ разлагается, и атомы углерода осаждаются на поверхность затравочных кристаллов. В начале 60-х годов этот метод независимо друг от друга разработали В. Эверсол из фирмы «Линде» в США [32] и Б. Дерягин и Б. Спицын из Института физической химии в Москве [см. 33]. Вначале Дерягин и его коллеги использовали тетраидит углерода ( $Cl_4$ ), а Эверсол пользовался метаном ( $CH_4$ ), который до сих пор остается наиболее широко применяемым в этом методе газом.

Потребовалось достаточно много времени, прежде чем научная общественность поверила в возможность получения алмаза этим методом, однако сейчас обоснованность этого процесса более чем достаточна.

Для опытов Эверсола характерны следующие условия: температура в интервале 600—1600°C, общее давление газа—одна атмосфера, концентрация метана в газовой смеси от 0,015 до 7%. Затравки имели размер всего лишь 0,1 мкм (десятитысячная доля миллиметра) в диаметре, что обеспечивало большую поверхность для осаждения алмазов. К сожалению, помимо алмаза в газовой фазе образовывались также скопления графита, которые осаждались вместе с алмазом на поверхности затравочных кристаллов. Если время от времени не останавливать процесс для удаления графита, его концентрация настолько возрастает, что препятствует осаждению алмаза. Для этого в методе Эверсола предусматривалось периодическое извлечение алмазов, которые затем помещались в сосуд высокого давления (от 50 до 200 атм) с водородом и прокаливались при температуре 1000°C. Водород вступает в реакцию с графитом намного быстрее, чем с алмазом, поэтому такая процедура очищает поверхность затравочных кристаллов для последующего роста.

Группа Дерягина пришла к выводу, что новообразования графита выгоднее окислять кислородом воздуха при атмосферном давлении. Преимущество этого способа в том, что процесс синтеза и удаление графита осуществляются в одном и том же реакторе, который в окислительную стадию процесса заполняется воздухом. Типичные условия, используемые в настоящее время для выращивания алмаза, характеризуются температурой 1020°C и давлением метана 0,07 мм рт.

<sup>1</sup> Точнее говоря, в этих условиях скорость превращения алмаза в графит бесконечно мала.—Прим. перев.

ст. Наибольшие скорости роста составляют примерно 0,1 мкм в час, что обеспечивает образование во всем объеме реактора около одного карата алмаза в час. Вибрация затравок способствует увеличению поверхности соприкосновения кристаллов с метаном и ведет к улучшению свойств наращиваемого слоя. Еще большие скорости роста достигаются при облучении поверхности алмазов светом газонаполненной ксеноновой лампы высокого напряжения. Лампа работает в пульсирующем режиме, способствуя быстрому росту алмаза и в значительной степени предотвращая зарождения кристаллитов графита. Сообщалось, что в таких условиях скорости роста достигают нескольких микрометров в час. Иногда при использовании этого метода начинают расти алмазные «усы» — тонкие нити, выступающие из разных мест поверхности затравочного кристалла. Причины такой странной формы роста пока не ясны.

Метод Эверсола в США развивался в основном Дж. Ангусом и его сотрудниками в университете штата Огайо [34]. Используемые ими условия роста: температура 1000°C, давление метана (в смеси с водородом) 0,2 мм рт. ст. — близки к условиям экспериментов, проводимых группой Дерягина. Прирост веса составляет обычно 6% за 20 ч, что соответствует линейной скорости роста только 0,001 мкм/сут. Более высокие скорости наблюдаются в начальный период процесса, что, вероятно, связано с напряжениями, обусловленными небольшими различиями расстояний между атомами углерода в пленке и кристалле-подложке. Возможно, что очень высокие скорости роста, о которых сообщалось советскими учеными, также характерны только для начальной стадии процесса.

В ранних экспериментах алмазы, полученные с помощью такого метода, имели светло-серую окраску. Интересное с геммологической точки зрения сообщение содержится в недавно вышедшей статье [35], в которой указывается, что алмазы в течение нескольких циклов наращивания — очищения изменяют почти белую окраску на светло-голубую. В настоящее время еще не удается получить крупные кристаллы алмаза наращиванием на затравки в газовой фазе, так же как нет доказательств того, что «алмазные слои» могут равномерно нарастать на относительно большие камни. Тем не менее вполне возможно, что усовершенствование метода позволит покрывать ограниченные алмазы слоем высококачественного материала, может быть даже с определенными присадками, например с бором, чтобы получить новые цветовые эффекты.

Другая методика, позволяющая использовать элементарный углерод вместо его соединений, основана на сообщении ускорения ионам углерода до высоких энергий в электрическом поле [36]. Первоначально при электрическом разряде в условиях низкого давления газа получают положительные ионы углерода, которые разгоняют и направляют магнитным полем через узкую щель в камеру с очень низким давлением. Сюда ионы углерода поступают с очень высокой скоростью (эквивалентной температуре в десятки тысяч градусов) и ударяются либо в затравочные алмазные кристаллы, либо в металлические иголки, используемые в качестве регистраторов. До сих пор не подтверждено, что поверхностные слои образуются алмазом. Возможно, осажденный материал — аморфный. Следует заметить, что описан-

ный выше метод имеет ряд альтернативных решений, часть из которых запатентована. Их краткое описание можно найти среди геммологических патентов и в обзорах [37, 38].

## ОБЛУЧЕННЫЕ АЛМАЗЫ

Глава об алмазе была бы неполной без информации об использовании ядерного облучения для получения окрашенных кристаллов. Развитие такого метода обработки вызвано чрезвычайной редкостью цветных алмазов, а между тем окрашенный алмаз хорошего качества более чем на 25% дороже своей бесцветной разновидности. Недавно в международной прессе сообщалось о полемике в Швейцарии по поводу оценки одного камня (60 000 или 600 000 фунтов стерлингов), которая ставилась в зависимость от того, подвергался алмаз облучению или нет.

Английский ученый сэр Уильям Крукс обнаружил, что радиоактивное излучение радия превращает бесцветный алмаз в зеленую разновидность. Позднее было установлено, что это изменение окраски происходит в результате бомбардировки кристалла  $\alpha$ -частицами, но захватывает только внешний слой алмаза из-за слабой проникающей способности  $\alpha$ -частиц в твердое тело. Не очень привлекательная зеленая окраска может быть уничтожена повторной полировкой камня до удаления окрашенного слоя или нагреванием алмаза при температуре 450°C.

Метод обработки алмаза облучением пребывал в забвении до развития в конце 40-х годов ядерной физики. Тогда для ускорения дейтронов (ядер тяжелого водорода—дейтерия, которые состоят из протона, связанного с нейтроном) стали использовать циклотрон. Дейтронами бомбардировали кристаллы алмаза. Алмаз оставался сильно радиоактивным в течение нескольких часов, но и в этом случае окрашивался только внешний слой. Было установлено, что бомбардировка электронами с высокой энергией приводит к окрашиванию алмаза в бледно-голубой или зеленый цвет, но опять-таки окрашивался лишь тонкий слой. А вот нейтроны, обладающие более высокой проникающей способностью, могут изменить окраску всего камня. После облучения ими алмазы становятся зелеными, однако нагревание в инертном газе при 900°C меняет их цвет сначала на коричневый, а затем на золотисто-желтый. Облученные алмазы золотисто-желтого цвета намного привлекательней, чем зеленые или коричневые, они очень популярны в Соединенных Штатах.

В некоторых случаях реакция алмазов на облучение более разнообразна, и можно получить кристаллы синего, красного и пурпурного цветов. Это различие в окраске обусловлено примесями, присутствующими в алмазах. Большинство алмазов, так называемые алмазы типа I, содержат в качестве примеси азот, который внедряется в кристалл предположительно в промежуточную стадию между образованием алмаза в недрах Земли и временем, когда он попадает в приповерхностные ее участки. В большинстве алмазов азот распределен в виде тончайших пластинок, но в одном из тысячи он распределен равномерно во всем объеме кристалла. Последний тип кристаллов назван Ib, тогда как наиболее распространенные отнесены к типу Ia.

Менее распространенный тип II объединяет чистые алмазы, почти не содержащие азота. К нему относятся наиболее крупные камни, такие, как «Куллинан». Наиболее часто встречающиеся алмазы этого типа классифицируются как тип Па, а очень редкие, содержащие небольшие концентрации примесного алюминия, как тип Пб. (Гексагональные «алмазы» относят к типу III.) Среди алмазов типов Ib и Пб встречаются кристаллы красного и фиолетового цветов, вследствие чего они дороже алмазов обычного типа.

В табл. 4.1 приведены сведения о цвете поступающих в продажу облученных алмазов. Вообще имеет смысл облучать только крупные кристаллы, поскольку повышение цены мелких алмазов не оправдывает затрат на их обработку.

Таблица 4.1. Изменение цвета алмазов при облучении

Метод обработки	Тип	Ia	Ib	Па	Пб
Нейтронное облучение		Зеленый	Зеленый	Зеленый	Зеленый
Нейтронное облучение + нагревание		Янтарно-желтый		Коричневый	Пурпурно-красный
Облучение электронами		Зеленый	Синий или зеленовато-синий	Синий или зеленовато-синий	
Облучение электронами + нагревание		Янтарно-желтый	Пурпурно-красный	Коричневый	

Поскольку в наше время обработка алмазов для изменения их окраски распространена достаточно широко, возникла новая проблема: как отличить облученные камни от окрашенных напылением тонкого слоя какого-нибудь цветного материала?

Облучение применяется и для изменения окраски других драгоценных камней. В гл. 6 приведены примеры использования облучения для получения окрашенных разновидностей кварца. Много путаницы и споров связано с определением облученного голубого берилла, называемого «берилл Матчиш» [40]. Как это часто бывает, когда свойства драгоценных камней изменяются в процессе их обработки, перед специалистами возникла проблема, как отличать бериллы Матчиш от природных, имеющих такую же окраску.

Нэнси Кинг из «Нэйшнл инкуайерер» исследует другую проблему, связанную с облученными камнями. Дело в том, что некоторые облученные алмазы в течение длительного времени могут оставаться радиоактивными в связи с присутствием примесей долгоживущих изотопов. Насколько эта проблема серьезна — еще не ясно, но если некоторая опасность для владельца облученного камня существует, он должен быть осведомлен о результатах контроля на остаточную радиоактивность.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mellor J. W., Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. V, Longmans Green, London, 1924.
2. Hannay J. B., Proceedings of the Royal Society, **30** (1880), 450.
3. Travers M. W., Chemistry and Industry, **17** (1939), 507.
4. Bannister F. A., Lonsdale K., Nature, **151** (1943), 334.
5. Travers M. W., Nature, **152** (1943), 726.
6. Desch C. H., Nature, **152** (1943), 148.
7. Rayleigh, Nature, **152**, (1943), 597.
8. Collins A. T., Industrial Diamond Review (1975), p. 434.
9. Moissan H., Le Four Electrique (The Electric Furnace) English translation by Arnold, London, 1904.
10. Desch C. H., Nature, **121** (1928), 799.
11. Bridgman P. W., Scientific American, November 1955, p. 42.
12. Crookes W., Diamonds, London, 1909.
13. Crookes W., Diamonds, reported in Annual Report of the Smithsonian Institution, 1896/1897, p. 219.
14. Ruff O., Zeitschrift fur Anorganische Chemie, **99** (1917), 73.
15. Parsons C. A., Philosophical Transactions of the Royal Society, **A220** (1920), 67.
16. Hall H. T., Proc. 3rd Biennial Conference on Carbon, 1957, p. 75.
17. Hall H. T., Jnl. of Chemical Education, **38** (1961), 484.
18. Hall H. T., The Chemist, **47** (1970), 276.
19. Hall H. T., Review of Scientific Instruments, **31** (1960), 125.
20. Hall H. T., Strong H. M., Wentorf R. H., Jr., US Patent 2,947 610 (Aug. 10, 1960).
21. Wentorf R. H., Jr., Bericht. Bunsenges. Phys. Chem., **70** (1966), 975.
22. Bovenkirk H. P., Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M., Wentorf R. H., Nature **184** (1959), 1094; Brundy F. P., Strong H. M., Wentorf R. H., Jr., Chemistry and Physics of Carbon, **10**, (1973), 213.
23. Beuche A. M., Proc. Royal Institution (GB), **47** (1974), 287.
24. Liander G., Lundblad E., Arkiv. Kemi, **16** (1960), 139.
25. Hall H. T., Review of Scientific Instruments, **29** (1958), 267.
26. Wentorf R. H., Jr., US Patent 3,297,407 (Jan. 10, 1967); Jnl. of Physical Chemistry **75** (1971), 1833.
27. DeCarli P. S., Jamieson J. C., Science, **133** (1961), 182.
28. Bundy F. P., Jnl. of Chemical Physics, **38** (1963), 631.
29. Bundy F. P., Kasper J. S., Jnl. of Chemical Physics, **46** (1967), 3437.
30. Cowan G. R., Dunnington B. W., Holtzmann A. H., US Patent 3,401,019 (Sept. 10, 1968).
31. Trueb L. C., Jnl. of Applied Physics, **42** (1971), 503.
32. Eversole W. G., US Patents 3,030,187 and 188 (April 17, 1962).
33. Derjaguin B. V., Fedoseev D. B., Scientific American, **233** (1975), 102.
34. Angus J. C., Will H. A., Stanko W. S., Jnl. of Applied Physics, **39** (1968), 2915.
35. Pofelr D. J., Gardner N. C., Angus J. C., Jnl. of Applied Physics, **44** (1973), 1428.
36. Aisenberg S., Chabot R., Jnl. of Applied Physics, **42** (1971), 2953.
37. MacInnes D., Synthetic Gem and Allied Crystal Manufacture, Noyes Data Corp., 1971.
38. O'Donoghue M. J., Synthetic Gem Materials, Goldsmiths Company, 1976.
39. Anderson B. W., Gemstones for Everyman, Faber, London, 1976.
40. Nassau K., Prescott B. E., Wood D. L., American Mineralogist, **61** (1976), 100.

## Заменители алмаза

### СВОЙСТВА БЕСЦВЕТНЫХ ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ

Вероятно, для этой главы больше подходит заголовок «Искусственные бесцветные драгоценные камни», но поскольку алмаз самый ценный бесцветный камень, он рассматривается как стандарт, с которым сравнивают другие кристаллы. До появления синтетических камней наиболее известными заменителями алмаза были циркон и бесцветный сапфир. К достоинствам сапфира следует отнести близкую к алмазу твердость, но его блеск и игра цветов существенно хуже, так что даже невооруженным глазом легко увидеть, что эти камни действительно несопоставимы. Игра цветов циркона близка к алмазу, но его блеск значительно хуже и лишь ненамного выше, чем у сапфира.

Блеск минерала в основном зависит от показателя преломления, который определяется степенью замедления световой волны при вхождении в твердую среду. Чем выше показатель преломления, тем ниже скорость света в кристалле по сравнению со скоростью в воздухе. Показатель преломления также измеряется по отклонению луча света при вхождении в кристалл. Из этого следует, что чем выше показатель преломления кристалла, тем сильнее его блеск. Чем сильнее луч света изменит свое направление, проникая в кристалл, тем меньший угол он образует с противоположной поверхностью, и соответственно возрастает вероятность того, что луч отразится от тыльной грани, а не пройдет сквозь кристалл. Количество света, отраженное камнем, зависит также от угла падения луча и вида огранки камня, но именно разница показателей преломления алмаза (2,42) и сапфира (1,77) делает эти минералы столь отличающимися друг от друга; алмаз — сверкающий камень, тогда как бесцветный сапфир относительно тусклый.

Многие минералы обладают *двупреломлением*, которое возникает в результате взаимодействия световых волн с закономерно расположенными атомами в кристаллах, не обладающих кубической симметрией. В двупреломляющих кристаллах луч света разделяется на два луча, которые распространяются с разной скоростью и, следовательно, преломляются под разными углами. Такие кристаллы имеют два показателя преломления, соответствующие этим двум лучам, которые называются *обыкновенным* и *необыкновенным* и характеризуются колебаниями во взаимно перпендикулярных направлениях. Разницу между показателями преломления и называют двупреломлением, она может быть положительной или отрицательной в зависимости от того, больше или меньше показатель преломления необыкновенного луча, чем обыкновенного.

Таблица 5.1. Свойства некоторых заменителей алмаза

Материал	Твердость по шкале Мооса	Показатель преломления	Двупреломление	Дисперсия
Алмаз	10	2,42	0	0,044
Корунд	9	1,76	0,008	0,018
ИАГ <sup>1</sup>	8—8,5	1,833	0	0,026
УАЮ <sub>3</sub>	8—8,5	1,938	0,017	0,039
Шпинель	8	1,72	0	0,020
Кубическая окись циркония	7,5—8,5	2,15—2,18	0	0,060
Окись иттрия	7,5—8	1,92	0	0,050
Циркон	7,5	1,92	0,059	0,039
ГГГ <sup>2</sup>	6,5—7	2,02	0	0,038
Рутил	6—7	2,60	0,287	0,280
Танталат лития	5,5—6	2,22	0	0,087 <sup>3</sup>
Титанат стронция	5—6	2,41	0	0,190
Ниобат лития	5,5	2,30	0,09	0,120

<sup>1</sup> Иттриево-алюминиевый гранат.

<sup>2</sup> Гадолиниево-галлиевый гранат.

<sup>3</sup> По данным Ф. А. Холдена из «Кристал технолоджи, инк».

Для бесцветных драгоценных камней предпочтительно нулевое двупреломление, что соответствует оптической изотропности (т. е. они должны обладать кубической сингонией, для которой характерны одинаковые свойства во всех направлениях). Алмаз — изотропный минерал и поэтому лишен главных недостатков двупреломляющих драгоценных камней. Если рассматривать сквозь двупреломляющий кристалл его шлифованные грани, то они кажутся расплывчатыми, так как глаз воспринимает двойное изображение поверхностей, расположенных с обратной стороны.

Игра цветов камня определяется его *дисперсией*, которая представляет собой разницу показателей преломления кристалла для волн света различной длины. Для определения показателей преломления в качестве стандартов выбраны две длины волны: 6870 Å (красный свет) и 4308 Å (фиолетовый свет). Поскольку свет любого цвета отражается под свойственным только ему углом, это приводит к появлению «радуги» цветов при отражении белого света от драгоценного камня.

В табл. 5.1 приведены твердость, показатель преломления (для желтого света), дисперсия и двупреломление природных и синтетических камней, которые используют в качестве заменителей алмаза. Для двупреломляющих материалов приводится показатель преломления обыкновенного луча, а двупреломление характеризуется разницей показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей для той же длины волны.

Шпинель, изготовленная в печи Вернейля, стала первым синтетическим заменителем алмаза. У нее игра цветов несколько выше, чем у сапфира, однако твердость и показатель преломления ниже, поэтому обычно она считается не лучшим из числа дешевых заменителей алмаза. Однако когда она впервые стала выпускаться под названием «алмаз Джурадо», это даже вызвало небольшую панику среди торговцев драгоценностями, о чем упоминалось в гл. 2. Синтетическая

шпинель до сих пор продается в качестве недорогого заменителя алмазов. В феврале 1978 г. ювелирами рекламировались кольца с камнем весом в 1 карат стоимостью 4,95 доллара, а в 2 карата — 7,95 доллара.

## РУТИЛ

Первым синтетическим камнем, появившимся в продаже после второй мировой войны, был рутил, впервые полученный в качестве побочного продукта при научных исследованиях по изготовлению новых белил. Монокристаллы рутила потребовались для более тщательного изучения титановых пигментов, в частности для определения их смачиваемости и оптических свойств. Рутил — это стабильная окись титана ( $TiO_2$ ), встречающаяся в природе в виде непривлекательного коричневого или черного минерала, обычно содержащего высокие концентрации железа. Первый рутил ювелирного качества был изготовлен компанией «Нэйшнл лид индастрис» [1] в США в 1948 г. Наиболее характерное свойство рутила — его дисперсия (0,28), более чем в шесть раз превосходящая дисперсию алмаза. Игра цветов у рутила выше, чем у всех драгоценных камней, поэтому ограненный рутил выглядит восхитительно. Он имеет более высокий показатель преломления, чем алмаз, однако этот камень страдает недостатком, обусловленным высоким двупреломлением, что делает «затуманенными» тыльные грани. Твердость рутила меньше 7, поэтому кристаллы, ограненные в такой форме, когда наиболее ярко проявляются его необычные оптические свойства, весьма недолговечны. Несмотря на эти недостатки, замечательный вид камней привел к широкой популярности рутила, особенно в 50-х годах. Чаще всего он продавался под названием «титания», однако использовалось и много других торговых наименований, один только перечень которых дает возможность ощутить как популярность, так и необыкновенные свойства этого камня [2]: «астрил», «бриллианте», «даймотист», «гава гем», «джарра гем», «кения гем», «кима гем», «йоханнес гем», «кимберлит гем», «люстерлит», «миридис», «рейнбоу даймонд» («радужный алмаз»), «рейнбоу гем» («радужный камень»), «рейнбоу мэгик даймонд» («радужный волшебный алмаз»), «сапфирайзед титания», «тания-стар», «тания-59», «тайрум гем», «титангем», «титания бриллианте», «титания миднайт стоун» («полночный камень титания»), «титаниум», «титаниум рутил», «титан стоун», «заба гем». Название «радужный камень», вероятно, лучше всего соответствует рекламным описаниям этого камня! Следует отметить, что рутил — первый действительно новый драгоценный камень в современной ювелирной промышленности.

Рутил плавится при температуре  $1925^\circ C$ , и для его выращивания пригоден метод Вернейля. Первоначально в экспериментах использовалась кислородно-ацетиленовая горелка с двумя соплами, расположенными под углом  $45^\circ$  [1]. Главная трудность, с которой столкнулись специалисты, заключалась в том, что для расплавленного рутила характерна тенденция к потере кислорода, так что отношение кислорода к титану не соответствует идеальному 2:1, а может возрасти, скажем до 2,02:1. Кристаллы рутила с дефицитом кислорода не бесцветные, а черные или темно-синие, поэтому для получения

прозрачных ювелирных камней их необходимо отжигать в течение нескольких часов в окислительной атмосфере при температуре 800—1200° С. Однако даже после такой процедуры рутил не становится полностью бесцветным, а сохраняет бледный соломенно-желтый оттенок. Потери кислорода в процессе роста були можно уменьшить использованием горелки с тремя трубками, предложенной Леоном Меркером из «Нэйшнл лид индастрис» в Амбое, Нью-Джерси. Так же как и при синтезе рубина, порошок рутила подается в поток кислорода через центральную трубку, однако вокруг нее для создания окислительной атмосферы поддерживается отдельный поток кислорода, что предотвращает тенденцию к восстановлению материала були водородом из промежуточной трубки. Наличие двух реакционных зон увеличивает завихрения пламени, содействуя расширению зоны постоянных температур. Порошок окиси титана получают нагреванием аммоний-титанового сульфата, и он должен быть столь же тонким и сыпучим, как при синтезе рубина или шпинели. Было установлено, что лучше использовать очень чувствительный к колебаниям бункер с приводом от вибратора, чем молоточек, предложенный Вернейлем. Вибрация делает поток порошка более равномерным и таким образом предотвращает периодическое охлаждение поверхности кристалла, что имеет место, когда шихта поступает порциями. Неравномерность подачи порошка ведет к появлению слоистой структуры, характерной для кристаллов, выращиваемых по методу Вернейля (сам Вернейль считал, что слоистая структура неизбежна). В отличие от первых аппаратов для плавления в пламени, в которых опускание кристаллов по мере их роста выполнялось вручную, сейчас это производится автоматически. Выполнены также и другие условия, необходимые для выращивания кристаллов хорошего качества: тщательно контролируется поток газа и выдерживается прямой ось растущего кристалла. Типичные кристаллы синтетического рутила имеют вес 20 г (100 карат).

В различных патентах [3] описывалось получение окрашенных кристаллов рутила. Сообщалось, что при добавлении пятиокиси ниобия ( $Nb_2O_5$ ) в количестве 0,05%, окиси галлия ( $Ga_2O_3$ ) или окиси алюминия ( $Al_2O_3$ ) в количестве от 0,005 до 0,05% образуются почти бесцветные кристаллы рутила. С другой стороны, добавки окиси хрома ( $Cr_2O_3$ ) или пятиокиси ванадия ( $V_2O_5$ ) в количестве около 1% окрашивают кристаллы в красный цвет. Окись кобальта ( $CoO$ ) придает желтый цвет при низких концентрациях (0,005—0,05%), янтарный — при концентрации 0,1% и красновато-янтарный, если концентрация увеличивается до 0,13%. Окись никеля ( $NiO$ ) также дает желтую окраску при низких концентрациях, янтарную — при концентрациях 0,05—0,1% и темно-красную — при содержании 0,1—0,13%. Сообщалось, что введение в шихту окисей молибдена, вольфрама, урана или бериллия, если их концентрация не превышает 0,005%, приводит к образованию голубого рутила. Увеличивая концентрации этих добавок до 1%, можно получить камни от голубых до темно-синих цветов, а при более высоких содержаниях — сине-черные рутилы.

Компания «Нэйшнл лид индастрис» производит также звездный рутил [4], добавляя окись магния в количестве от 0,2 до 1%. Астеризм (звездчатость) проявляется при нагревании були до температуры

1100—1500° С за счет образования мелких кристаллов MgO или каких-то магниевых титанатов. Звездные рутилы не столь широко известны в мире, как звездные сапфиры и рубины, и даже окрашенные камни не особенно распространены в наше время, за исключением, может быть, Японии.

Бесцветный рутил сохранил некоторую популярность, однако в кольцах его можно увидеть относительно редко. Один из недостатков этого материала кроме невысокой твердости заключается в трудности удаления желтоватой окраски. Точно не известно, почему рутил остается светло-соломенного цвета даже тогда, когда содержание в нем кислорода приближается к идеальному для  $TiO_2$  количеству. Такой цвет может быть обусловлен или присутствием очень небольшой остаточной примеси иона  $Ti^{3+}$ , или другими дефектами, которые называют *центрами окраски*.

В принципе выращивать прозрачные, бесцветные кристаллы рутила можно раствор-расплавным способом при температурах существенно ниже точки плавления. Действительно, во многих сообщениях о выращивании кристаллов с использованием различных плавней говорилось о синтезе бесцветного или почти бесцветного рутила. Недостаток же этого метода в том, что рутил растет в виде игольчатых кристаллов, которые непригодны для огранки, хотя они могут найти другое применение. Наиболее крупные, выращенные этим методом кристаллы имеют размеры  $10 \times 3 \times 3$  мм [5], и хотя получают и более длинные кристаллы, они все равно имеют малый диаметр.

## ТИТАНАТ СТРОНЦИЯ

Титанат стронция получен «Нэйшнл лид индастрис» в 1953 г. Вскоре он стал широко известен как заменитель алмаза и более десятилетия оставался популярным. Показатели преломления титаната стронция и алмаза очень близки (2,41 и 2,42), а дисперсия примерно в четыре раза выше, чем у алмаза. В отличие от рутила кристаллы титаната стронция изотропны, поэтому не отмечается затуманенности тыльных граней. Как и рутил, позиции которого в значительной мере потеснил титанат стронция, последний предлагается покупателям под различными наименованиями, из которых наиболее распространены «диагем», и «фабулит». Менее известны другие названия: «баль де фэ», «диамонтина», «динагем», «ювелит», «кеннет лейн джевел», «люстигем», «марвелит», «россини джевел», «сорелла», «паулин тригер», «веллингтон», «зенитит» [2].

Титанат стронция, как и рутил, хрупкий и может расколоться, если изделие из него достаточно сильно сжать. Возможность получать

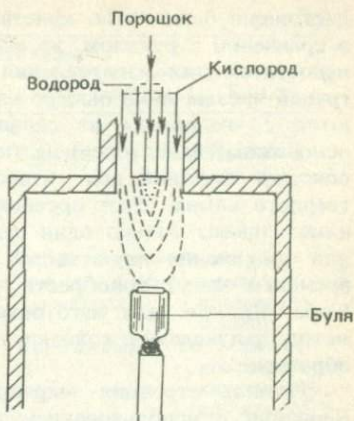


Рис. 5.1. Горелка с тремя трубками, разработанная для выращивания рутила и титаната стронция.

настоящие бесцветные кристаллы — преимущество титаната стронция в сравнении с рутилом, но слишком низкая твердость — несомненный недостаток для изготовления ограненных камней. Поскольку углы граней чрезвычайно быстро изнашиваются, драгоценные камни продаются с «головкой» из сапфира или шпинели, смонтированной на основании («павильоне») из титаната стронция. Полученный «дублет» сочетает внешний вид титаната стронция и износостойкость более твердого камня. Этот превосходный во всех отношениях заменитель алмаза имеет только один недостаток — не найдено идеального клея для соединения двух частей дублета, а те, что используются, со временем могут приобрести какой-либо цвет. Эмпрезе де Куто из Кобе, Япония, для изготовления дублета «диамантина» разработал метод наплавления головки на павильон, однако я не видел этих образцов.

Титанат стронция выращивают в кислородно-водородной печи Вернейля с использованием горелки с тремя трубками, такой же, какую используют при синтезе рутила [6]. Точка плавления титаната 2050 °С, и температуру в пламени поддерживают в пределах 2110—2130 °С. Типичные скорости потоков составляют: 4 л/мин кислорода через внутреннюю трубку, 5 л/мин через внешнюю кислородную трубку и 40 л/мин водорода. В реальных опытах по выращиванию кристаллов поток кислорода несколько меняется с целью контроля температуры пламени, а поток водорода поддерживается постоянным, но характеризуется высокой скоростью. Вместо геометрического отбора зарождающихся в конусе порошка кристаллов используют затравку. Затравку центрируют перемещением подставки, а затем начинают подавать порошок, увеличивая скорость потока кислорода, пока она не достигает  $\frac{1}{5}$  скорости подачи водорода. После того как диаметр були достигнет примерно 12 мм, увеличивают скорость подачи порошка, не меняя скорости потока газов, и начинают опускать



Рис. 5.2. Буля титаната стронция. Показано образование конуса порошка до и в процессе роста були.

подставку. Кристаллы растут до достижения ими веса 20 г и длины около 35 мм, затем их опускают на 5—7 мм для того, чтобы кристалл несколько охладился перед длительным остыванием внутри печи после прекращения подачи газов. Используемый для выращивания кристаллов порошок с размером частичек от 0,1 до 0,3 мкм получают нагреванием оксалата стронция и титана с хлоридом стронция при 500 °С или более высоких температурах. Кристаллы, извлеченные из печи, черные, но при отжиге в окислительной атмосфере и температуре от 1700 до 650 °С в течение 12—180 ч становятся бесцветными. Избыток окиси стронция в шихте

Таблица 5.2. Цвета титаната стронция

Элемент	Добавленная окись			
	0,001—0,005%	0,005—0,02%	0,02—0,1%	0,1—3,0%
Хром	От желтого до темно-коричневого	От темно-красного до красно-коричневого и черного	Черный	Черный
Кобальт	—	От желтого до цвета топаза	От цвета топаза до красноватого	От густого красного до красновато-черного
Железо	—	От желтого до желто-коричневого	Коричневый	От темного красновато-коричневого до черного
Марганец	—	Желтый	От желто-оранжевого до густого красновато-оранжевого	От густого красного до красновато-черного
Никель	—	От желтого до цвета топаза	От цвета топаза до красноватого	От густого красного до красновато-черного
Ванадий	От желтого до темного красно-коричневого	От темного красно-коричневого до черного	Черный	Черный

содействует образованию совершенно бесцветных кристаллов. Ганс Шил из лаборатории ИБМ в Цюрихе установил [7], что необходимое количество избыточного стронция зависит от скорости роста кристалла. Он вырастил кристаллы высокого качества, добавляя в исходный порошок 3,8% карбоната стронция, при этом скорость роста кристаллов составляла от 20 до 26 мм/ч. Сообщения о выращивании титаната стронция методом плавления в пламени приводятся многими исследователями. Известно, что этим методом выращены кристаллы диаметром 1,5 см и длиной 3 см.

Титанат стронция можно окрасить добавлением различных элементов. Как видно из табл. 5.2, набор цветов не столь широк, но и бесцветные камни пользуются большим спросом.

Раствор-расплавным методом можно выращивать более совершенные кристаллы титаната стронция, чем это возможно в печах Вернейля. Основанием для постановки таких экспериментов является научный интерес к титанату стронция, в котором проявляется необычный структурный переход при охлаждении до низких температур. Дефекты в кристаллах влияют на замеры физических свойств и могут затушевывать эффекты, интересные для изучения. Большинство почти совершенных кристаллов титаната стронция выращены из растворов в расплавах смесей фторидов калия и лития или боратов стронция и лития [7]. Получают кристаллы размером до 12×11×9 мм,

постоянным. Кристаллы могут достигать в длину 1 фута. В целом процесс протекает в полуавтоматическом режиме, и рост диаметра кристалла контролируется датчиком перемещения. Принцип его работы основан на том, что мениск жидкости вокруг кристалла испускает более интенсивное инфракрасное излучение, чем твердое тело или плоская поверхность расплава, и любое изменение положения этого яркого кольца регистрируется инфракрасным детектором.

Один оператор может обслуживать несколько установок, так как экономическая эффективность — жизненно важный фактор, определяющий успех производства ввиду жесткой конкуренции со стороны действующих и потенциальных производителей. В 1972 г. я посетил производственные помещения завода «Эйртрон». Мне позволили войти в запертую комнату, где растят кристаллы ИАГ, только вместе с менеджером Доном Лепором. «Эйртрон» и другие производители в США очень боятся конкуренции со стороны японских предпринимателей, поэтому у меня был бы весьма малый шанс увидеть производственные печи, будь я японским промышленником! Весьма благоприятным обстоятельством для американских производителей было то, что первоначальные работы, направленные на развитие производства ИАГ, финансировались из правительственных фондов, поскольку ощущалась острая потребность в кристаллах для использования в лазерах. Применение ИАГ в качестве драгоценных камней развивалось в значительной мере в качестве «побочной линии» научного интереса к этому материалу как кристаллу для лазеров.

Окрашивание ИАГ можно производить путем введения соответствующих добавок. Обычно лазерные кристаллы содержат редкоземельный элемент неодим, благодаря которому они приобретают приятный сиреневый цвет, сходный, но легко отличимый от цвета аметиста. Присутствие большинства других редкоземельных элементов придает камням желтые или желто-зеленые цвета, хотя камни с эрбием имеют розовый, а с празеодимом — бледно-зеленый цвет. Повышенный интерес вызывают хромсодержащие ИАГ: они имеют зеленую окраску, которая делает их наиболее привлекательными среди всех природных и синтетических зеленых самоцветов, исключая изумруд.

Поскольку в природе зеленые гранаты встречаются редко, весьма вероятно, что такие синтетические зеленые камни станут очень популярными, если приобретут более широкую известность.

Гранаты, выращенные раствор-расплавным методом, часто обладают более сочной окраской, чем полученные методом вытягивания из расплава, потому что при медленных скоростях роста и низких температурах концентрация окрашивающих элементов в кристаллах становится выше. Гранаты из раствора-расплава невозможно растить со скоростью, большей чем



Рис. 5.3. Схема аппарата, используемого при вытягивании кристаллов из расплава, например, при синтезе ИАГ.

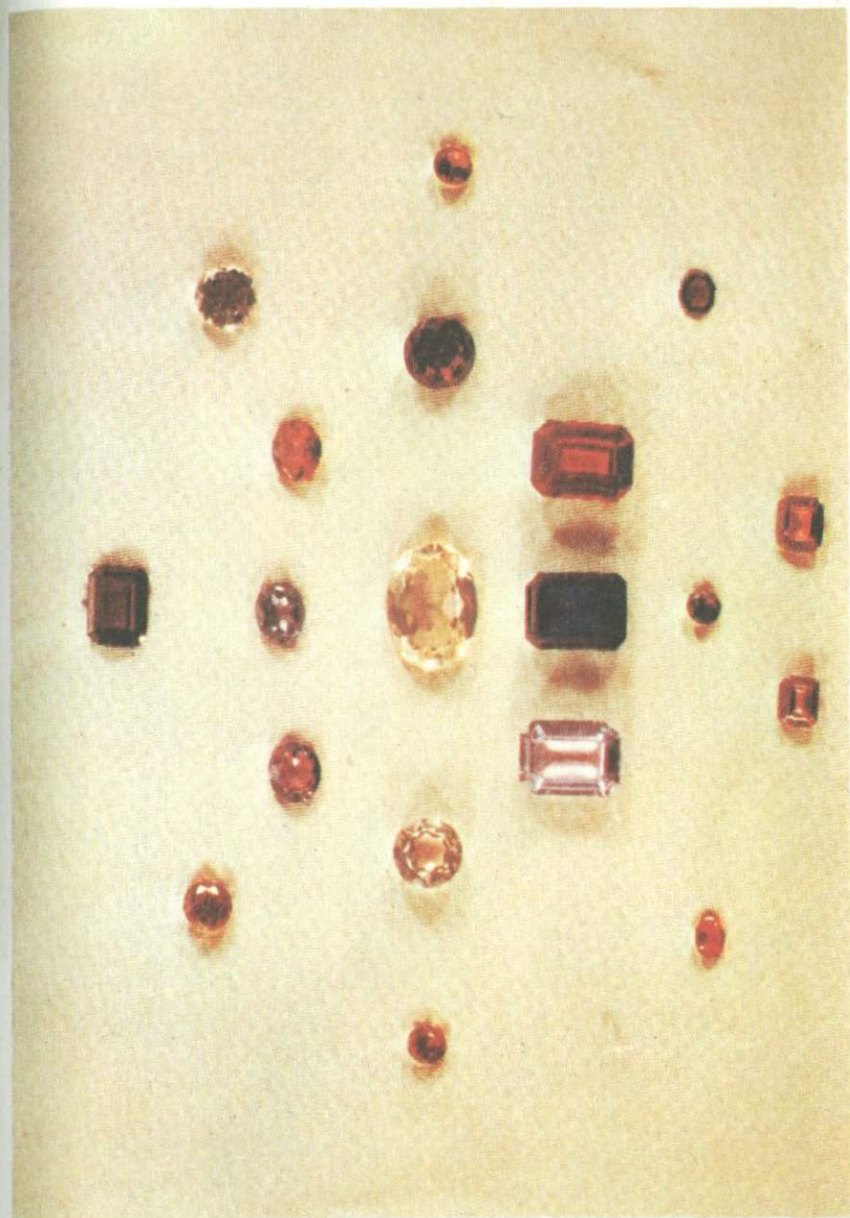


Рис. 2.11. Некоторые образцы из коллекции автора, показывающие спектр расцветок шпинелей и корундов.

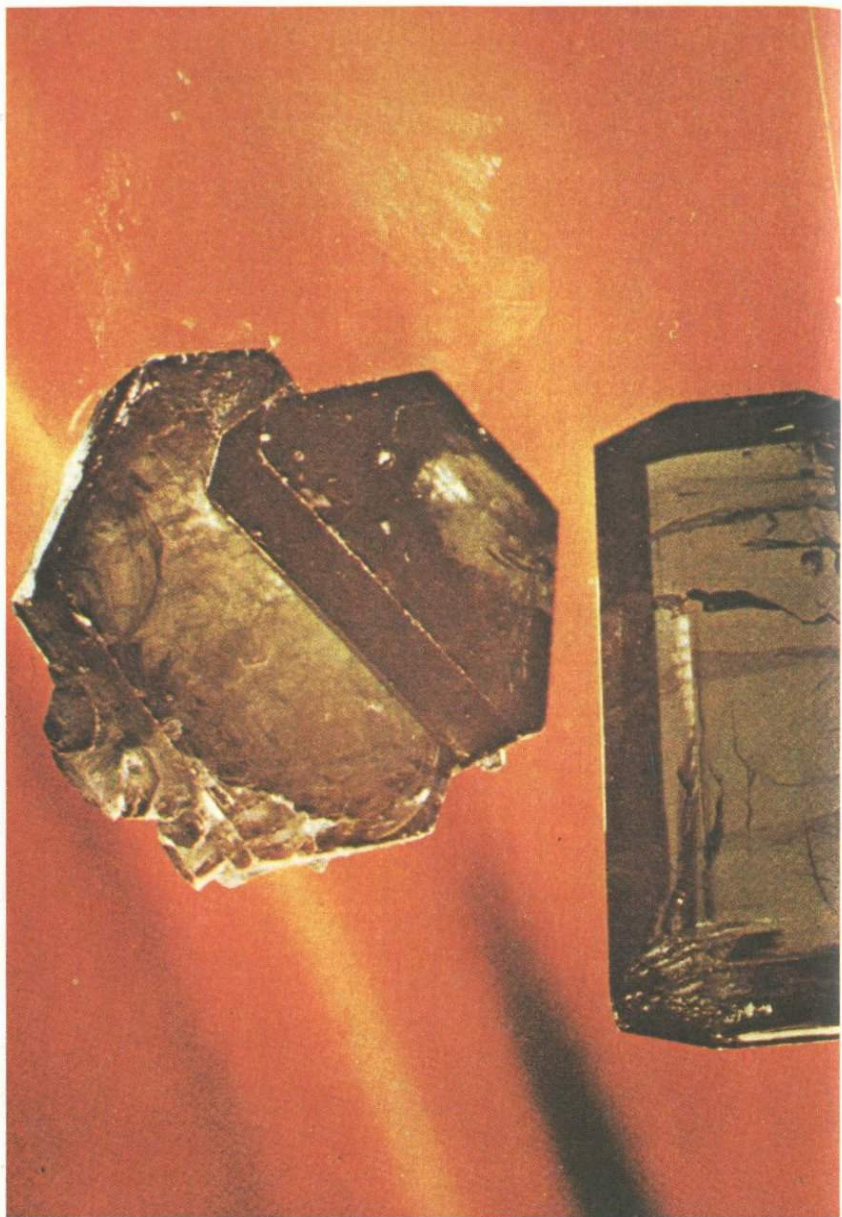


Рис. 3.3. Изумруды, выращенные П. Жильсоном.



Рис. 5.6. Наиболее важные заменители алмаза.  
Верхний ряд (слева направо) — титанат стронция, кубическая окись циркония, ниобат лития. Средний ряд — ГГГ, барий-натриевый ниобат и танталат лития. Нижний ряд — шпинель и ИАГ.

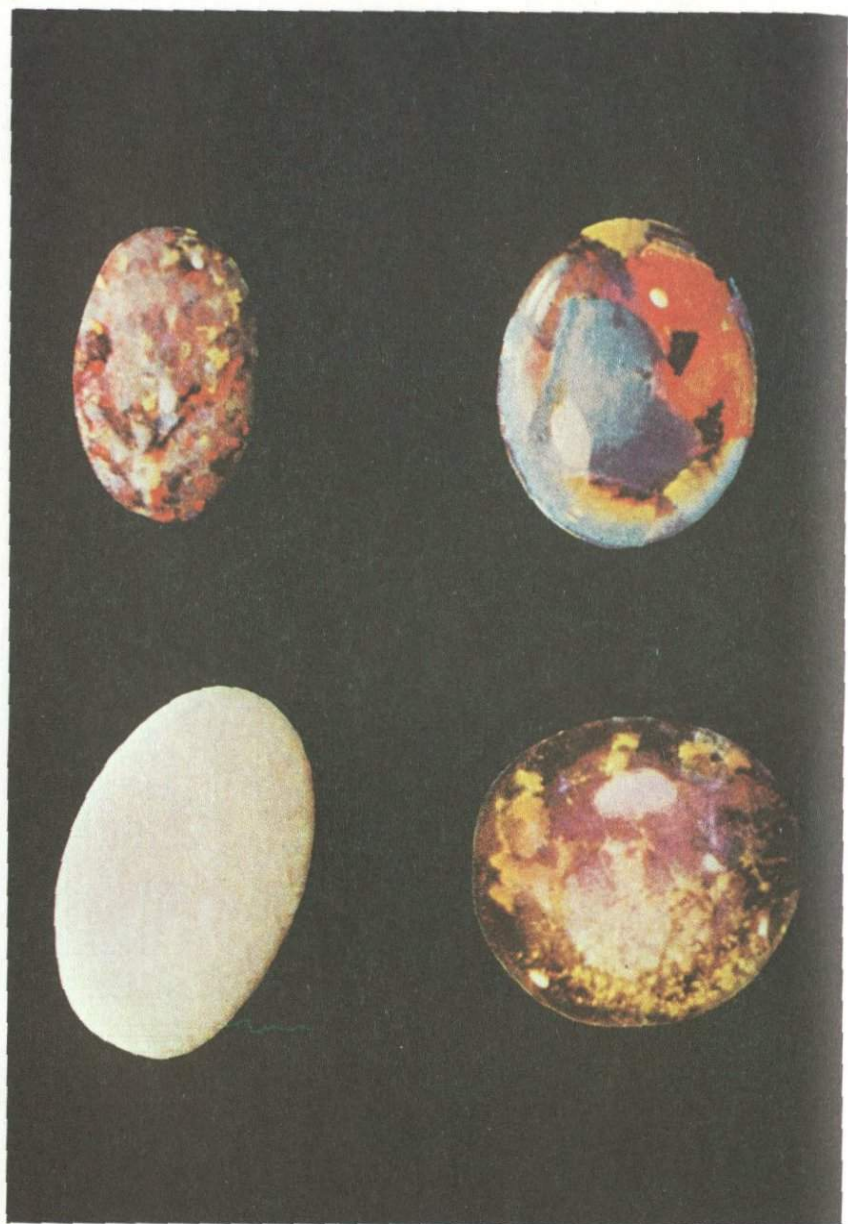


Рис. 6.5. Синтетические опалы, полученные Жильсоном.

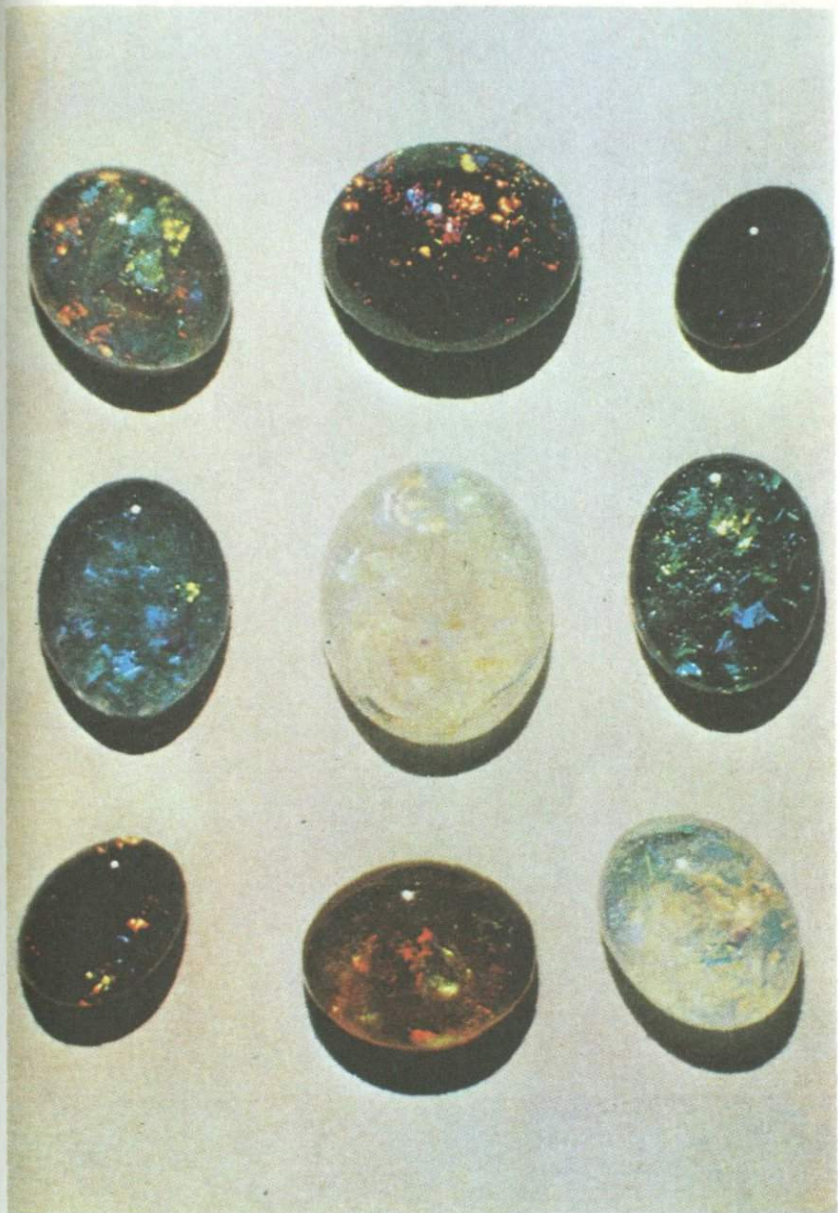


Рис. 6.6. Камни Слокума.

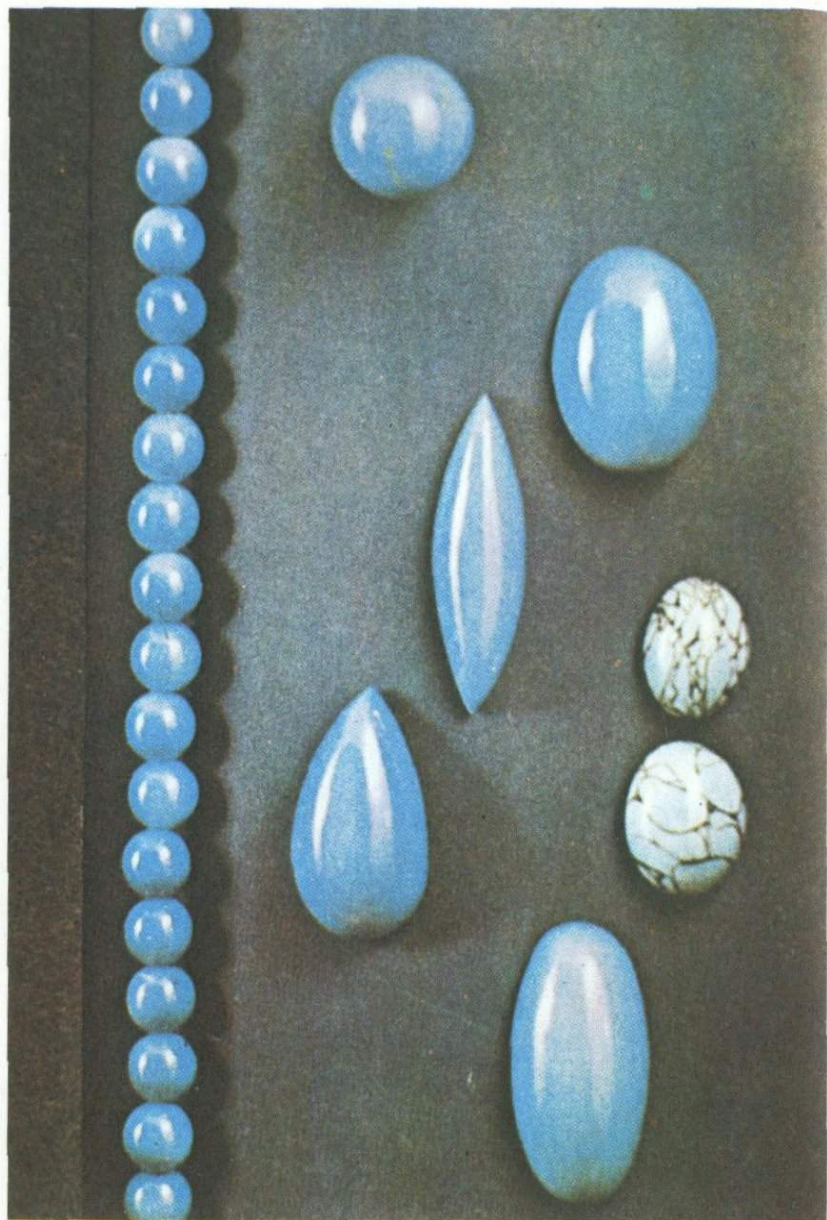


Рис. 7.6. Обработанная бирюза, полученная Жильсоном.

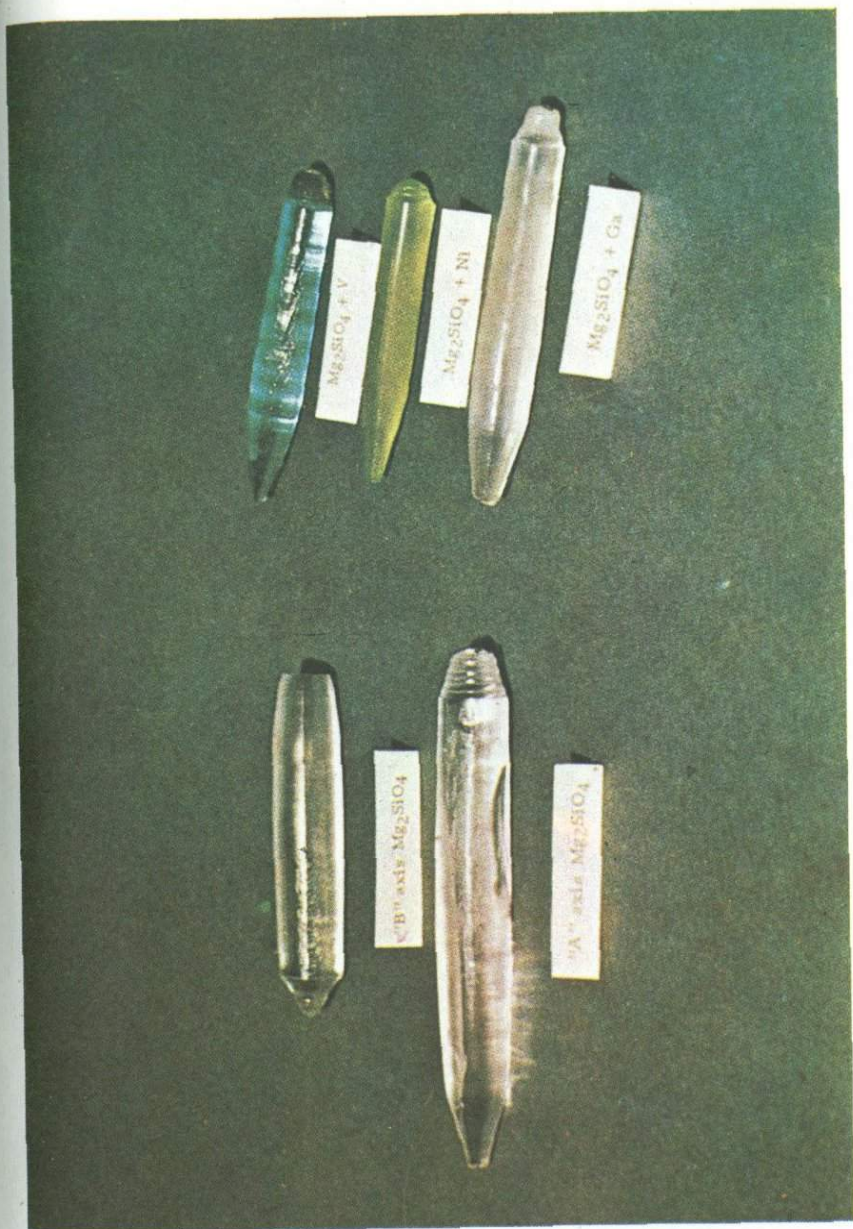


Рис. 8.2. Синтетический форстерит, выращенный Ларри Ротроком из компании «Юнион карбайд».



Рис. 8.3. Неодим-галлиевый гранат и два кристалла самарий-галлиевого граната.

1 мм в сутки, тогда как при вытягивании из расплава можно достичь скоростей роста до нескольких миллиметров в час. Раствор-расплавные кристаллы могут содержать включения, которые весьма нежелательны для тех, кто растит кристаллы, но часто любимы геммологами потому, что такие камни после огранки более близки к продуктам природы!

Гадолиний-галлиевый гранат (ГГГ)—другой бесцветный гранат, который не только вызвал большой научный интерес, но и произвел сенсацию среди специалистов по драгоценным камням. В этом гранате в отличие от ИАГ вместо иттрия присутствует редкоземельный элемент гадолиний<sup>1</sup> (Gd), а алюминий замещен галлием (Ga); его формула  $Gd_3Ga_5O_{12}$ . Научный интерес к ГГГ возник в основном в связи с тем, что его константа решетки близка к таковой иттриево-железистого граната. *Константа решетки*—это длина так называемой элементарной ячейки кристалла, представляющей собой наименьшую единицу кубической решетки граната, которая повторяется в трех направлениях, образуя кристалл. Исходя из этого, кристалл ГГГ используют в качестве «хозяина», на который можно нанести тонкую пленку магнитного ИЖГ. Эти пленки используются для магнитных запоминающих устройств, о чем кратко упоминалось в гл. 1. Сходство констант магнитного ИЖГ и немагнитного ГГГ является необходимым условием для получения тонких пленок хорошего качества.

Возможность использования ГГГ в качестве драгоценных камней стала очевидной, когда были измерены его оптические свойства. Показатель преломления этого граната хотя и ниже, чем у алмаза, но существенно выше, чем у ИАГ, а дисперсия (0,038) на глаз неотличима от дисперсии алмаза. Он, так же как ИАГ, хорошо полируется, и если поместить рядом эти ограненные камни, то станет ясно, что ГГГ более привлекательный камень. К сожалению, твердость его составляет только 6,5 [10], поэтому ограненным камням трудно сохранить свою привлекательность в течение длительного периода использования. Другой недостаток ГГГ, так же как и ИАГ, заключается в способности собирать пыль, что ведет к потере блеска, поэтому они требуют более частой чистки, чем другие камни. Еще один недостаток ГГГ—его хрупкость, и плоскости его ограненных кристаллов повреждаются легче, чем у других камней.

На ранних стадиях работ производители ГГГ столкнулись с серьезной проблемой, заключающейся в способности камней изменять цвет под действием солнечного света. Хотя можно изготовить совершенно бесцветные камни, но и они имеют склонность приобретать впоследствии коричневую окраску, обусловленную образованием *центров окраски*. Об этом явлении широко не сообщалось в геммологической литературе, хотя и отмечался коричневый оттенок некоторых камней. Было установлено, что образование центров окраски связано с очень небольшими отклонениями отношения галлия к гадолинию в кристаллах от идеального значения, равного 3:5, ввиду испарения окиси галлия. В настоящее время найдена возможность исправить этот недостаток или изменением атмосферы, в которой растут кристаллы, или введением соответствующих добавок. Кристал-

<sup>1</sup> Назван в честь финского химика Юхана Гадолина, открывшего иттрий.

лы ГГГ, так же как и ИАГ, выращивают методом Чохральского и сейчас производят в нескольких лабораториях. В соответствии с установившейся практикой крупные производители в настоящее время выращивают кристаллы до 3 дюймов в диаметре, очень высокого качества для нужд электронной промышленности. Выращивание же ГГГ для ювелирных целей сосредоточено в руках двух небольших специальных фирм — «Делтроник кристал индастрис» в Денвилле и «Синтетик кристал продактс корпорэйшн» в Лейк-Хопатконге, обе в штате Нью-Джерси, США. Расположение этих фирм не случайное совпадение, а объясняется тем, что их основатели Стюарт Самуэлсон и Эдвард Комперхио ранее работали на предприятиях электронной промышленности, сосредоточенных в Нью-Джерси. К сожалению, недостаточная твердость ГГГ может воспрепятствовать его продаже в широких масштабах. Время покажет, нужно ли агентам по рекламе выдумывать еще другие, возбуждающие интерес названия. До настоящего времени известно только одно — «галлиант».

Производство ГГГ значительно дороже, чем ИАГ, частично потому, что стоимость материалов шихты, окиси гадолиния и окиси галлия существенно выше, чем компонентов, используемых при изготовлении ИАГ. В зимнем 1973/74 г. выпуске журнала «Гемс энд геммолоджи» Кроунингшилд высказал предположение, что оба граната не будут продаваться из-за высокой стоимости производства и падения интереса к заменителям алмаза. Существует не много доказательств того, что ГГГ повлиял на былую популярность ИАГ, хотя он с великодушием был принят в семью материалов, используемых гранильщиками драгоценных камней. Окрашенные кристаллы ГГГ получают введением присадок: зеленые камни производят с добавками кобальта, а красные — марганца.

Этими минералами не исчерпывается семейство бесцветных синтетических гранатов, изготавливаются камни с другими комбинациями составляющих, например иттрий-галлиевый ( $Y_3Ga_5O_{12}$ ) и гадолиний-алюминиевый ( $Gd_3Al_5O_{12}$ ) гранаты. Они обладают близкими к ИАГ и ГГГ свойствами. Нельзя сказать, что семейство гранатов изучено настолько, что среди них не найдется лучших заменителей алмаза, и, вероятно, гранаты смогут сделать еще много предложений ювелирам. Тем не менее в настоящее время есть все признаки того, что гранаты, равно как и другие заменители алмаза, вероятнее всего, будут вытеснены относительно новым искусственным материалом для изготовления драгоценностей — кубической окисью циркония. С другой стороны, гранаты могут рассчитывать на сохранение части рынка хотя бы потому, что ИАГ, вероятно, будет значительно дешевле кубической окиси циркония.

## КУБИЧЕСКАЯ ОКИСЬ ЦИРКОНИЯ

В середине 70-х годов ИАГ становится менее популярным, что в некоторой степени связано с появлением ГГГ, хотя, как кажется, снижение популярности не зависит от появления других, даже лучших камней. Тем не менее 1976 г. стал свидетелем рождения нового прозрачного материала, которому предназначено стать выдающимся заменителем алмаза, по крайней мере в обозримом будущем [11, 12].

Стабилизированная кубическая окись циркония (СКЦ или КЦ) имеет показатель преломления 2,17—2,18, т. е. близкий к алмазу (2,42), поэтому на глаз трудно различить эти два минерала. Это справедливо и в отношении ГГГ, показатель преломления которого 2,02, а вот у ИАГ он только 1,83, так что визуально довольно просто определить, что это не алмаз. Дисперсия КЦ, равная 0,06, также близка к дисперсии алмаза, и, так как такую разницу определить на глаз невозможно, требуется инструментальная проверка. Различия в показателях преломления и дисперсии маскируются путем изменения соотношения углов между гранями при огранке камня. КЦ хорошо полируется, а твердость его, близкая к твердости ИАГ, достаточна, чтобы обеспечить долгую жизнь камня даже в кольцах. Плотность его около 5,65, т. е. значительно более высокая, чем алмаза, но для того, чтобы провести такого рода проверку, необходимо извлечь камень из оправы. Если камень находится в кольце, то поскольку показатель преломления выходит за рабочие пределы употребляемых ювелирами рефрактометров, они не могут воспользоваться традиционным методом для того, чтобы отличить окись циркония от алмаза, и даже квалифицированные специалисты не застрахованы от ошибок. В некоторых кристаллах КЦ находили включения, однако в лучших высококачественных материалах их может и не быть. Наиболее надежный метод идентификации алмаза связан с тем, что алмаз чрезвычайно прозрачен для рентгеновских лучей. Если кольца с алмазом и его заменителями поместить на фотографическую пленку и подвергнуть рентгеновскому облучению, то алмаз будет пропускать эти лучи намного лучше, чем другие камни. Вследствие этого пленка под алмазом почернеет значительно сильнее, чем под другими камнями, даже если менять время облучения в широких пределах. КЦ, как и другие заменители, значительно менее прозрачен, чем алмаз, и по отношению к ультрафиолетовому свету.

Поскольку КЦ такой хороший заменитель алмаза, читатель вправе спросить, почему же он не применялся раньше. Главная причина заключается в том, что точка плавления его выше 2000 °С, а такой температуры нелегко достичь в газопламенной печи. Изготовление этого материала усложняется еще и *полиморфизмом* окиси циркония — возможностью образования различных кристаллических структур. Чистая окись циркония ( $ZrO_2$ ) при комнатной температуре имеет моноклинную структуру, при нагревании выше 1250 °С изменяет ее на тетрагональную, при температуре около 1900 °С — на гексагональную, и только выше 2300 °С структура  $ZrO_2$  становится кубической. Однако при охлаждении кубическая окись циркония снова приобретает моноклинную структуру. Для того чтобы получить кубическую окись циркония, стабильную при комнатной температуре, необходимо ввести *стабилизирующие компоненты*, такие, как окиси магния ( $MgO$ ), иттрия ( $Y_2O_3$ ) или кальция ( $CaO$ ). Химическая формула одного из типичных материалов —  $Zr_{0,842} Y_{0,158} O_{1,92}$ . Дефицит кислорода в сравнении с  $ZrO_2$  делает КЦ при высоких температурах достаточно хорошим проводником электричества.

Ранее была известна так называемая стабилизированная циркониевая керамика, которая использовалась в различных высокотемпературных конструкциях. Этот керамический материал белый и непроз-

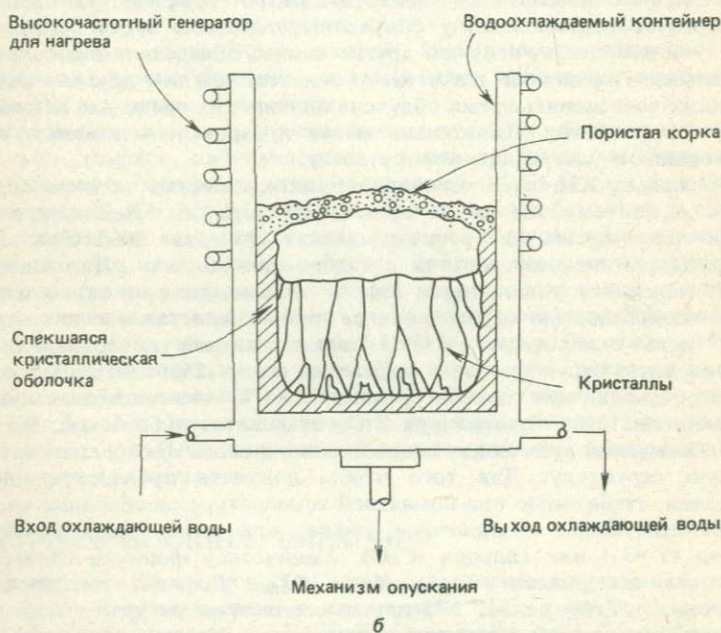
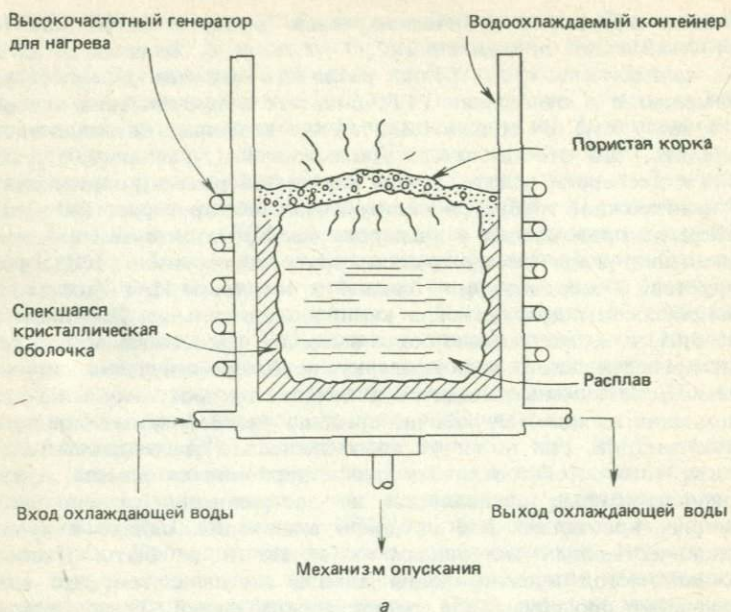


Рис. 5.4.

*a*—схема синтеза кубической окиси циркония по методу прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере; *б*—расположение кристаллов внутри контейнера после охлаждения.

рачный. Для использования КЦ в качестве драгоценного камня требовалось выращивать монокристаллы, а это несравненно труднее, чем изготавливать керамический материал. Выращивание крупных кристаллов кубической окиси циркония стало возможным только с введением новой методики, называемой прямым высокочастотным плавлением в холодном контейнере. Этот метод выращивания кристаллов из расплава был разработан в 1973 г. В. В. Осико, В. И. Александровым и их сотрудниками [13] в Физическом институте им. Лебедева в

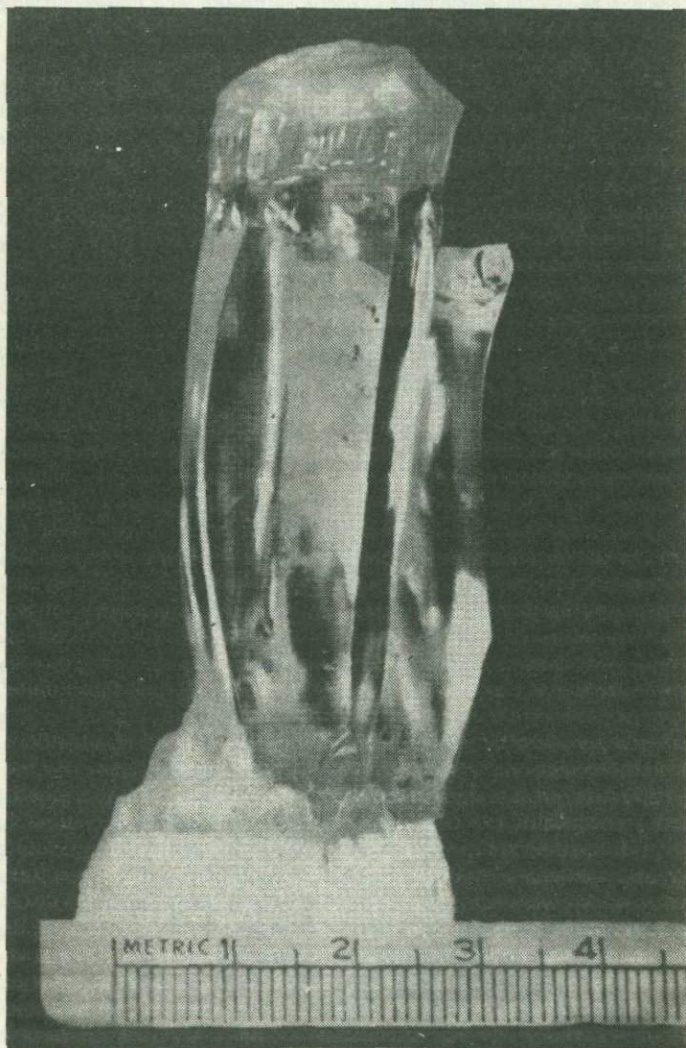


Рис. 5.5. Кристалл кубической окиси циркония, выращенный методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере.

Москве. Сущность метода заключается в следующем: шихта помещается в тигель, температура которого с помощью потока воды проходящей через трубки, поддерживается на уровне комнатной. Высокочастотный генератор подает энергию к порошку окиси циркония, достаточную для того, чтобы расплавить центральную его часть, тогда как внешняя часть остается холодной и, следовательно, твердой. Расплавленная окись циркония окружена поэтому коркой порошка того же самого материала. Это очень важно для выращивания кристаллов КЦ, поскольку из-за высокой точки его плавления трудно подобрать тигель: он будет либо реагировать с расплавом, либо плавиться.

Тигель (или холодный контейнер) должен быть сконструирован так, чтобы высокочастотное излучение проникало в окись циркония, а сама конструкция оставалась холодной. В тигле дно закрытое, а стенки изготовлены из параллельных медных трубок, внутри которых циркулирует вода.

Передача энергии от высокочастотного генератора к окиси циркония осуществляется с помощью индуктора, окружающего тигель. Энергия передается эффективно в том случае, если материалы электропроводны. Такими свойствами окись циркония обладает только при высоких температурах. Для того чтобы сделать шихту электропроводной, при низких температурах к ней добавляют некоторое количество металлического циркония, который окисляется при разогреве образца за счет реакции с кислородом воздуха и увеличивает до необходимого количества содержание окиси циркония в шихте. Последняя содержит также СаО или  $Y_2O_3$ , стабилизирующие кубическую кристаллическую структуру.

Подача энергии к образцу продолжается до тех пор, пока шихта полностью не расплавится, за исключением тонкой оболочки вблизи контакта с холодным тиглем. Для того чтобы кристаллы росли, мощность высокочастотного нагревателя медленно снижают. Затвердевание начинается снизу, хотя в начальные стадии образуется твердая корка и в верхней части расплава. После охлаждения расплава до комнатной температуры из затвердевшей массы можно выделить столбчатые кристаллы до 2 см в диаметре и такой же высоты. Можно получить кристаллы желтого, красного, сиреневого, коричневого и, вероятно, других цветов, но все же наиболее популярны бесцветные, похожие на алмаз кристаллы со слегка желтоватым оттенком.

В настоящее время КЦ производится физическим институтом им. Лебедева в СССР и с 1976 г. продается под названием «фианит». КЦ под названием «джевалит» производится также Джевахирджаном, больше известным своими корундами и шпинелями, выращенными с применением газопламенного метода, и «Сирес корпорэйшн» в Уолтеме, Массачусетс («даймонсквай»). Аппаратура для этого метода выпускается в Соединенных Штатах компанией «Интермат корпорэйшн», она разработана Йозефом Ф. Уэнкусом, который сейчас является президентом «Сирес корпорэйшн». Перспективные планы этой компании включают разработку 150-киловаттной установки, которая будет вмещать 40 кг шихты для выращивания кристаллов.

Несомненно, что и другие компании захотят включиться в коммерческое производство КЦ, и в недалеком будущем новые производите-

ли объявят о выпуске этого материала. В апрельском 1978 г. выпуске «Лэйпидари джорнел» КЦ рекламировала фирма «Делтроник». Уменьшить стоимость КЦ и увеличить производство ее кристаллов, отвечающих по качествам требованиям геммологов, пытаются путем применения других методов синтеза. Возможно получение КЦ из раствора-расплава, поскольку уже испытано несколько солевых растворителей, пригодных для выращивания кристаллов, однако медленные скорости роста — существенная помеха для экономически выгодного способа, конкурирующего с технологией выращивания из расплава. Делаются попытки найти альтернативные способы достижения высоких температур, например, с помощью мощных ламп и лазеров или ионизированной плазмы. Можно полагать, что популярность КЦ приведет к изучению и других материалов с высокой точкой плавления как возможных заменителей алмаза.

### АЛЮМИНАТ ИТТРИЯ

Если смешать окись иттрия ( $Y_2O_3$ ) и окись алюминия ( $Al_2O_3$ ) в отношении 1:1, а не 3:5, как для ИАГ, то полученный состав будет соответствовать алюминату иттрия ( $YAlO_3$ ). Это соединение также исследовалось как возможный лазерный кристалл, и, подобно ИАГ, оно является кандидатом в заменители алмаза. Его твердость такая же, как у ИАГ, а показатель преломления несколько выше, но для него характерно двупреломление, так как он обладает не кубической, а ромбической кристаллической структурой. В литературе еще не сообщалось данных по дисперсии алюмината иттрия, но, вероятно, она близка к таковой у ИАГ.

До сих пор не опубликовано результатов какого-либо систематического исследования цвета алюмината иттрия в зависимости от примесей, однако в специальной литературе уже сообщалось о получении ярко-красных камней, возможно с хромсодержащими присадками [14].

### ОКИСЬ ИТТРИЯ

Окись иттрия ( $Y_2O_3$ ) представляет собой привлекательный потенциальный заменитель алмаза, получить ее монокристаллы чрезвычайно трудно из-за очень высокой точки плавления, которая намного превышает  $2000^\circ C$ . В 1970 г. в США появился материал, называемый «иттралокс» [15]. Это керамический материал, производимый нагреванием порошка  $Y_2O_3$  с добавкой нескольких процентов  $ThO_2$  в условиях очень высокого давления, генерируемого гидравлическим прессом. В результате такого процесса горячего прессования получают оптически прозрачный материал, который применяется при научных исследованиях в качестве линз и других оптических деталей, способных выдерживать очень высокие температуры.

Показатель преломления иттралокса (1,92) выше, чем у ИАГ, а дисперсия, равная 0,039, очень близка к дисперсии алмаза. Отрицательная сторона свойств этого материала — слишком низкая твердость и, как отмечалось в введении, невозможность достичь в поликристаллическом материале блеска, сопоставимого с блеском монокристаллов.

## НИОБАТЫ

Еще одним кристаллическим материалом, производимым для научного применения, но продающимся в США и как драгоценный камень, является ниобат лития ( $\text{LiNbO}_3$ ), который появился под торговым названием «линобат». Его монокристаллы выращивают методом Чохральского путем вытягивания из расплава. Точка плавления его относительно низка —  $1250^\circ\text{C}$ .

Ниобат лития обладает двойным лучепреломлением, но по показателю преломления (2,30) он близок к алмазу. Дисперсия, равная 0,120, примерно в три раза выше, чем у алмаза, но все же ниже, чем у титаната стронция. Из-за замутненности тыльных граней, обусловленной довольно высоким двупреломлением, и низкой твердости, которая равна только 5,5, линобат относится к наименее ценным среди многочисленных заменителей алмаза. «Линобат» — название фирмы по выращиванию кристаллов в Маунтин-Вью, Калифорния, которая производит ниобат лития и рубин в основном для научных целей. Фирму основали Фрэнк Холден и Уолтер Нелсон в 1968 г. Совсем недавно они начали выращивать ИАГ, ГГГ и танталат лития, в том числе и для производства гранильщикам.

Производятся и окрашенные камни: зеленые кристаллы получают с добавками хрома, а красные — с использованием железа. Кобальт придает фиолетовый или голубой цвет, тогда как добавки марганца или никеля применяют для выращивания желтых кристаллов.

Хотя в США давно популярны как бесцветные, так и окрашенные камни, они мало известны в Англии и вообще не произвели в Европе того впечатления, как, например, титанат стронция или ИАГ. Ниобатом лития не исчерпывается ряд тугоплавких ниобатов, но он изучен наиболее тщательно, особенно его диэлектрические и оптические свойства, наиболее существенным из которых является двойное лучепреломление. Это связано с тем, что кубические кристаллы непригодны для применения в лазерах, используемых в связи и в других областях техники. Одним из ряда таких соединений является калиевый ниобат, в котором некоторое количество ниобия замещено танталом, — калиевый тантало-ниобат ( $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ), обычно обозначаемый КТН. Ограненные камни такого состава уже появились на ювелирном рынке [16]. Сообщалось, что они имеют высокий показатель преломления (2,27), но не приводилось данных по дисперсии. Учитывая, что семейство ниобатов обладает высокой дисперсией, кристаллы, выращенные вытягиванием из расплава, несомненно, привлекательны на вид. Твердость КТН только немногим более 6, поэтому ему едва ли будет сопутствовать широкая известность в качестве драгоценного камня.

Еще один очень привлекательный представитель этого класса соединений — барий-натровый ниобат ( $\text{Ba}_2\text{NaNb}_3\text{O}_{15}$ ), известный в научных кругах как «банана». Неограненные кристаллы в том виде, в каком их выращивают, имеют эффектный вид, и дисперсия у них, хотя и не измерена, вероятно, выше, чем у алмаза. Показатель преломления 2,31, и ограненные камни очень привлекательны. Тем не менее маловероятно, что «банана» будет выращиваться для применения в качестве драгоценных камней, потому что это соединение не

относится к числу тех ниобатов, которые легко получать в виде кристаллов высокого качества. Однако камни хорошего качества сейчас производят Ларри Ротрок и его коллеги из отделения «Юнион карбайд кристал продактс» в Сан-Диего.

## ТИТАНАТЫ

Титанат стронция ( $\text{SrTiO}_3$ ), о котором уже говорилось выше, несомненно наиболее известен среди искусственных драгоценных камней, однако это только один член серии соединений, которая также включает бариевый и кальциевый титанаты —  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{CaTiO}_3$ . Последние обладают свойствами, близкими к свойствам титаната стронция, и применяются в качестве драгоценных камней. Выращивание монокристаллов этих соединений сталкивается с довольно значительными трудностями, что, конечно, следует рассматривать как недостаток. Титанат бария при плавлении разлагается, и кристаллы можно вытягивать только из расплава, содержащего избыток окиси титана. Различие составов кристалла и расплава в процессе выращивания приводит к снижению скорости роста, что не позволяет получать эти камни столь же рентабельно, как титанат стронция. И у бариевого, и у кальциевого титаната показатель преломления равен 2,40 [16], т. е. близок к алмазу, но вот твердость их только от 6 до 6,5 у  $\text{BaTiO}_3$  и, вероятно, ниже 6 у  $\text{CaTiO}_3$ .

## БРОМЕЛЛИТ

Бромеллит — минералогическое название встречающейся в природе окиси бериллия ( $\text{BeO}$ ). Хотя бромеллит упоминается в обзорах по драгоценным камням, а ограненные кристаллы можно увидеть в геммологических лабораториях, он никогда бы не привлек внимание, если бы не его редкость. Кристаллы бромеллита выращивают из раствора в расплаве, так, в частности, их получает Стэн Остерман из «Рокуэлл интернэшнл» в Анахайме, Калифорния. Они используются для теплоотвода в полупроводниковых устройствах. Благоприятным обстоятельством для применения бромеллита в качестве драгоценного камня является его твердость, равная 9, однако показатель преломления его только 1,728, да к тому же он двупреломляющий минерал. Главное препятствие к использованию бромеллита заключается в его чрезвычайной токсичности, что представляет опасность как для тех, кто его выращивает, так и для тех, кто гранит и полирует камни.

## ОКИСЬ МАГНИЯ

В заключение следует остановиться на окиси магния ( $\text{MgO}$ ), для которой иногда употребляется ее минералогическое название — периклаз. Этот минерал не относится к числу лучших заменителей алмаза, но время от времени в специальной литературе появляются упоминания о нем, связанные с тем, что ювелиры иногда представляют ограненные кристаллы периклаза на экспертизу в лаборатории по определению драгоценных камней. Показатель преломления минерала равен 1,737, и на глаз видно, что дисперсия его низкая, хотя значение

ее определить трудно. Твердость по шкале Мооса только 5, т. е. слишком низкая для ограненных камней.

### КАКОЙ ЖЕ ЗАМЕНИТЕЛЬ АЛМАЗА ЛУЧШИЙ?

Ни один драгоценный камень не может конкурировать с алмазом по твердости, но существует много синтетических кристаллов, близких или даже превосходящих его по оптическим свойствам. Рутил и титанат бария имеют высокий показатель преломления, причем у первого он даже выше, чем у алмаза, но блеск рутила сводится на нет его желтой окраской. Оба этих камня обладают очень высокой дисперсией, у рутила она слишком высока, что делает его очень сверкающим. Титанат стронция имеет более низкий показатель преломления, а его дисперсия, которая все же достаточно высока, чтобы камни имели привлекательный вид, существенно ниже, чем у рутила. Дополнительным преимуществом титаната стронция перед рутилом и титанатом бария является то, что он оптически изотропен, и это усиливает эффект ограненного камня, если смотреть сквозь него. Титанат стронция был бы серьезным конкурентом алмазу, но для этого у него слишком низкий показатель преломления, не говоря о твердости. Действительно, он слишком мягкий для того, чтобы его постоянно носить в кольцах или даже в других украшениях, где истирание меньше.

Сапфир и шпинель слишком тусклые. ИАГ с его умеренно высокой дисперсией и средним показателем преломления еще недавно, в 70-х годах, пользовался успехом, компенсируя твердостью довольно скромные по сравнению с алмазом игру и блеск. ГГГ обладает лучшими оптическими свойствами и может с успехом использоваться в качестве драгоценного камня, но он значительно дороже ИАГ, поэтому едва ли сумеет завоевать благоприятную конъюнктуру на рынке, потеснив позиции ИАГ или алмаза. Кажется, что наибольшую роль в торговле заменителями алмаза в качестве драгоценных камней играет кубическая окись циркония. Из числа давно употребляющихся синтетических камней позиции титаната стронция в торговле камнями наиболее стабильны, и он будет еще более популярным, если успешно решить проблему его твердости. Это возможно при использовании твердого покрытия, которое должно прочно соединяться с титанатом и не влиять на его блеск. Уже есть по крайней мере один патент [17], описывающий способ покрытия мягких драгоценных камней слоем корунда. Напыление осуществляется при 500°С из газовой фазы, богатой алюминием и кислородом, с последующим отжигом при 900—1000°С. Если такой процесс будет реализован в полной мере, это приведет к установлению умеренных цен на широко известные прозрачные драгоценные камни. Однако представляется маловероятным, что твердое кристаллическое покрытие будет прочно удерживаться на всех гранях без трещин и видимых дефектов. Практически высококачественное покрытие возможно только тогда, когда существует хорошее соответствие между атомами покрытия и обрабатываемого кристалла. Отсутствие камней с покрытием на ювелирном рынке является доказательством того, что успех в этом деле, по крайней мере для титаната стронция, еще не достигнут. Тем не менее в

настоящее время дублет с базой из титаната стронция и головкой из корунда (сапфира)—один из наиболее привлекательных искусственных заменителей алмаза, единственный недостаток которого заключается в неопределенности влияния длительного воздействия света на склеивающее вещество.

Таким образом, в настоящее время дублером алмаза, несомненно, может являться лишь кубическая окись циркония, которая хорошо заменяет его во всех отношениях, кроме твердости. Интересно отметить, что хотя ко времени написания книги кубическая окись циркония как драгоценный камень была известна уже больше года, она оставалась не известной широкой публике. Можно ожидать начала шумной рекламной кампании, но это еще впереди. Я даже слышал о предположениях, что отсутствие рекламы может быть использовано в неблагоприятных целях: кубическая окись циркония настолько хороший заменитель алмаза, что ничего не подозревающий покупатель может приобрести ее как алмаз, а профессиональные ювелиры не смогут объяснить ему различия! Однако такое объяснение неправдоподобно, поскольку подразумевает уголовно наказуемый обман специалистами и торговцами, да к тому же есть несколько способов, позволяющих отличить окись циркония от алмаза. Вообще у кубической окиси циркония только один большой недостаток—высокая точка плавления, делающая трудным выращивание кристаллов.

Поскольку крупные алмазы хорошего качества встречаются все реже, его заменители должны стать более популярными, чем в прошедшие времена.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moore C. H., Amer. Assoc. Min. Engrs. Trans., **184** (1949), 194.
2. Anon., Gems and Gemology, **13** (1970/1971), 245.
3. Eversole W. G., Derst W. (Union Carbide), US Pat. 2,693,421 (Nov. 2, 1954); Merker L. (National Lead), US Pats. 2,715,071 (Aug. 9, 1955), 2,763,558 (Sept. 18, 1956) and 2,801,182 (July 30, 1957).
4. Merker L., US Pat. 2,760,874 (Aug. 18, 1956).
5. White E. A. D., Jnl. Materials Science, **1** (1966), 199.
6. Merker L., US Pat. 2,764,490 (Sept. 25, 1956); Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **202** (1955), 645.
7. Scheel H. J., Proc. 3rd European Conf. of Ferroelectricity, Zurich, 1975; Bednorz J. G., Scheel H. J., Jnl. of Crystal Growth, **41** (1977), 5.
8. Merker L., US Pat. 2,723,915 (Nov. 15, 1955).
9. Nielsen J. W., US Pat. 2,957,827 (Oct. 25, 1960), and US Pat. 3,050,407 (Aug. 21, 1962); Remeika J. P., US Pat. 3,079,240 (Feb. 26, 1963).
10. Webster R., J. Gemmology, **14** (1974), 115.
11. Nassau K., Lapidary Journal, **3** (1977), 18.
12. Hodgkinson A., Retail Jeweller, 18th August 1977.
13. Александров В. И., Осико В. В., Прохоров А. М., Татаринцев В. М., Вестник АН СССР, **12** (1973), 29.
14. Crowningshield R., Gems and Gemology, **13** (1971), 344.
15. Crowningshield R., Gems and Gemology, **13** (1970), 192.
16. Webster R., J. Gemmology, **12** (1970), 101.
17. Mayer S. E., US Pat. 3,539,379 (Nov. 10, 1970).

## Семейство кремнезема

Семейство кремнезема включает в себя удивительно разнообразные драгоценные камни. Кроме бесцветных минералов, называемых горным хрусталем, в него входят фиолетовый аметист, желтый или коричневый цитрин, дымчатый кварц, розовый кварц и коричневая разновидность кварца с включениями асбеста — тигровый глаз. Все эти разновидности кварца представляют собой кристаллическую форму кремнезема, или двуокиси кремния ( $\text{SiO}_2$ ), с различными типами примесей, определяющими характер окраски. Хотя слово «кварц» относится только к монокристалльным формам, кремнезем также встречается в виде агрегатов микрокристаллов. В отличие от прозрачных кристаллов такие материалы полупрозрачные. В число последних входит ряд недорогих камней, таких, как агат, сердолик, гелиотроп, моховой агат и оникс, которые популярны среди гранильщиков-любителей. Однако наиболее высокоценный и захватывающий воображение драгоценный камень семейства кремнезема — благородный опал, который по праву включен в короткий список наиболее дорогих камней, поскольку цены на него сопоставимы с ценами на алмаз или рубин. История синтеза опала — одна из наиболее интересных в развитии производства драгоценных камней, и ей будет посвящена значительная часть настоящей главы.

### КВАРЦ

Кварц привлек к себе особое внимание во время второй мировой войны. Кристаллы кварца обладают *пьезоэлектрическим свойством*, означающим, что они могут вибрировать при приложении переменного электрического поля, причем вибрация характеризуется постоянной частотой, зависящей от размера изделия. Пластина, вырезанная из кристалла кварца, имеет характерную частоту, которая стабильна в чрезвычайно узком диапазоне при условии, что температура кварца остается постоянной. Вследствие этого кварцевая пластина — неотъемлемая деталь пьезокварцевого генератора, важного прибора в технике связи. Например, для уверенного приема длина несущей волны, излучаемой передатчиком, должна быть строго стабильной<sup>1</sup>. В течение войны спрос на кристаллы кварца, необходимые для военных целей, превосходил предложение, что было обусловлено нарушением обычных для мирного времени торговых связей.

<sup>1</sup> Совсем недавно кристаллы кварца стали применяться в точных электронных часах, включая ручные.

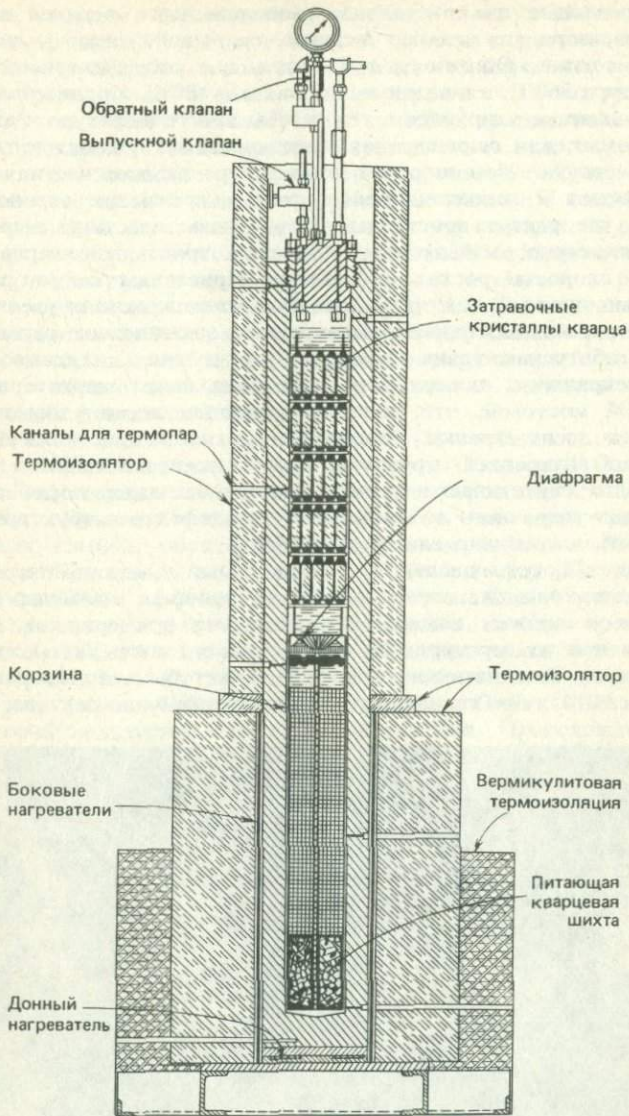


Рис. 6.1. Автоклав, используемый для гидротермального выращивания кварца.

Специалисты по выращиванию кристаллов нашли превосходный метод получения крупных и довольно совершенных кристаллов кварца, правильно восприняв намек природы. Если к воде добавить щелочи, то при температуре около  $400^{\circ}\text{C}$  растворимость кварца становится довольно высокой. Обычно кварц выращивают методом с использованием температурного градиента, когда затравочные пласти-

ны, вырезанные из кристаллов, расположены в верхней холодной части раствора, а мелкие частицы кварцевой «пищи» — в нижней горячей секции. Обычно в той части, где расположены затравки, температура  $360^{\circ}\text{C}$ , а в питающей области —  $400^{\circ}\text{C}$ . Количество раствора тщательно регулируется с тем, чтобы при температуре и давлении, необходимых для выращивания кристаллов, он полностью заполнял полость сосуда. При высокой температуре мелкие частицы кварца растворяются и конвективными потоками кремнезем переносится в область, где растут кристаллы. Затравочные пластины вырезаются перпендикулярно оси третьего порядка кристалла кварца, вдоль которой скорость роста наибольшая. Кристаллы могут расти со скоростью около 1 мм/сут. В конечном итоге кристалл увенчивается двойной пирамидой, однако выращивание заканчивают раньше, поскольку габитусные грани пирамиды растут очень медленно. Когда рост прекращают, поверхность кристалла имеет характерный вид булыжной мостовой, что делает возможным легко узнавать такие кристаллы до их огранки. Неровная поверхность кристалла связана с дефектами внутренней структуры кристалла, что позволяет идентифицировать синтетические кристаллы кварца даже после огранки, правда для уверенного обнаружения этих дефектов структуры могут понадобиться довольно сложные приборы.

Сосуд высокого давления, используемый для гидротермального выращивания кварца, изготавливают из прочных стальных сплавов, так как он должен выдерживать давления примерно от 1 000 до 2 000 атм при температуре  $400^{\circ}\text{C}$ . Он также должен быть стойким к химическому воздействию раствора и может быть футерован благородными металлами, такими, как золото, серебро или платина. Сосуды

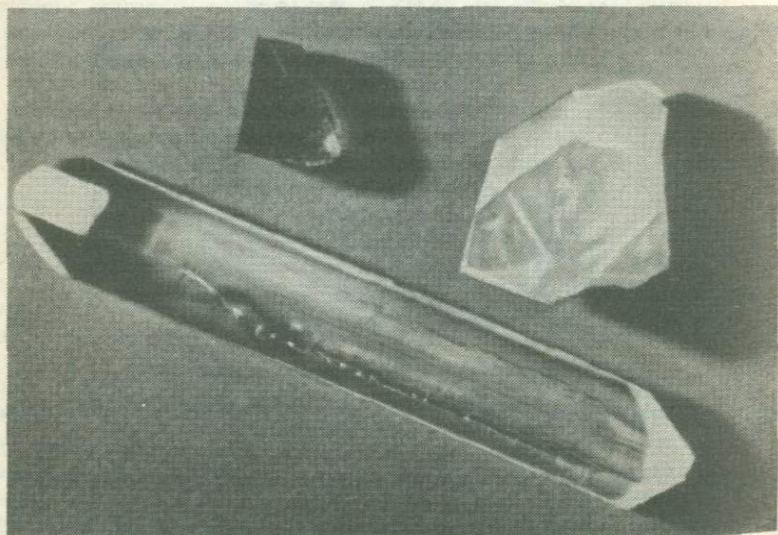


Рис. 6.2. Синий синтетический кварц и бесцветные кристаллы синтетического и природного кварца.

высокого давления, называемые *автоклавами*, могут иметь внутренний диаметр до 30 см или более, и в них в настоящее время выращивают кристаллы весом более десятка килограммов, необходимые для промышленных целей. Только в редких случаях кристаллы синтетического кварца используют в качестве драгоценных камней, так как природный горный хрусталь сравнительно недорог.

Вплоть до последнего десятилетия производство окрашенных кристаллов кварца испытывало трудности, связанные с тем, что соли многих металлов нерастворимы в щелочных растворах, а растущие кристаллы характеризуются сильной тенденцией «отторгать» примеси, которые поэтому в течение процесса роста остаются в растворе. Железо входит в состав кристаллов, когда для растворения кварца вместо натриевых в воде растворяют калийсодержащие соединения. В этом случае кварц приобретает зеленую или коричневую окраску. Эти цвета не особенно привлекательны, и их нельзя изменить на более желательный фиолетовый цвет аметиста.

В 1969 г. в статье Безила Андерсона [1] сообщалось о голубом кварце, который, вероятно, был получен в Советском Союзе, где выращивание кварца из гидротермальных растворов ведется в широких масштабах. Привлекательный голубой цвет, не характерный для природных камней, обусловлен присутствием кобальта. Во второй статье этого же автора, посвященной голубому кварцу [2], упоминается о необычайном эффекте: когда свет, отраженный от листа белой бумаги, проходит сквозь кристалл, видна рябь, которая может быть результатом дефектов структуры при наращивании на затравку.

Примерно в это же время цветной синтетический кварц начала производить фирма «Сойер рисерч продактс» в Огайо, США, продукция которой пользуется широкой известностью. Происхождение окраски как натуральных, так и синтетических разновидностей кварца интенсивно изучалось с использованием тонких методик физики твердого тела, таких, как электронный спин-резонанс и ядерно-магнитный резонанс. В этих случаях материал помещался в мощное магнитное поле и подвергался электромагнитному облучению различной частоты. Образец поглощает излучение характерной частоты, которая зависит от вида атома, его валентного состояния (числа электронов в атоме, способных образовывать химические связи) и положения в кристаллической решетке.

В табл. 6.1 суммированы результаты современных исследований природы окраски кристаллов кварца. Коричневые синтетические камни, напоминающие природный цитрин, были получены добавлением в гидротермальный раствор соединений железа, причем затравочные пластины вырезались в специально выбранных направлениях. Предполагают, что коричневая окраска обусловлена или вхождением в кристаллическую решетку ионов трехвалентного железа, или тонкодисперсными силикатами железа, присутствующими в виде очень мелких частичек внутри кристалла кварца. Зеленые камни получают нагреванием коричневых разновидностей для восстановления трехвалентного железа до двухвалентного опять же или в кристаллической решетке, или в тонкодисперсных частичках. При радиоактивном облучении (например, когда в качестве источника излучения используют кобальт-60) кварц приобретает фиолетовую окраску, характерную

Таблица 6.1. Цвета синтетического кварца [3, 4]

Цвет	Разновидность	Метод получения
Голубой	В природе не встречается	Добавление кобальта и восстановление при нагревании
Коричневый	Цитрин	Добавление железа
Темно-коричневый	Дымчатый кварц	Добавление алюминия и облучение
Зеленый	В природе не встречается	Добавление железа и восстановление при нагревании
Фиолетовый	Аметист	Добавление железа и последующее облучение
Желтый	Цитрин	Добавление железа
Желто-зеленый	Сходен с перидотом или хризобериллом	Гамма-облучение и тепловая обработка [5]

для аметиста. Такой цвет обусловлен существованием в веществе так называемых центров окраски, которые выполняют роль электронных ловушек и задерживают именно те электроны, которые вызывают селективное поглощение света и тем самым приводят к окрашиванию камня. Можно предположить, что для центров окраски, определяющих цвет аметиста, необходимо присутствие ионов трехвалентного железа. Образование центров окраски требует относительно высоких энергий при низкой температуре. Эту энергию наиболее удобно подавать с помощью радиоактивных частиц, которые бомбардируют кристалл. Если бомбардировка осуществляется при высоких температурах, то центры окраски не образуются, так как в этом случае электроны возвращаются на свои первоначальные орбиты. И действительно, эксперименты подтверждают, что фиолетовая окраска исчезает, если камни нагревать. Вероятно, метод, используемый для получения синтетического аметиста, воспроизводит природные условия, так как естественные кристаллы кварца длительное время подвергаются радиоактивному облучению благодаря присутствию во вмещающих породах радиоактивных минералов.

Темно-коричневый цвет кристаллов дымчатого кварца также объяснен характерному экранирующему воздействию центров окраски. В естественных минералах эти центры образуются благодаря одновременному присутствию в кристаллах примесей натрия (или лития) и алюминия, которые и в этом случае должны быть облучены. Цвет синтетических камней усиливается при добавлении в раствор небольших количеств германия с последующим облучением получаемых кристаллов, которые до облучения, вероятно, были бесцветными.

Низкие концентрации ионов трехвалентного железа приводят к образованию кристаллов желтого цвета. Очень крупные желтые кристаллы были выращены фирмой «Соьер рисерч продактс». Голубые кристаллы, которые привлекли внимание Андерсона, получены нагреванием кобальтсодержащих камней в восстановительной (при дефиците кислорода) атмосфере в результате превращения трехвалентных ионов кобальта в двухвалентные.

Маловероятно, что торговля окрашенными кристаллами кварца достигнет значительных объемов в связи с низкими ценами на аналогичные естественные камни. Прекрасные цитрины, аметисты и другие разновидности кварца можно приобрести в виде ограненных и отполированных камней менее чем за 2 доллара. В то же время цветные разновидности синтетического кварца привлекают гранильщики, так как из них можно делать изделия очень приятного вида. В настоящее время охотно используется только голубая или синезеленая синтетические разновидности кварца, производимые в Советском Союзе, которые продаются (по цене около 10 центов за карат) в виде образцов весом 100—150 карат.

## ОПАЛ

Опалы отличаются от большинства разновидностей кварца двумя особенностями: они некристаллические и характеризуются существенной концентрацией воды, химически связанной с кремнеземом. Выделяются четыре типа благородного опала, среди них наиболее высоко ценится черный опал, который обычно имеет очень темный синий цвет со «вспышками» многих других цветов. Сходный цветовой эффект наблюдается и в белом опале, но фон в нем молочно-белый или бледных расцветок. Для водного опала характерен бесцветный, «водяно-белый» фон. Окрашенный в оранжево-красные тона огненный опал прозрачный и отличается от других разновидностей тем, что ему не свойственна игра цветов. Тем не менее в структурном отношении он сходен с другими типами опалов, а не представляет собой монокристалл или микрокристаллическую форму кремнезема, как агат.

Примерно десять лет назад господствовало мнение о невозможности синтеза опала. Считалось, что для образования природных опалов требуется длительное время, может быть до 100 000 лет, и, казалось, нет путей ускорить этот процесс до такой степени, чтобы он был приемлем для лаборатории или завода. В настоящее время синтез опала сделан возможным только благодаря интенсивным научным исследованиям структуры и свойств естественных минералов. Наибольший интерес к этому вопросу был проявлен в Австралии, где известны самые крупные в мире месторождения опала.

Сначала удалось объяснить происхождение необычных и ярких цветов, наблюдаемых у наиболее красивых разновидностей опала. Обычно цвета опала чистые; это означает, что длина волны света, отраженного от небольших участков камня, занимает только очень узкий интервал спектра. В этом смысле они скорее соответствуют цветам радуги, чем цветам окрашенной поверхности или других драгоценных камней, которые представляют собой смесь лучей света с различной длиной волны. Цвет опала может меняться от ярко-желтого и желто-зеленого, зеленого, оранжевого и красного до синего и фиолетового.

Окраска опалов связана с наличием небольших зерен минерала диаметром от менее одного до нескольких миллиметров. Каждое зерно имеет свой характерный цвет, который может быть тем же самым, что и цвет соседнего зерна, но чаще отличается. Хорошо известно, что по внешнему виду любые два опала чрезвычайно непохожи друг на друга,

и их различие может быть результатом как характера распределения зерен различного размера, так и цвета зерен. Еще большее значение имеет то, что цвет каждого зерна меняется, когда опал поворачивают так, что свет отражается под различными углами. Таким изменением цвета частично обусловлен очаровательный облик опалов, но это также важный ключ к поиску причин образования их окраски.

До недавнего времени цвет опалов приписывали эффекту *интерференции*, как это наблюдается в мыльной или масляной пленке, плавающей на поверхности воды. В этих случаях цвета возникают потому, что лучи света отражаются как от нижней, так и от верхней поверхности пленки. Интерференция приводит к тому, что при некоторой разности хода этих двух отраженных лучей свет усиливается для одних длин волн и ослабляется для других. Удаление определенной длины волны из спектра белого света вызывает появление так называемого дополнительного цвета. Таким образом, тонкие пленки обладают цветом, который зависит от их толщины и угла, под которым свет отражается. Относительно опала было высказано предположение, что он состоит из мелких сфер кремнезема, которые образуют пленки внутри тела аморфного (стеклообразного) гидратированного кремнезема.

Детальное изучение структуры благородного опала было начато в Австралии в начале 60-х годов [6]. В качестве главного инструмента исследований использовался электронный микроскоп, который подобен оптическому микроскопу, за исключением того, что вместо пучка света используется пучок электронов. Большое преимущество электронного микроскопа заключается в его очень высокой разрешающей способности, что позволяет различать объекты, имеющие размеры в сотни раз меньше тех, которые можно увидеть в оптический микроскоп. Главным же недостатком электронного микроскопа, помимо высокой стоимости оборудования для ускорения электронов и необходимости создания глубокого вакуума, в котором перемещаются электроны, является очень небольшая проникающая способность последних. Чтобы электроны не были полностью поглощены, пленки должны быть чрезвычайно тонкими. Для преодоления этой трудности структуру опалов изучали с помощью реплики (копии) его поверхности в виде очень тонкой пленки. Реплику изготавливают следующим образом: вначале опал дробят в вакууме, чтобы обнажить свежие поверхности, которые затем под очень небольшими углами бомбардируют атомами платины. Платина «налипает» только на выступающие участки поверхности и таким образом подчеркивает контрастность ее контура. После этого всю поверхность бомбардируют атомами углерода, получая равномерную пленку, а затем платину и опал растворяют в кислоте. Таким образом, остается тонкая пленка углерода, которая имеет контур той поверхности, на которую он наносился.

Электронно-микроскопическое изучение обнаружило две главные характерные особенности опала, одну из которых можно было предположить, а другая оказалась совершенно неожиданной. Подтвердилось, что кремнезем в основном образует мелкие сферы (шарики), обычно имеющие около 0,2 мкм в диаметре. Неожиданным было то, что сферы кремнезема уложены в строгом геометрическом порядке, и это прямо указывает на происхождение цвета опала, поскольку такая

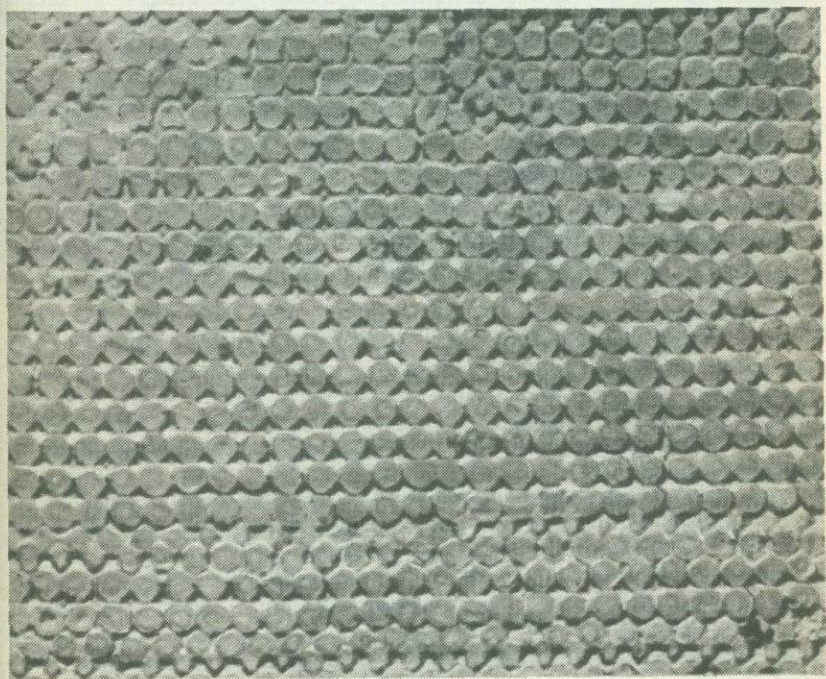


Рис. 6.3. Фотографии, сделанные с помощью электронного микроскопа, показывают, что опал состоит из правильно расположенных мелких шариков кремнезема.

правильная структура играет роль трехмерной дифракционной решетки. Термин *дифракционная решетка* не является общеупотребительным, но с ним знакомы студенты физических специальностей. Наиболее простой вид решетки изготавливают нанесением на предметное стекло серии очень близко расположенных тонких линий. Если на такую решетку падает параллельный пучок света, можно наблюдать цвета спектра, часто более четкие, чем в спектре, получаемом с помощью стеклянной призмы. Спектр образуется за счет взаимодействия света, рассеиваемого этими линиями. Можно найти аналогию с потоком воды в реке, омывающим валуны. Отдельный валун, выступающий из воды, нарушает волну, проходящую мимо него. Если же волна омывает не один камень, а серию валунов, расположенных друг от друга на равных расстояниях, то можно ожидать, что результирующее нарушение волны даст на поверхности воды правильный рисунок. Характер рисунка зависит от амплитуды волны и расстояния между валунами. Дифракция света сходна с этим явлением, но происходит в очень малых масштабах, и свет с определенной длиной волны рассеивается только в характерных направлениях, так что цвет можно видеть лишь под определенным углом к решетке.

Таким образом, благородный опал состоит из прозрачных сферических частичек аморфного кремнезема примерно одинакового размера, которые плотно упакованы в правильном порядке. Сферы (шарики) контактируют между собой, а промежутки между ними заполнены воздухом, водяным паром или водой. В благородных опалах диаметр сфер колеблется в пределах от 0,15 до 0,3 мкм, и только такого размера сферы могут давать дифракционные цвета в широком интервале спектра. Опалы, которые образованы сферами кремнезема большего или меньшего размера и сферами, размеры которых колеблются в широком интервале или плохо оформившимися, не способны давать цветовой дифракционный эффект и классифицируются как «обычные» в отличие от благородных разновидностей. В огненных опалах, известных главным образом в Мексике, пространство между сферическими частичками заполнено веществом, имеющим те же оптические характеристики, и поэтому дифракция в них не проявляется. В других типах опалов неправильное расположение пустот между сферами обуславливает их молочно-белый цвет с характерной *опалесценцией*<sup>1</sup>. Прекрасные черные опалы характеризуются чрезвычайно строгим расположением шариков кремнезема, содержащих, кроме того, примеси железа и титана, которые способствуют поглощению света, и поэтому камни имеют черный цвет.

Детальное объяснение образования таких камней в природе в значительной мере умозрительно, однако ученые из Австралии — П. Дарра, А. Гаскин и Дж. Сандерс предложили общую теорию образования благородного опала [7]. Электронно-микроскопическое изучение показало, что сферические частички опала образованы концентрическими оболочками, сложенными из еще более мелких частичек кремнезема размером 0,02—0,05 мкм. Эти мельчайшие ча-

<sup>1</sup> Существует некоторая путаница, когда употребляют слово «опалесценция» и для обозначения игры цветов, и для характеристики молочно-белого внешнего вида опала. Оксфордский словарь рекомендует только последнее значение.

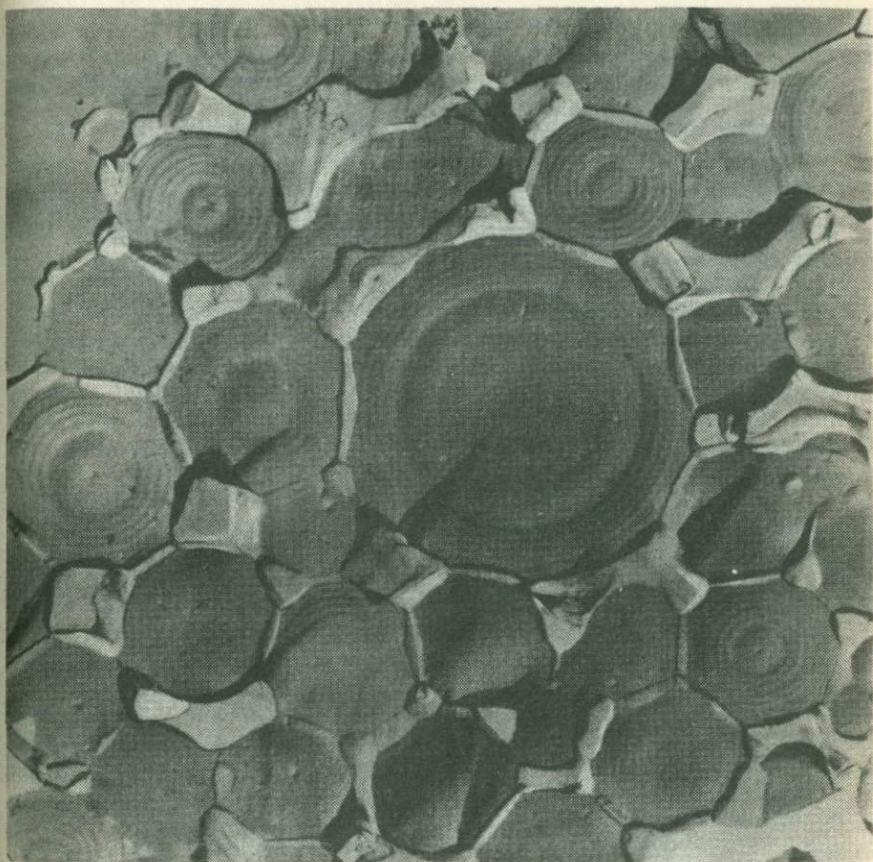


Рис. 6.4. Электронно-микроскопическая фотография благородного опала, на которой видны концентрические оболочки в шариках кремнезема.

стички возникают при медленном испарении воды и увеличении концентрации кремнезема в гидротермальном растворе. Образование благородного опала можно представить как процесс, при котором сферы кремнезема одинакового размера располагаются в правильной последовательности, часто соответствующей гексагональной симметрии, тогда как сферы другого диаметра отторгаются, когда опал становится крупнее. Такое отторжение отличающихся по размеру шариков, вероятно, требует медленных скоростей роста, так что в областях, где образуется благородный опал, испарение воды из кремнезесодержащего раствора должно происходить с наименьшей скоростью. Точно еще не известно, какие условия в земной коре содействуют образованию опала, а в каких образуется кристаллический кварц или аморфный кремнезем. Однако мы можем предположить, что обстановка, при которой может сформироваться большое

число шариков кремнезема одинакового диаметра, необходимых для образования благородного опала, и тем более оптимальные условия, способствующие правильной упаковке этих шариков и образованию благородных разновидностей опала, весьма редки.

Таким образом, опалы в природе образуются в условиях, когда возникают маленькие шарики кремнезема, но они не разрастаются до больших размеров. Необходимо, чтобы раствор чистого кремнезема оставался в полостях внутри породы, а испарение воды происходило медленно, вероятно в течение нескольких тысяч лет. Например, на месторождении Андемука в Южной Австралии опал приурочен к слою конгломератов, залегающему на глубине от 10 до 40 м. Выше этого слоя лежат кремнеземсодержащие породы, которые служат источником вещества для образования опала. Слой конгломератов подстилается бентонитовыми глинами, препятствующими проникновению кремнеземсодержащего раствора в нижележащие горизонты. Опал отлагался в полостях между валунами конгломерата из этого раствора, который по мере медленного испарения в сухую атмосферу пустыни становился все более концентрированным.

Постепенное накопление знаний о структуре опала и развитие теории о его образовании в природе сделали реальным синтез в лаборатории этого «невозможного» минерала. Методика приготвления мелких сферических частиц строго выдержанного размера уже была известна. В этом отношении человек имеет некоторое преимущество перед природой, так как природные растворы кремнезема вследствие колебаний температуры в процессе осаждения образуют частицы, размеры которых колеблются в широких пределах.

Патент на изготовление драгоценного опала был выдан в 1964 г. [8] австралийцам А. Гаскину и П. Дарре. Первая стадия процесса синтеза включала в себя приготовление шариков кремнезема требуемого размера. Раствор натриевого силиката *деионизировался* нагреванием с ионообменными смолами при температуре 100°С в течение от 30 до 100 ч. Этот процесс содействует осаждению *коллоидного* кремнезема, который затем образует шарики размеров, характерных для благородного опала. Более крупные шарики, которые могут сформироваться в это время, периодически удаляются путем перемешивания жидкости и использования центрифуги. Полученную суспензию выдерживают в высоком цилиндре в течение нескольких недель для осаждения частиц. После того как шарики распределятся по слоям и наиболее крупные частички опустятся на дно, с помощью пипетки извлекают слой, содержащий шарики нужного диаметра, без нарушения выше- и нижележащих слоев.

Приготовленные таким образом шарики представляют собой гидратированный кремнезем, но содержание в них молекул воды, связанной с кремнеземом, по сравнению с опалом слишком высокое. Поэтому шарики должны быть частично дегидратированы продолжительным нагреванием при температуре 100°С или, если нужно, чтобы процесс протекал быстрее, при 600°С. Такая обработка содействует скреплению частиц друг с другом. В патенте также упоминается использование клеящего вещества, такого, как полиметиловый метакрилат. В получающемся твердом веществе он заполняет, но не полностью воздушные поры.

Примерно в то же время, когда появились ранние работы австралийцев, Р. Айлер и Г. Сирс из компании «Дюпон де Немюр» в Уилмингтоне, шт. Делавэр, США, получили частички кремнезема диаметром 0,1 мкм и в промежуточном слое между плотным белым слоем с большой концентрацией шариков на дне, и разбавленным слоем в верхней части наблюдали восхитительные цвета. Они сообщили, что при добавлении к раствору соляной кислоты образуются твердые частички, спектр цветов которых изменяется от красного, оранжевого, желтого и зеленого до синего и фиолетового. Вероятно, это первое сообщение о лабораторном воспроизведении игры цветов, характерной для опала [9]. Шарики кремнезема осаждали с тем, чтобы получить «конгломерат», который затем отжигали при 900°C, в результате чего шарики скреплялись друг с другом, образуя жесткое, твердое тело. В полученном материале наблюдались цветные эффекты, но только тогда, когда он пропитывался жидкостью, такой, как вода или бутиловый спирт.

В последующих исследованиях в Австралии довольно медленный процесс с использованием натриевого силиката был заменен методом с применением органических соединений кремния, главным образом тетраэтилортосиликата [10], из которого приготавливают суспензию в смеси воды и спирта. При добавлении аммиака к предварительно перемешанному (взбалтыванием) раствору в результате химической реакции образуются шарики кремнезема одинакового диаметра. Наиболее трудная задача — найти способ уплотнить шарики для того, чтобы уменьшить объем пустот между ними и таким образом улучшить прозрачность. Пропитка пластиком приводит к неравномерной усадке шариков при его затвердевании, поэтому применение таких веществ нежелательно, так как образующийся материал следует считать имитацией, а не синтетическим опалом. Едва ли можно полагать, что природный материал содержит пластик! Поэтому предпочтительнее уплотнять шарики нагреванием при температурах между 500 и 800°C. Кристаллический кремнезем образуется при температурах выше 800°C, а опалы хорошей прочности и твердости получают нагреванием при более низких температурах.

В 1971—1972 гг. появились первые сообщения об опалах, изготовленных Пьером Жильсоном во Франции. На разработку процесса ушло четыре года интенсивных исследований. До сих пор точно не известен метод получения этих драгоценных камней, но, вероятно, для получения шариков кремнезема используется тетраэтилортосиликат или сходный материал. Сообщалось, что только 5—6% исходного материала расходуется для производства опала, возможно, потому, что процент выхода шариков необходимого размера лежит в этих пределах. Для полного завершения процесса синтеза опала требуется год. Получают как черные, так и белые опалы, и эти очень привлекательные камни близки к природным разновидностям. Опалы Жильсона поступили в продажу в конце 1973 г. и до сих пор остаются единственными действительно синтетическими опалами, выпускаемыми в коммерческих масштабах.

Ювелиры чрезвычайно активно пытаются определить характерные особенности опалов Жильсона и разработать критерии, с помощью которых их можно отличать от природных камней. В одном из

обстоятельных сообщений [11] указывалось, что для белого опала характерна столбчатая структура, если смотреть на него сбоку, а в проходящем свете он имеет розоватый цвет, напоминающий цвет буйволовой кожи с светло-розовыми, зеленовато-синими и желтыми пятнами. Говорят, что при наблюдении в микроскоп промежутки между зернами имеют вид сухих листьев, а текстура черного и белого опалов сходна с кожей ящерицы или рыбой чешуей. Многие опалы Жильсона обнаруживают пористость и становятся прозрачными при погружении в хлороформ. Казалось бы, что определение пористости может служить одним из наиболее надежных критериев различия искусственных и естественных опалов, однако некоторые природные опалы также могут иметь высокую пористость и впитывать жидкость.

Особый интерес вызвало сообщение [12] об опалах Жильсона австралийских исследователей, которые первыми объяснили структуру благородного опала. Они отмечали, что окраска проявляется в участках, связанных со столбиками, имеющими в диаметре примерно 1 мм, которые, очевидно, образовались в стадию осаждения шариков кремнезема. Однако такая столбчатость может быть нарушена случайными незначительными изменениями процесса осаждения и поэтому не во всех случаях может служить отличительным признаком синтетических опалов.

Эффект «кожи ящерицы», упоминавшийся выше, представляет собой субструктуру столбчатых зерен, которую можно наблюдать только под микроскопом, тогда как сами зерна видны невооруженным глазом. Этот эффект может, вероятно, исчезнуть при небольших изменениях технологии.

Когда для изучения камней Жильсона стали использовать электронный микроскоп, то обнаружилось, что они обладают той же микроструктурой, что и природные опалы, т. е. строгой последовательностью упаковки мелких шариков кремнезема. Однако мелкие шарики опалов Жильсона не сложены из еще более мелких сфер, что характерно для естественных опалов. К тому же опалы Жильсона содержат цементирующий материал, заполняющий полости между шариками. Нельзя ожидать, что такая микроструктура будет обладать высокой пористостью, и действительно, не все синтетические камни пористые.

## КАМЕНЬ СЛОКУМА

В феврале 1976 г. появилось восторженное сообщение [13] о другом искусственном материале, который демонстрировал цветовой эффект опала,— так называемом «камне Слокума». Хотя в этом сообщении камень Слокума назывался «опалом», его следует рассматривать как заменитель, а не настоящий синтетический минерал, поскольку он не состоит из множества микросфер кремнезема. Электронно-микроскопическое исследование, проведенное Сандерсом [14], показало, что он содержит чешуйки блестящего материала, заключенные в кварцевом стекле. Камень Слокума не пористый и в этом отношении представляет «шаг за опал» (выражение из рекламы), поскольку пористость природных или синтетических опалов может быть недостатком. Ведь в натуральных камнях при длительном

воздействии атмосферы иногда развиваются трещины и возможно значительное растрескивание камня при погружении в теплую мыльную воду, например если перед мытьем посуды не снять кольцо! Опасность растрескивания, несомненно, и побудила Жильсона модифицировать свой способ синтеза опала так, чтобы избежать высокой пористости получаемых им новых материалов.

Камень Слокума состоит не из чистого кремнезема или кремнезема с водой; полосы, которые дают цветовой эффект, богаты алюминием [14]. Кварцевое стекло также содержит небольшие концентрации алюминия, но содержание кальция и магния в нем настолько велико, что температура плавления камня меньше  $900^{\circ}\text{C}$ , т. е. значительно ниже, чем у опала и кварца. Думается, что для образования многослойной пленки использовался материал, представляющий собой чередование слоев, сложенных преимущественно кремнеземом и глиноземом, который затем нагревался, чтобы расплавилась окружающая его матрица из растертого в порошок стекла (точнее, чтобы уплотнить материал) при температуре, вероятно, несколько ниже точки плавления стекла. Однако полагают, что для получения каждого карата синтетического камня требуется около 75 л воды, что наводит на мысль о применении процессов осаждения [13].

Как и у опала, игра цветов камня Слокума вызвана дифракцией света. По своей природе она сходна с игрой перламутра ракушки моллюска «морское ушко», которая также обусловлена тонкослойным строением. Ювелир не будет испытывать трудностей, если ему

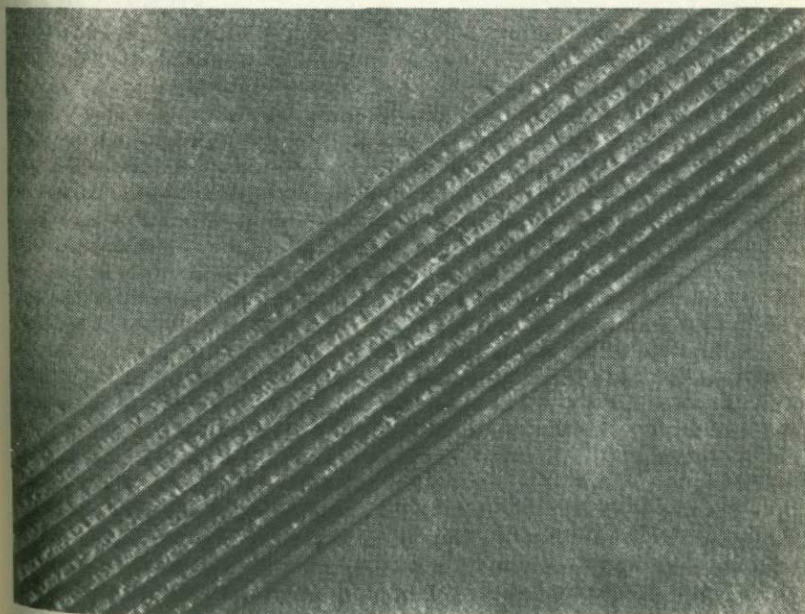


Рис. 6.7. Электронно-микроскопическая фотография одной из пленок камня Слокума.

надо отличить камень Слокума от опала, поскольку его плотность (от 2,41 до 2,50) существенно выше, чем у опала.

Камень Слокума, по-видимому, был получен Джоном Слокумом в серии экспериментов в период между 1956 и 1964 гг. Его работа, возможно, пошла бы в другом направлении, если бы он начал ее позже электронно-микроскопического изучения опала, проведенного австралийскими учеными. При его ранних опытах отбраковывалось настолько много кремнезема, что служба по уборке мусора отказалась вывозить отходы и их приходилось сваливать в заброшенный карьер по добыче щебня. Первые полученные камни легко растрескивались, но говорят, что материал, выпускавшийся уже в 1976 г., легко резался и гранился. Камень Слокума производится в основном для продажи гранильщикам, и им нравится иметь дело с материалом, который по расцветке похож на опал, но легко обрабатывается. Спектр окраски камней довольно широк, но особенно красив черный.

Вероятно, цена — очень важный фактор, обуславливающий популярность различных камней. Естественный опал может продаваться по цене выше 2000 долларов за карат. Кабошоны Жильсона продаются, в зависимости от качества, по цене от 15 до 33 долларов за карат белого опала и от 95 до 154 долларов за карат черного. Низкосортный материал, который идет на изготовление триплетов, стоит дешевле двух долларов за карат. Камень Слокума, продаваемый «Корпорэйшн оф ройял оук» в Мичигане, весьма подходящий материал для гранильщиков и должен найти свое место наряду с природными и синтетическими опалами. Получение искусственного опала Жильсоном можно считать наиболее выдающимся синтезом минерала, встречающегося в природе, осуществленным в последнее десятилетие.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson B. W.*, *J. Gemmology*, **11** (1969), 303.
2. *Anderson B. W.*, *J. Gemmology*, **13** (1972), 1.
3. *Samoilovich M. I.*, *Tsinober L. I.*, *Khadzhi I. P.*, *Soviet Physics, Doklady*, **14** (1969), 6.
4. *Sawyer B.*, US Patents 3,837,826 (Sept. 24, 1974) and 3,936,188 (Feb. 3, 1976); and private communication.
5. *Hutton D. R.*, *J. Gemmology*, **14** (1974), 156; *Hutton D. R.*, *Physics Letters*, **12** (1964), 310; *Dennen W. H.*, *Puckett A. M.*, *Canadian Mineralogist*, **11** (1972), 448.
6. *Sanders J. V.*, *Nature*, **204** (1964), 1151.
7. *Darragh P. J.*, *Gaskin A. J.*, *Sanders J. V.*, *Scientific American*, **234** (1976), No. 4, p. 84.
8. *Gaskin A. J.*, *Darragh P. J.*, Aust. Pat. 418,170 (filed Oct. 2, 1964); US Pat. 3,497,367 (Feb. 24, 1970); Brit. Pat. 1,118,595.
9. *Iler R. K.*, *Nature*, **207** (1965), 472.
10. *Darragh P. J.*, *Perdrix J. L.*, *J. Gemmology*, **14** (1975), 215.
11. *Jobbins E. A.*, *Statham P. M.*, *Scarratt K.*, *J. Gemmology*, **15** (1976), 66.
12. *Darragh P. J.*, *Gaskin A. J.*, *Sanders J. V.*, *Australian Gemmologist*, **13** (1937), 110.
13. *Schwalter M.*, *Lapidary Journal*, **30** (1976), 1370.
14. *Darragh P. J.*, *Sanders J. V.*, *Australian Gemmologist*, **14** (1978).

## Другие синтетические камни

Других синтетических драгоценных камней, кроме описанных в предыдущих главах, которые производятся в значительных масштабах, относительно немного. Если и есть исключения, то это нормальное явление, поскольку природные камни становятся или уже стали относительно редкими. Редкость повышает ценность камней, как, впрочем, и любых потребительских товаров, так что их синтез становится все более привлекательным занятием производителей, даже если технология получения искусственных камней сталкивается с методическими трудностями и является дорогостоящей. Синтетические камни приобретают весьма полезное значение, дополняя естественные минералы, и многие люди могут получить удовольствие, созерцая красоту синтетического камня, если они не обладают более дорогим природным самоцветом.

### АЛЕКСАНДРИТ

Александрит представляет собой разновидность минерала хризоберилла, двойной окиси бериллия и алюминия, химическая формула которого  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ . Следовательно, хризоберилл родствен бериллу ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) и особенно шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), хотя он кристаллизуется в ромбической сингонии, а не в кубической, как шпинель. Твердость хризоберилла 8,5, поэтому он является одним из самых твердых минералов. Наиболее обычный цвет хризоберилла — зеленовато-желтый — обусловлен примесями железа. Хризоберилл был популярен в конце XIX и начала XX столетий. Александрит — наиболее редкая разновидность этого минерала, для которой характерно замещение некоторого количества алюминия хромом. Его месторождения известны в Бирме, Шри Ланке и, наиболее значительные, на Урале в Советском Союзе. Минерал получил название от имени русского царя Александра II, в день рождения которого он был открыт в 1830 г.

Необычное явление изменения цвета, известное как *александритовый эффект*, до сих пор полностью не объяснено. При дневном освещении александрит обычно имеет серо-зеленый или даже насыщенный зеленый цвет, что зависит от содержания хрома, которое различно у минералов из разных месторождений. Зеленый цвет может иметь слабый красноватый оттенок в зависимости от того, как на камень падает свет. Однако если александрит поместить под искусственный свет, особенно идущий от флуоресцентной лампы, камень кажется красным. Иногда изменение цвета можно наблюдать и при вращении камня, когда свет проходит сквозь него в различных направлениях.

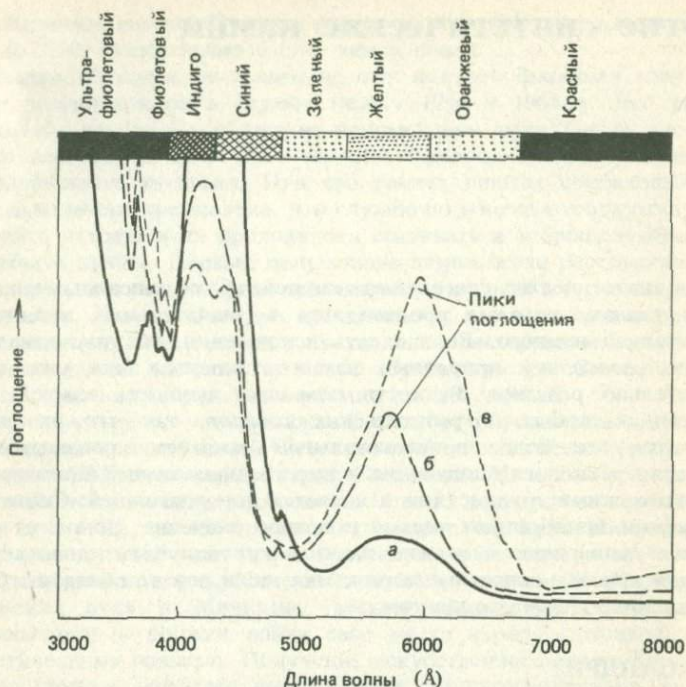


Рис. 7.1. Спектры поглощения александрита в трех главных направлениях кристалла.

Александритовый эффект связан с необычной ролью, которую играют ионы хрома в кристаллической решетке минерала. Александрит — двупреломляющий минерал, и изменение цвета, которое иногда наблюдается по мере вращения камня, можно понять лучше, если принять во внимание различные спектры поглощения вдоль различных осей кристалла [1]. Этот минерал, как говорилось выше, кристаллизуется в ромбической сингонии, а это значит, что атомы образуют прямоугольную решетку, в которой каждая сторона элементарной ячейки имеет разную длину. Синий свет интенсивно поглощается, когда он проходит сквозь кристалл во всех направлениях, но вдоль так называемой оси *a* кристалла поглощается только этот свет; следовательно, если александрит наблюдать со светом, проходящим в этом направлении, то виден дополнительный цвет, а именно желтый. Вдоль оси *b* существует дополнительная широкая область поглощения, охватывающая красный и желтый диапазоны, так что проходящий, т. е. видимый наблюдателем, свет — зеленый. Желтый свет также поглощается, когда проходит вдоль оси *c*, так что в этом направлении кристалл пропускает свет с длинной волны, соответствующей как красному, так и зеленому цвету, с частым преобладанием красного. Свет после прохождения через александрит обычно имеет различные длины волн и образуется из пучков лучей, которые пересекают кристалл в различных направлениях относительно осей *a*, *b*, *c*.

Человеческий глаз соединяет эти различные составляющие и складывает их в единый сигнал, который посылается в мозг, поэтому александрит кажется окрашенным в один цвет. Если этот минерал вращать или менять условия его освещения, то при этом будут меняться длины волн света, достигающего глаза, и даже небольшие изменения могут быть достаточными, чтобы повлиять на наблюдаемый цвет камня. Иногда эти изменения длин волн составляющих света настолько малы, что часто не улавливаются спектрометром, который измеряет интенсивность света определенной длины волны, а не усредненный полный свет. Таким образом воспринимаемое наблюдателем изменение цвета александрита связано с природой зрительной системы человека больше, чем с резкими изменениями самого объекта. Однако относительная интенсивность красной или зеленой составляющей достигающего глаза света зависит от характера освещения. Искусственный свет более богат длинными волнами, так что красный свет становится преобладающим. В дневном свете преобладают длины волн, соответствующие зеленому и желтому свету, к которым глаз более чувствителен, поэтому в этих условиях александрит имеет зеленый цвет.

Предпринимались попытки понять главные причины сложного спектра поглощения александрита. Предполагалось, что ионы трехвалентного хрома локализуются в двух различных кристаллографических позициях, причем в одной больше, чем в другой [2]. Александритовый эффект наблюдается и у других драгоценных камней, включая синтетические, которые выращивались как заменители александрита.

Поскольку добыча природного александрита в течение ряда лет была невелика, не было неожиданным, что в продаже появились синтетические камни. Продавалась разновидность корунда с добавками ванадия, для которой также характерно эффектное изменение цвета, но от пурпурно-синего до розового, а не от зеленого до красного. При искусственном освещении розовый цвет преобладает и усиливается, тогда как на дневном свету сильнее проявляются пурпурные оттенки. Синтетические камни, подобные этим, не продавались в промышленно развитых странах, но нашли свой рынок в юго-восточной Азии. Многим путешественникам только тогда становилась ясной их ценность, когда они узнавали, что купленные «по дешевке» в Шри Ланке или Таиланде александриты или рубины были произведены фабрикой в Швейцарии, а не матушкой-природой!

Кроме корунда также выращивалась разновидность шпинели, для которой характерно изменение цвета от зеленого до серого.

Кристаллы хризоберилла и александрита выращивались из раствора в расплаве Е. Фарреллом и Дж. Фангом в Массачусетском технологическом институте [3]. Кристаллы получали при медленном охлаждении раствора в литий-молибдатовом плавне, но их величина была не более 3 мм и они не отличались хорошей кристаллографической формой. Четыре года спустя В. Боннер и Л. Ван-Эйтерт из лаборатории «Белл», используя очень медленную скорость охлаждения (0,5 °C в час), вырастили кристаллы размером до 4,4 см в поперечнике из сложного плавня, состоящего из окиси свинца, фторида свинца, кремнезема и окиси бора [4]. Можно ожидать, что такие медленные скорости роста должны привести к образованию небольшого количе-

ства, но зато более крупных кристаллов, содержащих к тому же меньше включений.

Сообщалось [1], что александрит был также выращен методом Вернейля, т. е. плавлением в пламени, однако не приводилось описания качества и вида кристаллов, полученных этим методом. Кристаллы можно синтезировать и методом вытягивания из расплава [5], но сравнение полученных камней с природными неутешительно, и очевидно, что у синтетических кристаллов, выращенных из раствора в расплаве, пока еще конкурентов нет.

В настоящее время кристаллы александрита для коммерческих целей производятся фирмой «Криэтив кристалз» в Дэнвилле (Калифорния) и продаются по цене примерно от 300 до 500 долларов за карат. Это высокая цена для синтетических камней, и она свидетельствует о редкости природных кристаллов хорошего качества. Лучшие александриты из месторождений Советского Союза могут продаваться по цене от 6000 до 20 000 долларов за карат. Синтетические александриты появились в продаже в 1972 г., и, как сообщалось [6], они более похожи на природные русские александриты, чем на этот же камень из Шри Ланки.

Основатели фирмы «Криэтив кристалз» Карл Клайн и Дэвид Паттерсон зарегистрировали патент на получение синтетического александрита, сделав тем самым необычный шаг [7]. Ранее такие известные производители драгоценных камней, как К. Чэтем и П. Жильсон, никогда не патентовали свои процессы, больше полагаясь на секретность и свое умение получать превосходные кристаллы. Стоимость патента в области производства синтетических драгоценных камней зависит главным образом от того, насколько он может быть претворен в жизнь.

В патенте фирмы «Криэтив кристалз» сообщается, что для успешных экспериментов необходимо определить оптимальные концентрации хрома, который нужно добавлять к хризобериллу для получения лучшего цвета. Установлено, что необходимо добавлять не только хром, но и железо, причем отношение железа к хрому подбирается в соответствии с размером получаемого камня.

Обычный метод производства александрита, описанный в патенте, включает в себя медленное охлаждение раствора  $\text{BeO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в плавне  $\text{Li}_2\text{O} + \text{MoO}_3$  от  $1200^\circ\text{C}$  со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Окись бериллия и глинозем составляют около 4% массы расплава, а окись железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и окись хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) — около 1%. Фактически содержание железа варьирует от 0,7 до 2,8%, а хрома — от 0,001 до 0,5%. В качестве затравочных кристаллов используются природные или синтетические хризобериллы, которые помещают в платиновую рамку и опускают в расплав перед началом охлаждения. Используют 236 затравок, размещая их в два горизонтальных ряда по 118 штук. Рост продолжается от 7 до 9 недель, затем кристаллы разрезаются для отделения александрита от затравки. В патенте также упоминается о выращивании кристаллов методом вытягивания из расплава. Этим способом получены кристаллы весом до 400 карат, длиной до 7,5 см и размером в поперечнике около 2 см, однако кристаллы, выращенные из раствора в расплаве, — наиболее привлекательные синтетические александриты.

Д. Паттерсон, президент фирмы «Криэтив кристалз», пытался выявить различия между дешевыми синтетическими камнями, которые производятся плавлением в пламени, и камнями, выращенными из раствора в расплаве, назвав последние «сотворенными» (created) — название, которое сообщество ювелиров хотело бы исключить! Кроме цвета — свойства, которое делает раствор-расплавные кристаллы более близкими к природным камням, характерным для них является и наличие включений растворителя. Камни, получаемые фирмой «Криэтив кристалз», содержат сноповидные скопления пузырьков растворителя и некоторое количество включений плавня и треугольных частичек металла.

Цены на александриты, полученные из раствора в расплаве, такие, что этот камень обычно вставляется в дорогие оправы и наиболее эффектен в окружении алмазов. Если александрит останется модным камнем, мы вскоре можем достичь ситуации, когда производство искусственных камней превысит добычу природных.

## КОРАЛЛ

Коралл уникален среди синтетических драгоценных камней тем, что его природный аналог животного происхождения. Он начинает жизнь как каркас для кораллового полипа, небольшого животного (примерно 1,5 мм в диаметре), который населяет теплые моря и живет колониями. Полип поглощает из морской воды растворенное в ней минеральное вещество и формирует скелетную ткань. Когда коралловый полип погибает, скелет остается на месте приросшим к верхней части скелета ранее погибшего полипа. Таким образом за сотни лет формируются очень большие коралловые рифы. Кораллы часто образуют ветвистые формы.



Рис. 7.2. Микрофотография коралла, на которой виден скелет полипа.

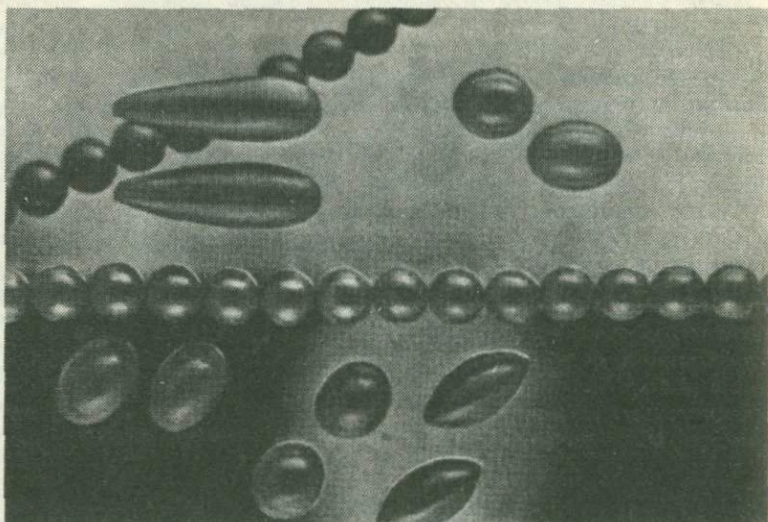


Рис. 7.3. Обработанные кораллы, полученные Жильсоном.

Коралл в основном состоит из карбоната кальция (кальцита) с небольшим количеством карбоната магния и очень незначительными примесями других компонентов, главным образом окиси железа. Вероятно, окись железа обуславливает цвет наиболее ценных темно-красных и светлых розово-красных «благородных кораллов».

Во времена расцвета Древнего Рима коралл ценился более высоко, чем жемчуг, а Италия до сих пор остается центром добычи кораллов и их обработки. Коралл—довольно мягкий материал, имеющий твердость 4. Обычно из него делают бисер и ожерелья. Вследствие мягкости и довольно пористой структуры коралл не полируется и обычно имеет довольно тусклую внешнюю поверхность. За кораллами в Средиземном море ныряют так давно, что относительно доступные источники истощены, и водолазы подолгу ищут их на глубине, что сопряжено с опасностью при использовании простейших дыхательных аппаратов для подводного плавания. Собрать урожай кораллов становится все труднее, цены на них имеют тенденцию к росту, но все же, когда Пьер Жильсон в 1976 г. объявил о производстве синтетического коралла, это был сюрприз. Вероятно, это самый последний природный драгоценный камень, который был получен искусственным путем. Говорят, что при изготовлении коралла в лаборатории был использован природный кальцит одного из месторождений Франции. В принципе возможно прессование растертых составляющих коралла, допустим, в форме бусинок и последующее нагревание уплотненного материала—так называемый отжиг, который основан на диффузии ионов. Такого рода процесс применялся для изготовления заменителей лазурита, и возможно, что такой метод использовал для получения искусственного коралла Жильсон.



Рис. 7.4. Микроструктура коралла Жильсона (вверху) и природного (внизу) при одинаковом увеличении.

Необработанные кораллы различных оттенков красного и розового цвета, а также желтый и белый продаются по цене 135 долларов за килограмм. Обработанные круглые, овальные и грушевидные коралловые кабошоны имеют вес от 0,75 до 32 карат, и цена за изделие может составлять от 42 центов до 6,05 доллара. Еще не ясно, могут ли считаться кораллы Жильсона действительно синтетическими, посколь-

ку кроме невозможности воспроизвести структуру полипа в лаборатории есть некоторые сомнения в том, является ли окрашивающее вещество в синтетическом материале тем же самым, что и в природных камнях. Детальное изучение показывает, что и состав синтетических кораллов отличается от природных, так как последние всегда содержат небольшое количество органического вещества. Не упоминается и о карбонате магния, хотя ввести его в состав искусственного коралла не представляет труда. Эти небольшие различия в составе, которые могут привести к изменению свойств, можно использовать, чтобы отличать природные кораллы от синтетических.

Кораллы Жильсона стоят примерно в три раза дешевле природного материала сопоставимого качества. Независимо от того, отличается ли синтетический материал по составу от продуктов жизнедеятельности коралловых полипов, гранильщики приветствовали появление этого привлекательного дополнительного материала. На решение Жильсона производить синтетические кораллы повлияли Жак Ив Кусто и экипаж его исследовательского судна «Калипсо», которые стараются убедить людей воздерживаться от нанесения ущерба Природе.

## ЛАЗУРИТ<sup>1</sup>

Лазурит — красивый непрозрачный камень, в больших количествах встречающийся только в Афганистане. Его привлекательность обусловлена исключительно цветом, причем самый прекрасный цвет — темно-синий. Название минерала происходит от арабского «аллазвард» (небо), в общем употребляемого для обозначения всего синего. Лазурит часто содержит незначительное количество пирита («золото дурака») — золотистые блески на синем фоне. Лазурит необычен (хотя и не уникален) среди драгоценных камней в том смысле, что он представляет собой поликристаллический зернистый материал, и особенно потому, что он состоит из смеси различных минералов, главным из которых является гаюин — сложный минерал с формулой  $(\text{Na}, \text{Ca})_{4-8}(\text{S}_3, \text{SO}_2)_{1-2}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$ , названный в честь знаменитого французского минералога Р. Гаюи. Минералы, ассоциирующиеся с гаюином, также сложные алюмосиликаты: нозеан  $\text{Na}_8(\text{SO}_4)(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$  и содалит  $\text{Na}_8\text{Cl}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$ .

Рудники провинции Бадахшан в Афганистане разрабатываются свыше 6000 лет, и из них извлекался камень, который можно видеть в различных исторических местах повсюду на Среднем Востоке. До начала XIX столетия растертый минерал использовался в качестве пигмента — ультрамарина. Синяя окраска лазурита связана с присутствием серы, в частности с электронами, которые способствуют спариванию атомов серы [8].

Лазурит имеет твердость только 5,5 и используется ювелирами для изготовления кабошонов или плоских полированных табличек. Он имитируется другими встречающимися в природе минералами, особенно такими, как «германский ляпис» или «швейцарский ляпис», которые в действительности являются разновидностями яшм, окрашенных в

<sup>1</sup> Автор использует менее употребительное название «ляпис-лазурь». — Прим. перев.

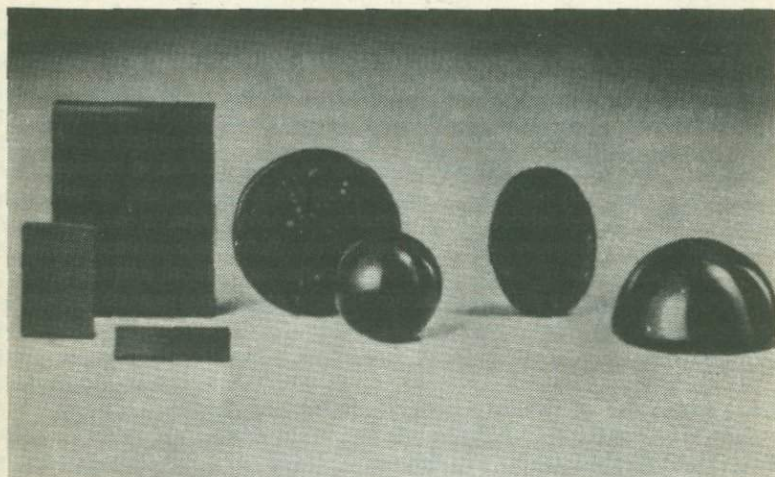


Рис. 7.5. Лазурит, полученный Жильсоном.

синий цвет, и не имеют золотистых блесток пирита. С 1954 г. фирмой «Дегусса» в Гамбурге производится синтетический материал, имитирующий лазурит, но он представляет собой поликристаллическую шпинель с добавками кобальта для придания камню синего цвета. Эффект присутствия пирита может быть достигнут введением блесток бронзы или даже золота. Совсем недавно появились другие имитации лазурита, и в конце 1974 г. в статье Р. Кроунингшилда [9] указывались четыре разных вида. Наиболее интересным кажется синтетический лазурит, который производит П. Жильсон. Указывалось [10], что он не содержит никакого склеивающего вещества. Этот синтетический лазурит более пористый, чем природный материал, но имеет великолепный цвет и может включать рассеянные блестки пирита. Однако сомнительно, что его можно считать действительно синтетическим аналогом лазурита, поскольку плотность и состав не идентичны природному веществу. Андерсен [11], детально исследовавший лазурит Жильсона, обнаружил некоторые небольшие отличия от природного камня, заключающиеся в том, что включения имеют меньшую твердость, чем пирит, и не обладают характерным для него кубическим обликом кристаллов. Кроме того, наблюдаются включения белого цвета, нетипичные для природного лазурита, а рентгеновский анализ показывает следы кварца и кальцита. Указывалось, что для производства этого материала требуются три месяца, т. е. процесс столь же медленный, как и при выращивании изумруда, и для получения поликристаллических драгоценных камней такая продолжительность синтеза кажется излишней. Необработанный материал продается по цене от 90 до 250 долларов за килограмм, а шлифованные камни — по цене 8 долларов за карат.

## БИРЮЗА

Подобно лазуриту, бирюза как драгоценный камень была известна еще в древности благодаря своему великолепному цвету. Камень широко использовался в Месопотамии и Египте, а во Францию был завезен из Турции. Бирюза — поликристаллический непрозрачный минерал, представляющий собой с химической точки зрения гидратированный фосфат меди и алюминия с формулой  $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , в котором часть алюминия замещена железом. Цвет обусловлен главным образом медью, хотя он чувствителен и к присутствию железа, которое придает доминирующему небесно-голубому цвету легкий зеленоватый оттенок.

Несмотря на то что бирюза представляет собой агрегат множества очень мелких кристаллов, она обладает незначительной пористостью и поглощает влагу при погружении в жидкость. Твердость ее чуть меньше 6, она обычно не гранится и вправляется в украшения в виде округлых камней правильной или неправильной формы. Из наиболее качественного материала изготавливают бусинки или кабошоны. Главные месторождения природной бирюзы находятся в Иране и на западе США, где широко используются в украшениях индейцами племени Навахо и других племен.

Бирюза, как упоминалось в гл. 1, — одни из первых драгоценных камней, который пытались имитировать. И в настоящее время производятся различные имитации с использованием стекла, пластмассы и даже растертой природной бирюзы, спрессованной и скрепленной с помощью какого-либо клея. Настоящая искусственная разновидность не была известна вплоть до 1972 г., когда П. Жильсон начал производить свою синтетическую бирюзу. Природная бирюза не относится к числу редко встречающихся камней, хотя минерал высокого качества редок. В отличие от александрита бирюза не может продаваться по очень высоким ценам, так что главный побудительный мотив для ее синтеза не преследует коммерческих целей. Лично я думаю, что Жильсон производит бирюзу с тем, чтобы продемонстрировать свое уникальное умение производить широкий ассортимент очень различных синтетических камней — бирюзу, коралл и лазурит в дополнение к изумруду, рубину и опалу.

Первая синтетическая бирюза, детально изученная Робертом Уэбстером [12], по цвету похожа на американскую, а не на более ценную — иранскую. Микроскопические исследования обнаружили зернистую структуру, которая легко отличается от структуры природного минерала и образована синими частичками на беловатом фоне. Однако указывалось, что материал Жильсона имеет очень приятный вид и пригоден для высококлассной полировки. Со времени этой работы в США и Великобритании появился ряд других сообщений об изучении бирюзы Жильсона.

Для лабораторий по проверке драгоценных камней, пытающихся выработать критерий, чтобы отличать природные камни от синтетических, исследование непрозрачных драгоценных камней представляет более трудную задачу, чем прозрачных. При изучении лазурита эта трудность усугубляется, поскольку такие свойства природного минерала, как плотность, могут изменяться в довольно широких пределах.

Различия между природными и синтетическими камнями будут более детально обсуждены в последней главе.

Уэбстер упоминает о более ранних попытках синтеза бирюзы М. Хоффманом [13]. В 1927 г. Хоффман нагревал тонко растертый сульфат алюминия с фосфатом натрия и, очевидно, добился некоторого успеха. Возможно, эти же исходные материалы использовал и Жильсон. В работе К. Нассау [14] отмечается, что бирюзу Жильсона следует считать действительно синтетической, даже если изучение ее под микроскопом обнаруживает пятнистую структуру, которая не характерна для природных образцов. Составы бирюзы Жильсона и природной по данным изучения на микрозонде сходны, а рентгеновским анализом установлена идентичность их структур. Показатель преломления природной бирюзы изменяется от 1,61 до 1,65. Удельный вес искусственной бирюзы колеблется от 2,68 до 2,75, что хорошо укладывается в интервал от 2,6 до 2,9, характерный для природной разновидности.

Необработанная искусственная бирюза Жильсона умеренно-синего («Клеопатра») и интенсивно-синего («Фарах») цветов продается в зависимости от качества по цене от 135 до 750 долларов за килограмм. Полированные бусинки оцениваются из расчета около 8 долларов за карат, что составляет примерно пятую часть цены высококачественной природной бирюзы. Жильсон утверждает, что открыл способ образования бирюзы в природе и что его материал — действительно синтетический аналог этого минерала, хотя он намного чище природных камней.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Troup G. J., *Australian Gemmologist*, **10** (1969), No.5, p. 9.
2. Hassan F., *El-Rakhary*, *American Mineralogist*, **59** (1974), 159.
3. Farrell E. F., Fang J. H., *J. American Ceramic Society*, **47** (1964), 274.
4. Bonner W. A., van Uitert L. G., *US Pat.* 3,370,963 (1968).
5. О возможности выращивания кристаллов александрита вытягиванием из расплава без технических деталей упомянуто в [7].
6. Liddicoat R. T., *Gems and Gemology*, **14** (1972/1973), 102.
7. Cline C. F., Patterson D. A., *US Pat.* 3,912,521 (Oct. 14, 1975).
8. Nassau K., *Gems and Gemology*, **15** (1975), 2.
9. Crowningshield R., *Gems and Gemology*, **14** (1974), 327.
10. Farn A. E., *J. Gemmology*, **15** (1976), 127.
11. Andersen H., *Lapidary Journal*, **30** (1976), 412.
12. Webster R., *J. Gemmology*, **13** (1973), 157; *Lapidary Journal*, **29** (1975), 1412 and 1428.
13. Hoffman M. K., *Fortschritte der Mineralogie*, **12**, No. 45 (1927).
14. Nassau K., *Lapidary Journal*, **31** (1977), 18.

## Синтетические камни будущего

Какие же новые синтетические драгоценные камни предстоит нам увидеть в последующие несколько лет? Появление всех искусственных камней, описанных в этой книге, связано с одной из двух причин. Синтез одних камней представлял собой результат мастерства экспериментаторов, стремившихся создать минералы, подобные природным, которые были бы столь же привлекательны и так же высоко ценились. Желание создать такие материалы становилось тем сильнее, чем более редкими и дорогими были природные камни. Другие, совсем новые искусственные камни появлялись в результате научных исследований, направленных на создание материалов специального назначения, часто для техники связи. Новые синтетические камни, вероятно, будут появляться тем или другим путем.

Вопрос о том, какие искусственные камни наиболее вероятно будут синтезированы в дальнейшем, обсуждался в статьях Т. Х. Маринера из «Юнион карбайд корпорэйшн» и Майкла О'Донохью из Британского музея. Маринер [1] в своей работе «Гадание о будущем синтетических драгоценных камней» (название, которое наверняка шокирует наиболее консервативных ювелиров) рассматривает те природные драгоценные камни, которые еще не были синтезированы. Он не уделяет внимания драгоценным материалам органического происхождения, таким, как жемчуг и слоновая кость, и отвергает дешевые минералы, которые считаются полудрагоценными камнями, например гематит, иногда используемый для изготовления ограненных камней. Однако он исключает из рассмотрения и лазурит из-за его сложной структуры, что, вероятно, оправданно, так как материал Жильсона может и не быть подлинно синтетическим, как об этом говорилось в предыдущей главе. Халцедон, разновидность аморфного кремнезема, включающая оникс и агат, едва ли будет синтезирован из-за дешевизны природных камней. В основном по этой же причине Маринер негативно относится и к перспективам синтеза сподумена, перидота, турмалина и полевого шпата, хотя это и менее оправданно.

Вероятно, опасно делать заключение, что человек никогда не создаст в лаборатории истинно синтетический жемчуг. Жемчуг состоит главным образом из карбоната кальция, но не в виде хорошо знакомого кальцита, а в виде арагонита, имеющего другую кристаллическую структуру и образующего тончайшие пластиночки, скрепленные между собой органическим клеем, называемым конхиолином. Устрица формирует жемчуг в результате обволакивания слоями карбоната кальция каких-либо инородных предметов (песчинок и т. п.), попадающих в ее раковину. Сможет ли человек найти способ

выращивания искусственных жемчужин, обладающих таким же блеском, как лучший естественный жемчуг,—вопрос, который в настоящее время представляется спорным, но достижения в синтезе опала предостерегают от преждевременных отрицательных прогнозов.

О'Донохью [2] сконцентрировал основное внимание на втором источнике появления драгоценных камней и отметил ряд минералов, которые изучаются учеными и могут использоваться как новые драгоценные материалы. Среди прочих он упоминает висмут-германиевые окислы ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ), которые образуют тяжелые кристаллы от ярко-желтого до оранжевого цветов с показателем преломления 2,55 и твердостью 4,5. Он также отмечает танталат лития, который уже имеется в распоряжении гранильщиков, как об этом говорилось в гл. 5. Редкоземельные силикаты группы апатита. в частности один из них, имеющий состав  $\text{NaLa}_8\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$ , имеют широкий спектр цветов. Поскольку лантан и другие 13 членов группы редкоземельных элементов придают кристаллам свой характерный цвет, минералы группы апатита представляют значительный интерес для геммологов. Другой пример подобного необычного редкоземельного соединения — ярко-зеленые кристаллы, имеющие химическую формулу  $\text{Be}_2\text{CuPr}_2\text{SiO}_{10}$  (Pr — редкоземельный элемент празеодим).

В работе О'Донохью также упоминаются некоторые недавно синтезированные (особенно гидротермальным методом) минералы, встречающиеся в природе. Сподумен, силикат лития и алюминия ( $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ ), имеет две разновидности, употребляемые как драгоценные камни: сиренево-розовая (кунцит) и изумрудно-зеленая (гидденит). Советский специалист В. А. Кузнецов сообщал, что он синтезировал зеленую разновидность, подобную гиддениту. Был синтезирован также один из компонентов лазурита содалит ( $\text{Na}_8\text{Cl}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ ), образующий темно-синие кристаллы. Юн Ито из Чикагского университета, который выращивает кристаллы  $\text{Be}_2\text{CuPr}_2\text{SiO}_{10}$ , получил ярко-зеленые кристаллы никелевого оливина, твердый раствор силикатов никеля и магния с формулой  $(\text{Ni},\text{Mg})_2\text{SiO}_4$ . Е. Костинер [3] из университета штата Коннектикут также сообщил о синтезе мелких кристаллов азурита и малахита — гидратированных карбонатов меди, окрашенных соответственно в синий и зеленый цвета, которые встречаются в природе порознь или вместе, образуя красивые полосчатые камни. По текстуре они довольно похожи на агат, но обладают более сочным цветом. Монокристаллы этих минералов чрезвычайно редки в природе. Наконец, сообщалось о синтезе ярко-зеленой разновидности фенакита, силиката бериллия ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ), с добавками ванадия. Она имеет твердость 7,5 и изготавливалась в виде крупных кристаллов в лаборатории «Белл». Все эти камни едва ли поступят в продажу, за исключением, быть может, небольших количеств для коллекционеров.

## ПРИРОДНЫЕ КАМНИ

Если более детально рассмотреть вопрос о будущем искусственных драгоценных камней, станет очевидным, что в дальнейшем будут синтезироваться те из них, которые пользуются наиболее широким спросом, с целью дополнить или заменить иссякающие запасы естественных минералов. Наиболее популярными, вероятно, останутся

## Календарь камней

Месяц	Цвет	Природный драгоценный камень	Искусственный драгоценный камень
Январь	Темно-красный	Гранат	Красный корунд
Февраль	Фиолетовый	Аметист	Фиолетовый корунд (или синтетический аметист)
Март	Голубой	Аквамарин	Голубая шпинель
Апрель	Бесцветный	Алмаз	Бесцветная шпинель (или ИАГ и т. п.)
Май	Ярко-зеленый	Изумруд	Синтетический изумруд или зеленая шпинель
Июнь	Кремовый или зеленый/красный	Жемчуг Александрит	— Корунд с добавками (или синтетический александрит)
Июль	Красный	Рубин	Синтетический рубин
Август	Бледно-зеленый	Перидот	Бледно-зеленая шпинель
Сентябрь	Густо-синий	Сапфир	Синтетический сапфир
Октябрь	Пестрый или розовый	Опал Турмалин	Синтетический опал Розовый корунд
Ноябрь	Желтый	Топаз	Золотисто-желтый корунд (или кварц)
Декабрь	Лазурный	Бирюза Циркон	Синтетическая бирюза Лазурная шпинель

камни, внесенные в Календарь камней (список камней, связанных со временем рождения). Этот список может меняться время от времени. Ниже он приведен в том виде, в каком рекомендован Советом ювелирной промышленности США.

В Англии Календарь камней практически тот же, но в него не включены александрит, соответствующий июню, и циркон — камень декабря. В этом списке синтетические минералы не упоминаются, но включены и более дешевые природные камни, с тем чтобы удовлетворить запросы менее богатого покупателя: гелиотроп вместо аквамарина, горный хрусталь вместо алмаза, хризопраз вместо изумруда, лунный камень вместо жемчуга, сердолик вместо рубина, сардоникс вместо перидота, лазурит вместо сапфира.

Из списка наиболее популярных драгоценных камней в настоящее время не синтезируются гранаты, аквамарин, алмаз, жемчуг, перидот, турмалин, топаз и циркон. Синтетический алмаз включен в этот перечень в связи с высокой стоимостью производства, а жемчуг — потому что еще не известны пути искусственного получения блестящего поверхностного слоя. Конечно, жемчуг выращивается при помещении в раковину устрицы затравки, но такая жемчужина все же синтезируется устрицей, а не человеком. В связи с этим остается короткий список из шести минералов: аквамарин, гранат, перидот, топаз, турмалин и циркон.

*Аквамарин* — минерал группы берилла и представляет собой его привлекательную зеленовато-голубую разновидность. Такой цвет обусловлен присутствием в берилле незначительных количеств железа. В отличие от изумруда он нередко встречается в природе в виде очень

крупных монокристаллов, не содержащих включений. Вероятно, аквамарин можно выращивать (и выращивают [4]) из раствора в расплаве или гидротермальным методом, т. е. используя те же процессы, что и при получении изумруда, однако каких-либо сообщений о значительных объемах производства не появлялось. По-видимому, это связано с тем, что, несмотря на высокие цены на кристаллы аквамарина высшего качества, малые скорости роста и довольно высокая стоимость производства делают синтез аквамарина с коммерческой точки зрения весьма невыгодным предприятием. Тем не менее рост цен на природные камни может способствовать появлению синтетического аквамарина на ювелирном рынке в широких масштабах. Другая причина отсутствия синтетического аквамарина заключается в том, что искусственная голубая шпинель очень привлекательна и, вероятно, удовлетворяет требованиям покупателей, которые хотят иметь красивые камни аквамаринового цвета.

*Гранаты* могут быть синтезированы гидротермальным методом, и есть уже как патенты [5], так и статьи в минералогической литературе [6], описывающие получение гранатов в условиях высоких давлений. Одно время гранаты были очень модны, и цены на них были сопоставимы с ценами на более дорогие камни. В начале этого столетия они ценились выше, чем, например, опал или александрит. В настоящее время обычные природные коричнево-красные гранаты относительно недороги, хотя возможно, что в продажу могут поступить более привлекательные синтетические камни, полученные путем введения соответствующих добавок в ИАГ и ГГГ. Говорят, что добавление марганца в состав ГГГ приводит к образованию красных кристаллов, однако еще не ясно, какие добавки смогут воспроизвести характерный для природных гранатов темно-красный цвет. В обзоре Курта Нассау о синтетических гранатах [7] указывалось, что при выращивании ИАГ из раствора в расплаве получены кристаллы, очень разнообразные по расцветке, но не традиционно «гранатового», красного цвета.

Милан Кокта из «Юнион карбайд» вырастил из раствора в расплаве зеленую разновидность граната — уваровит. Стюарт Самюэлсон из «Делтроник кристалз» также говорил мне, что планирует в ближайшем будущем продавать истинно синтетический гранат, выращенный из раствора в расплаве, а не гидротермальным методом. Поскольку эта информация исходит от очень опытного и искусного специалиста по выращиванию кристаллов, гранат должен занять место в верхней части нашего списка синтетических камней, и похоже, что он очень скоро появится в продаже. Следует заметить, что Самюэлсон собирается воспроизводить зеленую разновидность граната, которая встречается реже и потому ценится выше, чем красный гранат.

*Перидот* — минерал группы оливина — представляет собой железомagneзиевый силикат с химической формулой  $(Mg, Fe)_2SiO_4$ , которому железо и незначительная примесь никеля придают зеленый цвет. Искусственные кристаллы перидота получены не были, но очень сходный материал, никелевый оливин, удалось синтезировать в гидротермальных условиях [2]. Скорости роста его, по-видимому, более высокие, чем при получении аквамарина, поэтому перидот — один из наиболее перспективных кандидатов для синтеза в конце 70-х годов,

несмотря на то, что природные кристаллы в настоящее время сравнительно недороги.

**Топаз**— один из хорошо известных драгоценных камней, наиболее популярная разновидность которого имеет золотисто-желтый цвет. Однако в природе встречаются разновидности и других цветов: светлый и коричневато-желтый, голубой, светло-зеленый и даже ярко-розовый топазы. С химической точки зрения топаз представляет собой фторсиликат алюминия, в котором некоторое количество фтора замещается гидроксил-ионом ( $\text{OH}^-$ ), поэтому его формула —  $\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_2\text{SiO}_4$ . Кристаллизуется топаз в ромбической сингонии. В Советском Союзе найдены самые крупные созданные природой кристаллы, но они не окрашены в наиболее ценный желтый цвет. Синтез кристаллов топаза возможен только в гидротермальных условиях, так как гидроксильная группа при нагревании плавня удаляется. Действительно, синтетический топаз был получен с использованием гидротермального метода [8], но до настоящего времени он производился только для научных исследований, а не для торговли. Ясно, что топаз может быть синтезирован и в коммерческих масштабах, но опять же вероятность начала такого производства будет зависеть от редкости, а следовательно, и цены природных камней. Как и у аквамарина, у топаза имеется заменитель в виде превосходного синтетического корунда и темно-желтой разновидности кварца, получаемой нагреванием аметиста. Такие разновидности ошибочно и незаконно называют «топаз» или «топазовый кварц».

**Турмалин**— очень сложный по составу минерал, общая формула которого  $\text{NaM}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_4$ , где в позиции М могут быть магний, железо или литий и алюминий. Кроме того, могут присутствовать и другие элементы, например хром, ванадий и фтор. Вследствие сложности и изменчивости состава турмалина ему свойственно удивительное разнообразие расцветок: черный, бесцветный, розовый, коричневый, зеленый, синий, желтый и их оттенки. Более чем для других драгоценных камней для турмалина характерно изменение цвета вдоль или поперек одного и того же кристалла, например от розового до зеленого, которое отражает изменение условий роста. Турмалин— довольно распространенный минерал, но это не относится к камням розового цвета, которые пользуются наибольшим спросом. Синтетические кристаллы турмалина могут быть выращены гидротермальным методом. Впервые выращивание турмалина на затравке из природных кристаллов осуществил в 1949 г. Ф. Смит [9]. В Советском Союзе в 1960 г. сообщалось об изменении цвета кристалла турмалина от розового до черного [10]. Очень обширное сообщение было опубликовано А. Тейлором и Б. Терреллом в 1967 г. [11]. При синтезе турмалина они частично заместили натрий на калий или кальций, а в позиции М были магний, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь или цинк. Такой широкий набор замещений делает возможным получение огромного числа расцветок, поэтому синтетический турмалин может поступить в продажу, если цена на природные минералы станет столь высокой, что затраты на синтез будут оправданы.

**Циркон** уже упоминался выше как один из заменителей алмаза. В Календарь камней помещена бледно-голубая разновидность, которую получают нагреванием красновато-коричневых кристаллов в восстано-

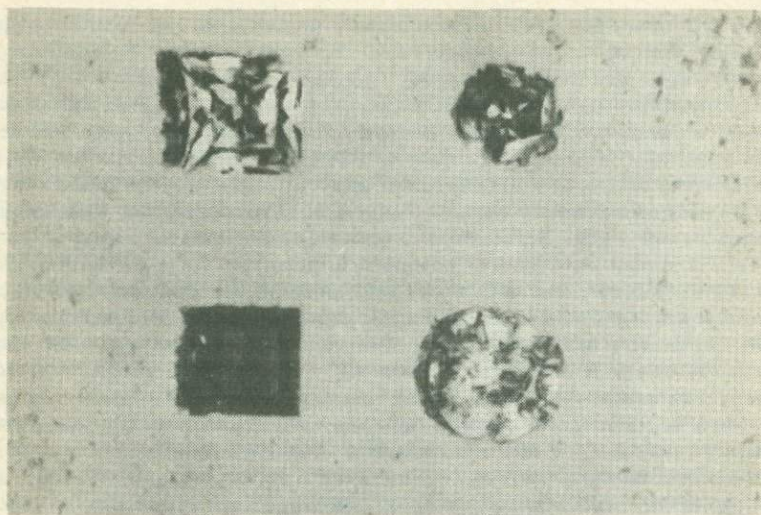


Рис. 8.1. Некоторые новые цвета синтетических камней: ИАГ с добавками неодима (сиреневый), самарий-галлиевый гранат (желтый), ниобат лития с добавками неодима (голубой), алюминат иттрия с добавками хрома (красный).

вительной атмосфере. Хотя высокие показатели преломления и дисперсия обуславливают замечательный вид циркона, тем не менее он никогда не относился к числу дорогих драгоценных камней, частично из-за высокого двупреломления и хрупкости, но в основном это связано со вкусами потребителей. Не совсем ясно, какой тип центров окраски или какие примеси обуславливают голубой цвет минерала, но известно, что кроме железа циркон содержит также гафний, барий и торий. Искусственный циркон был получен как из раствора в расплаве, так и гидротермальным методом, и нет сомнений в том, что голубые разновидности этого минерала могут быть синтезированы в результате довольно скромных научных усилий.

Подводя итог, можно сказать, что все шесть камней, которые относятся к классу силикатов, могут быть синтезированы из раствора в расплаве или гидротермальным методом. В любом случае вероятность производства этих минералов в коммерческих масштабах зависит от спроса и предложения, и искусственные минералы, вероятно, будут продаваться тогда, когда исчерпаются запасы природных камней. Ясно, что гранат начнет синтезироваться в недалеком будущем хотя бы потому, что по крайней мере один производитель уже проявил интерес к продаже этого камня. Что касается остальных пяти минералов, я лично хотел бы, чтобы был осуществлен синтез голубого циркона, поскольку он наиболее привлекательный камень. Однако похоже, что это произойдет только в том случае, если гидротермальный циркон будет производиться для нужд электронной промышленности.

Вполне вероятно, что кроме граната будут синтезированы и поступят в продажу в широких масштабах и другие камни, встреча-

ющиеся в природе, но не включенные в приведенный выше Календарь камней. Один из таких материалов — королевский жад. Термин «жад» используется для обозначения двух различных минералов — нефрита и жадеита. Оба этих минерала вязкие, с матовой поверхностью и, вероятно, наиболее известны по многочисленным филигранным резным изделиям, большей частью из нефрита, особенно выполненным китайцами. Выше всего ценится и используется в украшениях изумрудно-зеленая разновидность жадеита, известная под названием «королевский жад». Зеленый цвет минерала обусловлен присутствием хрома, который замещает алюминий в формуле жадеита  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ . Твердость жадеита равна 7, но из него обычно изготавливают прекрасно отполированные кабошоны. Королевский жад среди китайцев традиционно считается высокосортным драгоценным камнем и до сих пор очень ценится в китайских общинах, например в США, где он пользуется также большой общей популярностью. Поставки высокосортного королевского жада, в основном из Бирмы, весьма невелики, и наверняка будут предприниматься попытки синтезировать этот высококачественный материал. Еще в 1952 г. был выдан патент [12] на производство жада, однако список компонентов, указанных в нем и необходимых для получения королевской разновидности, настолько обширен (окись свинца, кремь, калиевый полевой шпат, каолин, окись цинка, нефелиновый сиенит и окись меди), что получающийся продукт можно назвать только имитацией, а не синтетическим камнем.

Главная трудность, с которой столкнутся потенциальные производители синтетического жада, заключается в создании необходимой структуры камня. У природного жадеита структура зернистая, в его составе преобладающему натровому алюмосиликату примешивается кальциево-магниевый силикат (диопсид)  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ . Многие минералы используются в качестве заменителей жада, например зеленая разновидность кварца, называемая авантюрином, производятся также имитации из стекла и пластика, но настоящий синтетический камень еще ждет своего часа. Хорошо известная имитация, сделанная д-ром С. Иимори из Токио, Япония, продается по 26 долларов за килограмм сырья. С. Иимори полагает, что синтезировать настоящий жад невозможно и не следует недооценивать сложность задачи. В то же время можно ожидать, что хорошие синтетические камни цвета настоящего королевского жада будут иметь постоянный спрос у туристов, посещающих колоритные магазинчики китайского квартала Сан-Франциско, и пополнят рынок торговли драгоценностями.

Другой драгоценный камень, который не включен в Календарь камней, но притягателен для производителей, — кошачий глаз. В самом общем смысле термин «кошачий глаз» используется для описания эффекта переливчатой игры цветов, которая проявляется в ряде камней. Это явление родственно астеризму, но в этом случае тонкие игольчатые кристаллы, расположенные в полупрозрачном материале, вытянуты в одном направлении. Если камень рассматривать под прямым углом к этому направлению, то кажется, что полоска света пересекает пучок игольчатых кристаллов. Этот эффект может проявляться и благодаря наличию волокон, или мелких частичек не игольчатых форм, если они образуют ряды вдоль одной из осей кристалла минерала-хозяина. Кошачий глаз всегда обрабатывают в

виде кабошонов, так как в этом случае достигается наибольший зрительный эффект—видна яркая полоса света, протягивающаяся поперек округлого камня, которая похожа на зрачок глаза кошки. Настоящий кошачий глаз, так же как александрит, представляет собой разновидность хризоберилла и содержит огромное число микроскопических каналов, которые расположены параллельно направлению наименьшего показателя преломления кристалла. Хризоберилловый кошачий глаз имеет коричневато-желтый цвет. Наиболее высококачественные природные кристаллы добываются в Бразилии, в штате Минас-Жерайс.

Хризоберилловый кошачий глаз стал редким минералом и довольно популярным, поэтому наиболее качественные камни продаются по цене несколько тысяч долларов за карат. Привлекательный заменитель этого камня—кетсайт—производится компанией «Белгард энд Франк» в Нью-Йорке, но он не является хризобериллом, а изготавливается из редкоземельных силикатов, спрессованных в виде массы узких, параллельных волокон, имеющих размер в диаметре примерно от 6 до 10 мкм. Они сплавляются с окрашенной матрицей и образуют прозрачную оболочку с более низким показателем преломления. Производство кетсайта—другой пример развития современной технологии, оказывающей влияние на торговлю драгоценностями. В данном случае имеется в виду разработка способа получения тонких параллельных оптических волокон, необходимых для промышленности связи. Один кубический сантиметр содержит волокна, общая длина которых превышает восемь километров! В продаже имеется кетсайт медово-желтого, синего и зеленого цветов. Цена на камни размером 5—14 мм в диаметре составляет от 5,25 до 29,95 доллара. Сходный эффект игры цветов характерен и для ряда недорогих природных камней, таких, как диопсид, фибролит, кварц и турмалин. Хорошо известен коричневый камень—тигровый глаз, который является разновидностью кварца. Во время написания книги в продаже еще не появился настоящий синтетический хризоберилловый кошачий глаз, но Дэвид Паттерсон из «Криэйтив кристалз» говорил мне, что его компания намеревается производить этот материал. Имея в виду успех этой компании в синтезе александрита, можно ожидать, что синтетический кошачий глаз будет материалом высокого качества, сопоставимым по виду с лучшими природными разновидностями, а его стоимость, вероятно, будет в десять раз меньше стоимости аналогичного природного камня.

## **НОВЫЕ КАМНИ, ПОЯВИВШИЕСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Кристаллы, выращенные для научных целей, как правило, не представляют интереса с геммологической точки зрения. Кристаллы кремния, например, являются основой электронной промышленности, но они черные и непрозрачные. Вообще взаимодействие между геммологией и исследованиями по росту кристаллов для научных целей весьма скромное. Если и есть исключения, как в случае с ИАГ, то только тогда, когда специалисты по выращиванию кристаллов производят прозрачные и, как правило, бесцветные кристаллы для

особых целей, в частности для оптических приборов, таких, как лазеры и электронно-оптические системы, или в качестве ферритовой подложки, на которую наносятся тонкие магнитные пленки. Применение синтетических кристаллов в оптике привело к получению ИАГ и ниобата лития, тогда как другая область применения способствовала появлению высококачественного ГГГ.

Из числа материалов, применяющихся в оптике, в обзоре О'Донохью упоминается один из наиболее перспективных для использования в качестве драгоценного камня, а именно танталат лития ( $\text{LiTaO}_3$ ). В 1972 г. «Кристал технолоджи инкорпорэйшн» продавала этот искусственный минерал для научных целей и утверждала, что впервые получила чистые, водяно-прозрачные его кристаллы высокого оптического качества. Этот материал продавался под торговым названием «танталит». Танталат лития имеет высокий показатель преломления (2,175), а его двупреломление — только 0,006, что составляет  $\frac{1}{20}$  величины этой характеристики у ниобата лития. О дисперсии танталата лития не сообщалось, но на основании данных Фрэнка Холдена из «Кристал технолоджи» ее величина вдвое выше, чем у алмаза. Кристаллы «танталита» выращивают методом вытягивания из расплава. Они относительно дороги, так как производятся в небольших количествах, но могут стать конкурентоспособными при более широкой продаже, хотя последнее маловероятно главным образом потому, что танталат лития обладает довольно низкой твердостью. Однако «танталит» используется в дублетах как замена титаната стронция. Небольшие количества «танталита» уже были проданы геммологам.

В обзоре О'Донохью упоминается также, что оливин и крайний член этой группы — форстерит ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) были выращены в виде чистых кристаллов путем плавления в пламени [13]. При синтезе применялась горелка с тремя наконечниками, а питающий порошок состоял из кремнезема и магни-аммониевого сульфата. Прекрасные кристаллы оливина получил Ларри Ротрок из «Юнион карбайд», применивший метод вытягивания из расплава. В качестве добавок служили железо, галлий, литий, никель и ванадий, и примесь двух последних элементов позволила получить привлекательные соответственно зеленые и синие кристаллы.

Другие кандидаты для использования в качестве драгоценных камней из числа оптических материалов — «банана» ( $\text{Ba}_2\text{NaNb}_3\text{O}_{15}$ ) (упоминался в гл. 5) с показателем преломления 2,31 и ниобат калия ( $\text{KNbO}_3$ ), который по показателю преломления близок к алмазу. Очень часто появляются и новые материалы. Например, на Первой Европейской конференции по выращиванию кристаллов в Цюрихе в сентябре 1976 г. большой интерес среди участников вызвал гадолиний-иттриевый фосфат ( $\text{Gd}_{0,15}\text{Y}_{0,85}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ). Ванадат иттрия ( $\text{YVO}_4$ ) — другой материал, привлекший внимание, также очень красив, будучи ограненным. Если при синтезе ванадата лития добавлять те или иные редкоземельные элементы, можно получать камни самых различных цветов. Ванадат лития обладает такой же кристаллической структурой, как и циркон, имеет показатели преломления 1,86 и 1,88, но твердость только 5,5, т. е. слишком низкую для того, чтобы его можно было использовать для изготовления колец.

Галлат магния ( $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ ), имеющий структуру шпинели, может

заменить ГГГ в качестве ферритовой подложки для нанесения тонкой магнитной пленки там, где для этих целей применяются гранаты. Шпинели обычно имеют более низкий показатель преломления, чем гранаты, но галлат магния может обладать лучшими оптическими свойствами по сравнению с более знакомой магний-алюминиевой шпинелью. В настоящее время внедрение каких-либо новых материалов представляется маловероятным, поскольку есть столь эффективный заменитель алмаза, как стабилизированная кубическая окись циркония.

Необычно окрашенные камни могут найти себе место по крайней мере в коллекциях. Группа гранатов — богатый источник новых материалов как светлых, так и сочных тонов в дополнение к содержащим добавки ИАГ и ГГГ. Во время недавнего посещения отделения «Юнион карбайд» в Сан-Диего я видел прекрасные красновато-оранжевые кристаллы лантан-индий-галлиевого граната ( $\text{La}_3\text{In}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ) с добавками церия, выращенные Миланом Коктой. Ларри Ротрок и Дэвид Брандл являются энтузиастами синтеза самарий-галлиевого граната ( $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) ярко-желтого цвета, у которого показатель преломления равен 1,9. Они также положительно отзываются о ниодим-галлиево-гранате ( $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ), который имеет сходный показатель преломления и сочный виноградный цвет, похожий на цвет благородного аметиста. Оба этих минерала выглядят очень привлекательно в оправе вместе с бесцветными камнями и могут стать популярными, если будут выращиваться для ювелирных целей.

Развитие научных исследований по получению новых материалов происходит столь быстро, что невозможно уверенно прогнозировать, какой материал появится следующим в качестве кандидата в заменители алмаза или модного окрашенного камня. В свете уже проделанных экспериментов можно уверенно предсказать, что и в будущем научная общественность продолжит снабжать ювелиров подходящими для их деятельности материалами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mariner T. H.*, *Gems and Gemology*, **14** (1973/1974), 241.
2. *O'Donoghue M. J.*, *J. Gemmology*, **15** (1976), 119.
3. *Kostiner E.*, *Journal of Crystal Growth*, **26** (1974), 155.
4. *Gems and Gemology*, **14** (1972-1973), 111.
5. *Wilson W. D.*, *Hall H. B.*, US Pat. 3,468,801 (Sept. 23, 1969).
6. *O'Donoghue M. J.*, *Synthetic Gem Materials*, *Worshipful Company of Goldsmiths*, 1976, p. 111—114.
7. *Nassau K.*, *Lapidary J.*, **25** (1971), 100.
8. *Rosenburg P. E.*, *American Mineralogist*, **57** (1972), 169.
9. *Smith F. G.*, *Economic Geology*, **44** (1949), 186.
10. *Emelyanova E. N.*, *Zigareva T. A.*, *Soviet Physics Crystallography*, **5** (1960), 910.
11. *Taylor A. M.*, *Terrell B. C.*, *J. Crystal Growth*, **1** (1971), 238.
12. *Kahn H. J.*, US Pat. 2,536,061 (Jan. 2, 1951).
13. *Shankland T. J.*, *American Ceramic Soc. Bulletin*, **46** (1967), 1160.
14. *Rothrock L. R.*, *Hassell J. B.*, *Landt H. L.*, Paper presented at American Physical Society Meeting, Los Angeles, December 1972.

## Оценка драгоценного камня

Для тех, кто не знаком с историей синтеза драгоценных камней, может оказаться неожиданным, что природные камни все еще ценятся так высоко. Не удивительно ли, что цена рубина высшего качества весом в 30 карат может достигнуть 250 000 фунтов стерлингов, тогда как внешне идентичный камень, полученный газопламенным методом, стоит всего 2 фунта? Причина столь огромной разницы — в одной из особенностей природных самоцветов, и только в ней, — в их редкости, о чем уже упоминалось в гл. 1. В лаборатории или на фабрике синтетические рубины можно получать до бесконечности, тогда как естественный камень сопоставимого размера и не имеющий посторонних включений очень редок. Можно провести аналогию, хотя и не очень точную, с разницей между стоимостью оригинального произведения искусства и его копии. В Лувре постоянно работают художники, делая копии с «Моны Лизы», но из всех миллионов вариантов картины, имеющих сейчас в мире, только одна написана Леонардо да Винчи.

В проведенной аналогии один крупный недостаток: синтетический рубин полностью идентичен природному материалу по содержанию главных компонентов. Отсюда очевидно, что рубин, созданный человеком, характеризуется такой же кристаллической структурой, такими же расстояниями между составляющими ее атомами и такими же главными свойствами — твердостью, показателем преломления, теплопроводностью и другими, — как и природный. Однако небольшие различия в свойствах имеются, и возникают они вследствие того, что условия, в которых растут кристаллы в природе, совсем не такие, как создаваемые в лаборатории. Эти различия свойств обычно хорошо заметны и позволяют разграничивать природные камни от синтетических подобно тому, как маргарин всегда можно отличить от сливочного масла. В основном природные кристаллы отличаются от синтетических большим разнообразием и более высокой концентрацией элементов-примесей. Кроме того, для них более вероятно нахождение включений раствора, из которого при высоких температурах в земной коре растут кристаллы. В синтетических камнях иногда проявляются характерные для них дефекты. Они возникают вследствие относительно высокой скорости роста кристаллов, как, например, изогнутые полосы и газовые пузырьки, характерные для кристаллов, выращенных методом плавления в пламени. Даже кристаллы рубина, выращенные из раствора в расплаве, можно отличить от натуральных камней, поскольку последним свойственна менее интенсивная флуоресценция при ультрафиолетовом облучении из-за присутствия примесей, которые подавляют свечение.

В других случаях это относится к изумрудам, различие в ценах на синтетические и естественные камни не так велико. Выращивать изумруды значительно сложнее, чем рубины, и поэтому экономически невыгодно продавать их по низким ценам, устанавливаемым для кристаллов, выращенных методом плавления в пламени. Обычно цена синтетического изумруда составляет  $\frac{1}{10}$  от цены эквивалентного природного камня, и это в основном отражает уровень, который рынок считает приемлемым. Другие «трудные» материалы, такие, как александрит и даже рубин, выращенный из раствора в расплаве, также могут достигать стоимости, составляющей существенную долю от стоимости природных камней.

Может показаться, что трудно кристаллизующиеся материалы менее подвержены сильным колебаниям рыночных цен по сравнению с теми материалами, которые специалисты считают более «легкими». Это может показаться парадоксальным, но на протяжении нынешнего века самые драматические изменения в ценах на драгоценные камни произошли с «трудным» алмазом и «невозможным» жемчугом. Ценность природного жемчуга резко упала, когда появились первые культивированные жемчужины, поскольку казалось, что он станет не таким уж редким. Однако специалисты разработали прибор — эндоскоп, который может обнаруживать затравку, искусственно введенную в раковину устрицы. Следовательно, с помощью этого прибора можно абсолютно надежно отличать культивированные жемчужины от жемчужин, образованных устрицами самостоятельно. После того как уверенность была восстановлена, ценность природного жемчуга вновь поднялась до своего прежнего уровня.

Аналогичный, хотя и более краткосрочный, спад цен произошел в 30-х годах, когда появилась шпинель, называемая «алмаз Джурадо», о чем упоминалось в гл. 2. Отличить шпинель от алмаза сравнительно просто, и лаборатории по проверке драгоценных камней, первоначально созданные с целью проверки жемчуга, вскоре смогли внушить уверенность ювелирам и, следовательно, покупателям, что кажущаяся угроза алмазу была иллюзорной.

С тех пор репутация таких проверочных лабораторий значительно повысилась и стоимость драгоценных камней в конечном итоге зависит от экспертизы, выполненной в лаборатории. Поэтому мы попытаемся рассмотреть методики, применяемые в этих лабораториях, и оценить их эффективность.

## ПРОВЕРКА ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ

Принципы проверки драгоценных камней рассматривались в ряде книг, из которых работы Андерсона [1] и Лиддикуота [2] наиболее известны из числа написанных на английском языке. Методики, используемые специалистами при обычной проверке драгоценных камней, сравнительно просты, но значительно подкрепляются опытом и накапливающимися данными о природных и искусственных камнях.

Перед геммологами стоит пять основных проблем:

1. Различать камни высокого и низкого качества из одного и того же природного материала. Обычно это самая простая задача.

2. Различать разные природные камни, например циркон и алмаз.
3. Идентифицировать редкие камни.
4. Выявлять подделки или имитации, например «дублеты», которые имитируют более дорогие камни.
5. Различать природные и искусственные разности одного и того же камня. Эта задача может оказаться наиболее трудной из тех, с которыми приходится сталкиваться определительским лабораториям, поскольку эти два типа камней могут только очень незначительно различаться по свойствам.

Идентификация конкретного камня основывается на измерении тех его оптических и физических свойств, которые являются уникальными для этого камня. В первом приближении эти свойства одинаковы независимо от того, искусственный это материал или он создан природой. В некоторых случаях даже небольшие различия между по крайней мере одним свойством природного и синтетического камня могут оказаться достаточно заметными, но обычно синтетический камень определяют прежде всего на основании изучения содержащихся в нем включений. Для этого может потребоваться микроскоп, хотя часто бывает достаточно обыкновенной лупы.

Геммолог ограничен в способах, которые он может использовать для измерения свойств конкретного камня. Самое строгое ограничение заключается в том, что он не должен повредить камень, хотя определения некоторых свойств, например твердости, можно проводить на обратной стороне камня, где это не будет заметно. Трудности возникают в том случае, если камень заключен в ювелирное изделие, например в кольцо. Взяв на себя ответственность за то, что камень будет извлечен из оправы без последствий, специалист обычно измеряет его твердость, плотность (удельный вес) и показатель преломления, оптическую характеристику и двупреломление. Дополнительные тесты могут включать изучение дефектов, особенно включений, наблюдение через специальные фильтры и оценку флуоресценции.

## СТАНДАРТНЫЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Определение твердости относится к одному из самых простых измерений, для которого требуется лишь набор инструментов, снабженных наконечниками из минерала известной твердости. Однако такая проверка повреждает камень, и при идентификации материала она должна применяться в последнюю очередь, так как небольшой царапины может быть достаточно, чтобы разрушить камень.

Плотность материала определяется как его масса на единицу объема, и поэтому камни разделяют на тяжелые и сравнительно легкие, подобные изумруду. Часто плотность выражается как отношение массы материала к массе равного объема воды (удельная масса). Использование удельной массы удобнее потому, что не зависит от того, в каких единицах проводятся измерения — метрических или неметрических британских. Для измерения плотности необходимы лишь весы, чтобы установить массу камня и массу равного объема воды. В этом измерении использован закон Архимеда, который гласит,

что когда предмет полностью погружен в воду, предполагаемая потеря его массы равна массе вытесняемой им воды. Эта потеря в массе при погружении в воду и используется для расчета удельной массы. Другой и более простой методикой измерения плотности камня является разбавление тяжелой жидкости, например жидкости Клеричи (раствор формата таллия и малоната таллия в воде, имеющий удельный вес 4,2—4,3) до такого уровня, когда камень находится во взвешенном состоянии. Затем довольно легко определяется удельная масса жидкости.

Показатель преломления измеряется с помощью рефрактометра, причем в продаже имеется несколько типов приборов, пригодных для измерений этой характеристики драгоценных камней. Величина показателя преломления считывается на шкале по границе между яркой и темной областями. Если материал двупреломляющий, то граница проступает не резко и между двумя областями появится участок промежуточной яркости.

Оптические свойства камня являются особенно важными, и часто проводятся дополнительные тесты с целью определить, является ли материал двупреломляющим, а также измерить значение двупреломления, которое равно разности между самым высоким и самым низким значениями показателя преломления. При измерении двупреломления используется поляроидная пластина, укрепленная на окуляре рефрактометра, которая дает возможность определить показатель преломления обыкновенного и необыкновенного лучей двупреломляющего материала. Она, кроме того, помогает измерять разность между самыми высокими и самыми низкими значениями показателя преломления при вращении кристалла. Оптический характер драгоценных камней можно исследовать также с помощью полярископа, состоящего просто из пары пересекающихся поляроидов. Плеохроизм, неодинаковое поглощение обыкновенного и необыкновенного лучей в двупреломляющем материале, можно измерить с помощью дихроскопа, в котором используется призма с большим двупреломлением, изготовленная из кальцита. Она и позволяет получать два поляризованных луча, различно окрашивающиеся при прохождении через материал, для которого характерен плеохроизм. Еще одна «опора» геммологов — фильтр «Челси», или изумрудный фильтр, который впервые был использован для определения изумрудов. Изумруд — необычный минерал среди камней зеленого цвета потому, что он поглощает часть волн в желто-зеленом диапазоне спектра видимого света и пропускает часть в темно-красном. Поскольку через фильтр проходит незначительное количество зеленого света, но он прозрачен для красного, рассматриваемые через него изумруды кажутся красными в отличие от большинства других зеленых камней, которые поглощают волны красного света. Этот фильтр используется и для некоторых других определительских исследований. Существуют также и другие фильтры, имеющие специальное назначение.

Значительно более детальное изучение поглощения света различной длины волны можно выполнить с помощью переносного спектроскопа. Впервые этот прибор, так же как и многие другие методики диагностики драгоценных камней, использовал Безил У. Андерсон, бывший сотрудник лаборатории по проверке драгоценных камней в

Хаттон-Гардене, Лондон. Поглощение света в определенных областях длины волны связано с теми примесями в камне, которые обуславливают его характерный цвет. Спектры поглощения хорошо известных драгоценных камней приводятся в специальных книгах по их проверке.

Флуоресценция—еще одно свойство, которое помогает специалистам при диагностике камней. Проверяемый камень облучают ультрафиолетовым светом, при этом некоторые материалы обладают свойством трансформировать невидимое излучение в видимый свет. Длины волн видимого излучения и, следовательно, цвет камня под ультрафиолетовыми лампами обычно бывают двух типов: короткие волны длиной 2537 Å и более длинные—3660 Å (1 ангстрем—одна стомиллионная доля сантиметра). В заключение следует перечислить наиболее важные приборы, используемые специалистами по исследованию драгоценных камней: весы для определения удельной массы, рефрактометр, полярископ, лупа и (или) микроскоп и спектроскоп. Дихроскоп, ультрафиолетовая лампа и фильтры также являются обычным оборудованием лабораторий по проверке драгоценных камней. Определение твердости камней следует использовать только как самое последнее средство.

## ДИАГНОСТИКА СИНТЕТИЧЕСКИХ КАМНЕЙ

В одной короткой главе нельзя описать весь набор методик, которые специалист может использовать для того, чтобы отличить синтетические камни от природных. Однако ниже очерчено общее направление, проиллюстрированное несколькими примерами. Для более детального ознакомления с процедурой проверки драгоценных камней читатель может воспользоваться одной из специальных работ по этому вопросу. Кроме того, во многих книгах о драгоценных камнях, указанных в приложении 5, приводятся описания методов диагностики, правда менее подробные.

В предыдущих главах приведены некоторые критерии, которыми следует пользоваться для того, чтобы отличить синтетические камни от природных. Например, отличить алмаз от природных или искусственных его заменителей сравнительно легко, поскольку рефрактометр покажет разницу в показателях преломления. Если же мы имеем дело с двупреломляющими кристаллами, такими, как циркон, простой осмотр под лупой обнаружит раздваивание тыльных граней. Однако на практике определение показателя преломления не является такой уж простой процедурой, поскольку на обычных рефрактометрах можно исследовать материалы, показатель преломления которых не больше чем 2, и это исключает возможность исследования как алмаза, так и его наиболее важных заменителей. Если камень сравнительно легкодоступен для изучения, то его показатель преломления можно измерить под микроскопом по методу «истинной и кажущейся глубины» [3]. Кроме того, на рынке появляются новые приборы, которыми можно измерить показатель преломления алмаза. Корпорация «Сирес» планирует выпуск прибора для диагностики алмаза, который определяет теплопроводность. Очень высокий коэффициент поглощения кубической окиси циркония в ультрафиолетовом диапазоне [3] также может быть использован для определения этого материала. Еще одно новое

устройство — люстерметр, которое измеряет отражение света от плоской поверхности камня, было предложено У. Ханнеманом в Кастровилле (Калифорния) [4]. Эти примеры иллюстрируют тенденцию к внедрению совершенно новых инструментов для диагностики драгоценных камней.

Как отмечалось ранее, самая трудная проблема, стоящая перед специалистами, заключается в необходимости различать природные и синтетические разности одного и того же камня, поскольку в этом случае их главные свойства одинаковы. Хотя и другие признаки могут оказаться важными, но успех определения искусственных камней связан в основном с изучением включений.

Драгоценные камни могут содержать твердые, жидкие или газовые включения, которые образуются в результате неидеальных условий роста. Выделяются два вида включений: включения растворителя или маточного раствора, из которого растет кристалл, и (это относится в основном к природным камням) включения мелких кристаллитов других минералов, которые образовались одновременно (или раньше) с камнем и были захвачены им. Включения могут быть очень специфичны и предоставлять реальную возможность не только для того, чтобы отличать природный камень от синтетического, но и для определения региона, откуда происходит натуральный камень. Авторитетом в данном вопросе является Эдуард Губелин из Люцерны, Швейцария, чья книга «Внутренний мир драгоценных камней» является справочником по использованию включений для идентификации камней.

Кристаллы естественного рубина могут содержать тонкие иголки рутила, а для очень высоко ценящихся рубинов из района Могок в Бирме характерен «шелк» — масса тонких пересекающихся каналов, которые рассеивают свет при прохождении его через кристалл. Легко определяются рубины, выращенные методом плавления в пламени, поскольку они характеризуются изогнутыми полосами и мелкими пузырьками газа, которые отмечал еще Вернейль. Пузырьки, содержащие газообразный водород из кислородно-водородного пламени, могут быть сферической формы или иметь небольшие хвосты, напоминающие головастиков.

Определение рубинов, выращенных из раствора-расплава, представляет собой более сложную проблему, так как такие кристаллы не имеют изогнутых полос и пузырьков газа, а включения в них больше похожи на включения в природных камнях. Рубины Чэтема, однако, диагностировать достаточно легко, поскольку они нарациваются на слегка окрашенную затравку природного корунда, и при погружении этих камней в иодистый метил можно наблюдать более светлую центральную часть кристалла. Кроме того, быстрый начальный рост затравки сопровождается высокой концентрацией захваченных включений растворителя, которые расходятся от центра к краям наподобие солнечной короны.

Помимо включений минеральных кристаллитов, которые иногда можно определить по форме и цвету, для природного рубина и выращенного из раствора в расплаве характерны некоторые типы включений маточного раствора. Например, в течение многих лет полагали, что рисунок «отпечатка пальца» является типичным для природных рубинов, хотя такие же узоры теперь установлены и в

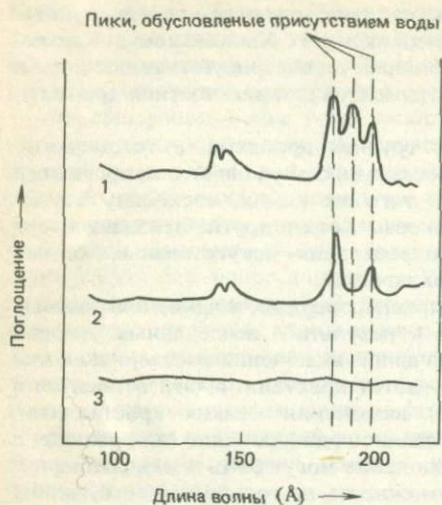


Рис. 9.1. Инфракрасные спектры поглощения изумруда с пиками группы  $\text{OH}^-$ , обусловленными присутствием воды в гидротермальных и природных камнях. 1—природный изумруд; 2—синтетический гидротермальный изумруд; 3—изумруд, выращенный из раствора в расплаве.

синтетических камнях. Определение по включениям не исключает ошибок, так как изготовитель может изменить технологию выращивания и, таким образом, полностью изменится тип включений.

Количество статей по диагностике изумруда велико, так что определение синтетического изумруда очень хорошо обосновано [5]. Показатель преломления раствор-расплавных изумрудов (1,56—1,57) несколько ниже, чем у природных камней (1,57—1,59). Двупреломление также несколько меньше, оно ниже 0,005, а не выше этого значения. Удельная масса составляет 2,65—2,67, тогда как у природных изумрудов она выше 2,68—2,77. Флуоресценция синтетических камней, включая полученные гидротермальным методом, обычно существенно сильнее, чем у природ-

ных, поскольку примеси, которых больше в естественных материалах, препятствуют свечению. Например, гидротермальный изумруд фирмы «Линде» при коротковолновом флуоресцентном облучении светится ярко-красным светом.

Некоторые изумруды Жильсона не светились под ультрафиолетовым облучением, что показывает, как изготовитель, желая создать камни со свойствами, максимально приближенными к природным, может вносить соответствующие изменения в технологию. Отсутствие флуоресценции у камней Жильсона, по-видимому, объясняется добавлением в шихту железа.

Так же как в случае рубинов, для разграничения природных и искусственных изумрудов важную роль играют включения. Природные камни часто содержат двух- и трехфазные включения (например, пар и жидкость или пар, жидкость и твердое), и для них обычны минеральные включения, такие, как кристаллиты слюды, актинолита или пирита. Для изумрудов, выращенных из раствора в расплаве, обычно характерны тонкие включения затвердевшего растворителя, возможно также одновременное присутствие пузырьков газа. В изумруде, полученном гидротермальным методом, могут встречаться кристаллиты фенакита.

Подводя итоги, следует отметить, что диагностика раствор-расплавного изумруда основана главным образом на его красном свечении (флуоресценции), низком удельном весе, низком показателе преломления и двупреломлении и «вуалевом» или «перьевом» рисунке

включений. Измерение инфракрасных спектров особенно важно при идентификации раствор-расплавных изумрудов, поскольку в этом случае отсутствуют полосы поглощения, обусловленные наличием гидроксильной группы, заимствованной из водного растворителя. Однако такие полосы отмечаются при изучении синтетического гидротермального изумруда. Необходимый для таких измерений инфракрасный спектрометр не всегда имеется в распоряжении ювелиров.

Этот пример показывает, как в последние годы лаборатории по проверке камней стали испытывать потребность во все более сложном оборудовании для того, чтобы встретить во всеоружии появление новых материалов и синтетических драгоценных камней, все больше по своим свойствам приближающихся к природным минералам благодаря возрастающему мастерству изготовителей. Непрозрачные полукристаллические материалы вызывают особые трудности у специалистов. Частично это обусловлено большим разнообразием свойств природных камней. Например, удельная масса природной бирюзы может колебаться от 2,3 до 2,8. В некоторой степени это связано с колебаниями состава, но в основном с наличием крохотных пор между зернами бирюзы, заполненных воздухом. Хотя удельная масса синтетического материала может изменяться, она всегда будет попадать в этот широкий диапазон. Аналогичные вариации характерны и для других свойств, поэтому в настоящее время отсутствует единый критерий, который можно было бы рассматривать как действительно надежный способ определять синтетическую бирюзу, производимую Жильсоном. До сих пор не публиковались и методики определения синтетического коралла.

На примере опала можно особенно четко показать ценность применения современных приборов при идентификации материалов с целью разрешения проблем геммологии. Сотрудничество специалистов по драгоценным камням и ученых наиболее сильно развито в Австралии. Например, С. Скала из Моунашеского университета выполнил обзор исследований примесей в драгоценных камнях с использованием электронного спин-резонанса и других методик [6].

Лаборатории по проверке камней откликаются на эти достижения, и в лаборатории Геммологического института США сейчас имеется, например, сканирующий электронный микроскоп с микрозондовым анализатором. Этот прибор может изучать камни при увеличении в 150 000 раз и способен определять химический состав материала или включений, если они выходят на поверхность [7]. Кроме того, автоматический регистрирующий спектрофотометр измеряет поглощение или отражение света камнем в зависимости от длины волны. Этот прибор можно использовать в сочетании с микроскопом для определения цветовых эффектов на небольших участках. Данные можно хранить в ЭВМ и таким образом создать банк легкодоступной информации. Такой подход крайне желателен, чтобы сообщество ювелиров было уверено в способности своих аналитических лабораторий обеспечивать точную идентификацию камней.

## ДРАГОЦЕННЫЕ КАМНИ КАК СПОСОБ ПОМЕЩЕНИЯ КАПИТАЛА

В последние годы в связи с ростом инфляции усиливается тенденция вкладывать деньги в приобретение драгоценных камней. Такие капиталовложения рассчитаны на длительное время, поскольку цена на камни неуклонно возрастает. Это приводит к тому, что при продаже торговцы устанавливают на них повышенные цены, обусловленные еще и необходимостью проведения экспертизы для того, чтобы гарантировать покупателю, которому приходится полагаться на оценку профессионала, подлинность и ценность камня.

Редкость камня, его прочность, чистота, цвет или игра, блеск и размер — вот те факторы, которые наиболее важны при этой оценке. Необходимо помнить и о законах предложения и спроса, а также учитывать моду; опалы, очень популярные в наше время, имели дурную славу в XVII в., потому что считались несчастливими, — славу, от которой они избавились сравнительно недавно. Кубическая окись циркония сейчас ценится за новизну, что, видимо, будет способствовать поддержанию ее высокой цены. Хотя затраты на производство КЦ ставят стоимость этого камня на более высокий уровень, чем стоимость ИАГ, цены, возможно, снизятся примерно до 15 долларов за карат ограненного камня, т. е. до половины современной цены. Аналогичная тенденция, вероятно, характерна для любых новшеств, как это было с часами со светодиодным индикатором, цена на которые уменьшилась в 10 раз в сравнении с первоначальной. Синтетические камни с хорошей репутацией, так же как природные камни, могут повышаться в цене, а редкие экземпляры могут стать и предметом коллекционирования.

Можно сделать вывод, что синтетические драгоценные камни могут «мирно сосуществовать» с природными, дополняя друг друга, а не соперничая. На примерах культивированного жемчуга, «алмазов Джурадо» и синтетических алмазов очевидно, что после того, как первоначальный ажиотаж вокруг таких искусственных материалов утихает, цена естественных камней возвращается к тому уровню, на котором она находилась до нововведений, придуманных людьми. Безусловно, такое положение, может быть, и не сохранится постоянно, но торговля камнями до сих пор была очень стабильна и, можно ожидать, таковой и останется даже при наличии предприимчивых и искусных изобретателей и создателей искусственных драгоценных камней.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson B. W.*, Gem Testing, 8th Edition, Butterworth, 1971.
2. *Liddicoat R. T.*, Handbook of Gem Identification, 6th Edition, Gemmological Institute of America, Los Angeles, 1972.
3. *Bosshart G.*, Lapidary Journal, 31 (1977), 1954.
4. *Hannemann W. W.*, Lapidary Journal, 31 (1977), 846.
5. *Flanigen E. M.*, *Breck D. W.*, *Mumbach N. R.*, *Taylor A. M.*, American Mineralogist, 52 (1974), 119.
6. *Scala C. M.*, Australian Gemmologist, 17 (1974), 119.
7. Anon, Lapidary Journal, 31 (1978), 2352.

Свойства наиболее распространенных драгоценных камней<sup>а</sup>

Камень	Формула	Сингония	Твердость	Удельная масса	Показатель преломления	Преломление
Александрит	$\text{BeAl}_2\text{O}_4$	Ромбическая	8,5	3,72	1,74—1,75	Двупреломляющий
Алмаз	C	Кубическая	10	3,52	2,42	Изотропный
Аквамарин	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	Гексагональная	7,5	2,70	1,57—1,58	Двупреломляющий
Бирюза	$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^б$	Аморфная <sup>в</sup>	6	2,75	1,60	Нет
Гранат (демантоид)	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Кубическая	6,5	3,84	1,88	Изотропный
Гранат (пироп)	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Кубическая	7,25	3,75	1,75	»
Жад (жадеит)	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	Моноклиная	7	3,34	1,65—1,66	Нет
Изумруд	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	Гексагональная	7,5	2,69	1,57—1,58	Двупреломляющий
Кварц	$\text{SiO}_2$	Тригональная	7	2,65	1,54—1,55	»
Кунцит	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	Моноклиная	6,5	3,18	1,66—1,67	»
Лазурит	Переменная	Кубическая	5,5	2,85	1,50	Нет
Опал	$3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (приблизительно)	Аморфный	6	2,10	1,45	»
Перидот	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	Ромбическая	7	3,33	1,65—1,69	Двупреломляющий
Рубин	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	9	3,99	1,76—1,77	»
Рутил	$\text{TiO}_2$	Тетрагональная	6	4,25	2,62—2,90	»
Сапфир	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	9	3,99	1,76—1,77	»
Титанат стронция	$\text{SrTiO}_3$	Кубическая	6	5,13	2,41	Изотропный
Топаз	$\text{Al}_2\text{SiF}_2\text{O}_4$	Ромбическая	8	3,53	1,63—1,64	Двупреломляющий
Турмалин	$\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_4^б$	Тригональная	8	3,10	1,62—1,65	»
Циркон	$\text{ZrSiO}_4$	Тетрагональная	7,5	4,1—4,8	1,81—1,98	»
Шпинель (природная)	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	Кубическая	8	3,60	1,72	Изотропный
Шпинель (синтетическая)	$\text{MgAl}_5\text{O}_8,5^б$	Кубическая	8	3,63	1,73	»

<sup>а</sup> См. также табл. 5.1 в гл. 5.

<sup>б</sup> В оригинале таблицы допущены опечатки. Формулы даны в том виде, в каком они приводятся в тексте книги.—Прим. перев.

<sup>в</sup> Триклиная.—Прим. перев.

## Краткий словарь специальных терминов

**Аморфный** — характеризующийся неравильным расположением атомов в структуре минерала, поэтому у него отсутствуют спайность и дупреломление.

**Астеризм** — свойство камней демонстрировать в отраженном свете фигуру звезды.

**Блеск** — свойство драгоценных камней отражать свет, зависящее от огранки и показателя преломления камня.

**Буля** — кристалл цилиндрической формы, выращенный методом плавления в пламени и другими способами.

**Включения** — примеси захваченных кристаллом частичек, видимых невооруженным глазом или под микроскопом.

**Габитус** — характерная форма природного или синтетического кристалла.

**Гидротермальный метод** — термин, используемый для обозначения процесса выращивания драгоценных камней при высоких температурах и давлениях из водных растворов.

**Головка** — верхняя часть ограненного кристалла.

**Грань** — плоская шлифованная поверхность ограненного драгоценного камня. Также используется для обозначения плоских поверхностей, характерных для природных и синтетических кристаллов.

**Давление** — 1 торр = давление 1 мм ртутного столба или  $1/760$  атмосферы.

**Двойное лучепреломление** — свойство минералов, заключающееся в том, что, проходя через кристалл, свет разделяется на два луча и соответственно имеет два показателя преломления.

**Дупреломление** — разница между величинами двух показателей преломления в дупреломляющих минералах.

**Дисперсия** — см. Игра цветов.

**Добавка** — введение контролируемого количества элементов-примесей.

**Дополнительный цвет** — цвет, образующийся при удалении света определенной длины волны из спектра белого

света. Например, дополнительными являются красный и желто-зеленый, поэтому красный цвет можно получить, удалив из спектра белого света желто-зеленый.

**Драгоценный камень** — камень, ценный за свою красоту.

**Дублет** — составной камень, в котором головка и павильон изготовлены из различных камней.

**Единицы длины** — 1 мкм (микрометр) — одна тысячная доля миллиметра; 1 Å (ангстрем) =  $10^{-8}$  см — одна стомиллионная доля сантиметра.

**Зародышеобразование** — первоначальное зарождение мелких кристаллов в определенной среде, где происходит рост кристаллов.

**Затравка** — небольшой кристалл, при разрастании которого образуются крупные кристаллы.

**Игра цветов** — популярный термин для обозначения разложения белого света на его спектр (радугу).

**Имитация** — камни, сходные с природными по внешнему виду, но отличающиеся по химическому составу, структуре и т. д.

**Кабошон** — вид обработки (шлифовки) камня, когда ему придают округлую (без граней) форму.

**Карат** — единица веса, составляющая  $1/5$  грамма. Используется также в качестве меры содержания золота в сплавах. Чистое золото — 24 карата.

**Кристалл (монокристалл)** — твердое тело, в котором атомы расположены закономерно, образуя элементарную ячейку, повторяющуюся в пространстве в трех направлениях.

**Метастабильный** — материал, сохраняющий свою устойчивость неопределенное время, хотя он не является стабильной фазой в данных условиях, например стекло при комнатной температуре.

**Относительная плотность** — отношение массы тела к массе воды равного объема. Численно равна удельной массе.

**Павильон** — нижняя часть ограненного драгоценного камня.

**Пламень (флюс)** — высокотемпературный растворитель, используемый при выращивании кристаллов из раствора в расплаве.

**Плавление в пламени** — метод выращивания кристаллов, при котором тонкий порошок плавится, проходя сквозь пламя.

**Плотность** — отношение массы тела к его объему.

**Показатель преломления** — мера способности материала преломлять свет. Определяется как отношение скоростей света в вакууме и в материале.

**Поликристаллический** — состоящий из большого числа кристаллов.

**Поясок** — наиболее широкая часть ограненного драгоценного камня, где головка соединяется с павильоном.

**Рекристаллизация** — тепловая обработка поликристаллических веществ для получения более крупных кристаллов. Термин используется также при описании процессов превращения кристаллов в присутствии жидкости или паровой фазы.

**Синтетический** — употребляется только для обозначения камня, полученного (синтезированного) из тех же химических компонентов, какие входят в состав природного камня. Не путать с имитацией.

**Спектр света** — цветовые составляющие, которые можно наблюдать, когда белый свет разлагается на волны различной длины.

**Стекло** — определенный тип аморфного вещества, в котором сохраняется расположение атомов, характерное для расплавленного состояния.

**Таблица** — наиболее крупная грань вершины головки ограненного камня.

**Твердость** — сила сопротивления камня деформации. Обычно твердость минералов измеряется по шкале Мооса.

**Фаза** — различное состояние вещества, например жидкое, твердое или пар. Термин применяется также к твердым телам, имеющим различную кристаллическую структуру, например графит и алмаз являются разными кристаллическими твердыми фазами углерода.

## Поставщики драгоценных камней

Ниже приведен список производителей и фирм, осуществляющих торговлю синтетическими драгоценными камнями. Он, конечно, не исчерпывающий, но в нем указано несколько адресов, по которым гранильщики могут выписать сырье, а ювелиры могут осуществить контакты по поводу приобретения ограненных камней.

### А. Производители

- Belgard and Frank Inc., 17 E 37th St., New York, NY 10016, USA (заменители «кошачьего глаза»).
- C. F. Chatham, 70 14th St., San Francisco, CA 94103, USA (изумруд и рубин; обычно только оптовая торговля).
- Creative Crystals, PO Box 506, Danville, CA 94526, USA (александрит; только оптовая торговля).
- Crystal Technology Inc., 2510A Old Middlefield Way, Mountain View, CA 94041, USA (ниобат лития и титанат лития).
- Deltronic Crystal Industries Inc., PO Box 323, Denville, NJ 07834 USA (рубин, сапфир, кубическая окись циркония, ГГГ; только оптовая торговля).
- Djevahirdjian SA, 1870 Monthey, Switzerland (корунд и шпинель, звездные камни, кубическая окись циркония; обычно только оптовая торговля).
- Empreza De Couto Trading Co., Jarvis Bdg., 75 Kyomachi, Ikuta-ku, Kobe, Japan (дублет титанат стронция—сапфир).
- P. Gilson SA Lapidaires, Campagne/Wardrecques, 62120 Aire, France (изумруд, коралл, лазурит, опал, бирюза).
- ICT Inc., 1330 Industrial Drive, Shelby, MI 49455, USA (ИАГ бесцветный, голубой, цвета морской волны, темно-синий, желтый, розовый и зеленый; ГГГ, кубическая окись циркония).
- Iimori Laboratory, 1—7 Sugano 1-chome, Toshima-ku, Tokyo 170, Japan (заменитель жада и лазурита, камни переличатых цветов).
- Laser Technology Inc., 10624 Ventura Blvd., N. Hollywood, CA 91604, USA (дублет титанат стронция—сапфир).
- Nakazumi Crystal Corp., Ikeda Hankyu Bldg., 2—1 Sakae-machi, Ikeda-shi, Osaka, Japan (звездный сапфир).
- Rubis Synthetique des Alpes., 38-Jarrie, France (корунд и шпинель).
- Synthetic Crystal Products Corp., 154 Edison Rd., Lake Hopatcong, NJ 07849, USA (ИАГ, включая ряд окрашенных камней, ГГГ).

### Б. Торговые фирмы

Були и ограненные камни продают многие торговые фирмы, и большинство читателей могут найти розничных торговцев в своем регионе. Для читателей, которые будут испытывать трудности, ниже приведены адреса нескольких фирм, имеющих широкий ассортимент синтетических драгоценных камней, и специализированных частных магазинов. (Приношу свои извинения за то, что многие торговые фирмы не внесены в этот список.) Ежегодно в апрельском выпуске «Lapidary Journal» публикуется перечень фирм, осуществляющих торговлю в данный момент.

- Atomergic Chemicals Corp., 100 Fairchild Ave., Plainview, NY 11803, USA (ИАГ, включая окрашенные камни, ниобат лития, титанат стронция, изумруд,

ГГГ, корунд, шпинель, рутил, включая булы и ограненные камни канареечного и синего цветов; минимальная стоимость заказа — 250 долларов).

Elvin, PO Box 787, Westfield, NJ 07090, USA (звездный камень Линде).

Hirsch Jacobson Co., Ltd., 91 Marylebone High St., London W1M 3De, England (корунд, шпинель, ИАГ, ГГГ).

Walter E. Johansen, PO Box 907, Morgan Hill, CA 95037, USA (корунд, шпинель, синий и сине-зеленый кварц ИАГ (бесцветный, голубой, зеленый и бледно-лиловый), ГГГ, титанат стронция, рутил, кубическая окись циркония; почтовые заказы специалистам).

MDI Corp., 3417 Rochester Rd., Royal, MI 48073, USA (камень Слокума).

Shila-Art Gems Inc., 50 W 47th St., New York NY 10036, USA (корунд, шпинель, звездные камни, изумруд Чэтема, «кошачий глаз», ИАГ, титанат стронция, дублет титанат стронция — шпинель, ГГГ, кубическая окись циркония).

Transworld Trading Co., 565 Fifth Ave., New York NY 10017, USA (ИАГ, ГГГ, титанат стронция, изумруд Чэтема, кубическая окись циркония).

#### ПРИЛОЖЕНИЕ 4

## Список литературы

Включенные в этот список книги по драгоценным камням или по отдельным аспектам этого вопроса рекомендуются для дальнейшего чтения или в качестве справочников.

1. O'Donoghue M., Synthetic Gem Materials, Goldsmiths Co., London, 1976.
2. MacInnes D., Synthetic Gem and Allied Crystal Manufacture, Noyes Data Corp., 1971.
3. Desautels P. E., The Gem Kingdom, Random House, New York, 1976.
4. Rutland E. H., An Introduction to the World's Gemstones. Hamlyn, 1974.
5. Webster R., Gems, Butterworth, 1970.
6. Smith G.F.H., Gemstones, Pitman, New York, 1958.
7. Arem J. L., Gems and Jewelry, Bantam, 1975.
8. Anderson B. W., Gemstones for Everyman, Faber, 1976.
9. Bariand P., World Treasury of Minerals in Color, Galahad, New York, 1976.
10. Bruton E., Diamonds, N.A.G. Press, 1970 (2nd Edition in preparation).
11. Arem J. L., Man-Made Crystals, Smithsonian Press, Washington, 1973.
12. Elwell D., Scheel H. J., Crystal Growth from High-Temperature Solutions, Academic Press, London, 1975.

# Предметный указатель

- Авантюрин 140  
Агат 108, 134  
— моховой 108  
Азурит 38, 135  
Аквамарин 38, 59, 136, 137, 153  
Александрит 38, 123—127, 136, 145, 153  
Александритовый эффект 123—125  
Алмаз 22, 61—85, 88, 106, 136, 145, 148, 152, 153  
«Алмазы Джурадо» 39, 41, 145, 152  
Алюминат иттрия 103, 139  
Аметист 108, 112, 113, 136  
Апатит 135  
Астеризм 41, 42, 154  
  
«Банана» 104, 142  
Берилл 59, 60, 123  
Бирюза 17, 20, 132, 133, 136, 151, 153  
Блеск 13, 14  
Бойль (Boyle) 21, 62  
Бриджмен (Bridgman) 70, 71, 73  
Бромеллит 105  
  
Ванадат иттрия 142  
Вернейль, Огюст (Verneuil, Auguste) 25, 30, 32—34, 90, 126  
Включения в кристаллах 146, 149—151  
Выращивание алмаза в метастабильных условиях 81—84  
— кристаллов гидротермальным способом 57, 109—111  
— из пленки 48  
— раствора в расплаве 23, 47, 58, 91, 93, 95, 96, 103, 125—127, 144, 145, 149, 150  
— методом Вернейля (плавление в пламени) 25, 31, 32, 90, 92, 126, 127, 144, 145  
— Чохральского (вытягиванием из расплава) 45, 46, 95, 98, 104, 126  
— Эспига (расплав-реакционным) 50—52  
— прямым высокочастотным плавлением 100—102  
— с флюсом 23  
  
Габитус кристаллов 22, 154  
Гадолиниев-галлиевый гранат ГГГ 88, 97—99, 106, 142  
Гадолиний-иттриевый фосфат 142  
Галлат магния 142, 143  
Галлианит 98  
Гелиотроп 108, 136  
«Германский япис» 130  
Годен (Gaudin) 22, 23, 27, 30  
Глазурь 20  
Горный хрусталь 14, 108, 136  
Гранаты 94—98, 136, 137, 139, 153  
  
Данбурит 38  
Двупреломление 87, 147, 154  
Джевалит см. Кубическая окись циркония  
Джевахирджан (Djevahirdjian) 35  
Диоксид 141  
Дисперсия 88, 154  
Дифракция 116  
Драгоценный камень, определение 13  
  
Жад 140, 153  
Жадеит 140  
Жемчуг 134—136, 152  
Женевские рубины 24, 27—30, 35  
Жильсон (Gilson) 9, 53, 55, 56, 58, 119, 120, 122, 128—134, 150, 151  
  
Звездный рутил 90  
Звездные камни 41, 42  
  
Игра цветов 13, 14, 88, 119, 121, 141, 154  
Изумруд 17, 30, 38, 50—60, 136, 145, 147, 150, 153  
Имитации драгоценных камней, определение 11, 154  
Интерференция 114  
Иттралокс 103  
Иттриево-алюминиевый гранат ИАГ 88, 94—99, 106, 139, 142, 152  
Иттриево-железистый гранат ИЖГ 94, 97  
  
Календарь камней 136, 138, 140  
Кальцит 14  
Камень Слокума 120—122  
Кварц 52, 108—113, 141, 153  
— голубой 111  
— дымчатый 108, 112  
— розовый 108  
Кетсайт 141  
Кианит 38  
Константа решетки 97  
Кораллы 127—130  
Королевский жад 140  
Корунд 27, 30, 34, 38, 40, 43, 48, 88, 125, 136  
Кошачий глаз 140, 141  
Кубическая окись циркония КЦ 88, 98—103, 106, 107, 143, 148, 152  
«Культурные» изумруды 12  
Кунцит 38, 135, 153  
  
Лазурит 17, 20, 130, 131, 134, 136, 153  
Лантан-индий-галлиевый гранат 143  
Лунный камень 136  
  
Малахит 17, 20, 135  
Минерализаторы 46, 57  
Монокристалл, определение 13, 15  
Муассан (Moissan) 66—68

- Нефрит 140  
 Ниобат калия 142  
 — лития, линобат 88, 104, 139, 142  
 Ниодим-галлиевый гранат 143
- Облученные алмазы 84, 85  
 Окись иттрия 88, 103  
 Оливин 20, 135, 137, 142  
 Онкс 108, 134  
 Опал 113—120, 136, 153  
 — белый 113, 120, 122  
 — благородный 108, 113, 116—118  
 — огненный 113, 116  
 — черный 113, 116, 120, 122  
 Опалесценция 116
- Падпарадшах 38  
 Парсонс (Parsons) 68—70, 73  
 Перидот 30, 136, 137, 153  
 Периклаз 105  
 Плеохроизм 147  
 Плотность 146, 147, 155  
 Поглощение света 147, 148  
 Показатель преломления 147, 155  
 Поликристаллические материалы 14  
 Прямое превращение графита в алмаз  
 78—81  
 Псевдохромотизм *см.* Игра цветов  
 Пьезоэлектрическое свойство 108
- Реконструированные (воссозданные) драгоценные камни 11  
 Рубин 22—25, 27, 31—39, 41, 44—46, 136, 144, 149, 153  
 Рутил 88—91, 106, 153
- Самарий-галлиевый гранат 139, 143  
 Сапфир 22, 27, 30, 34, 38, 41, 42, 47, 106, 107, 136, 153  
 Сардоникс 136  
 Сердолик 108, 136  
 Синтетические драгоценные камни, определение 11  
 Содалит 135  
 Сподумен 135  
 Стабилизированная циркониевая керамика 99
- Стабилизирующие компоненты 99, 101  
 Стеатит 17, 18  
 Стекло 19—21
- Танталат лития (танталит) 88, 104, 135, 142  
 Танталониобат калия 104  
 Твердость 146, 148, 155  
 Тигровый глаз 108, 141  
 Титанат бария 105, 106  
 — кальция 105  
 — стронция 88, 91—94, 104—107, 153  
 Топаз 30, 136, 138, 153  
 Турмалин 38, 136, 138, 141, 153
- Уваровит 137  
 Уэнторф (Wentorf) 71, 77, 78
- Фаянс 18—20  
 Фенакит 135  
 Фианит *см.* Кубическая окись циркония  
 Фибролит 141  
 Флуоресценция 148, 150  
 Форстерит 142  
 Фреми (Frémy) 24
- Халцедон 134  
 Холл, Трейси (Hall, Tracy) 9, 23, 71, 73—76  
 Хризоберилл 123, 125, 126, 141  
 Хризолит 38  
 Хризопраз 136  
 Хэнней (Hannay) 64—66, 68
- Центры окраски 91, 97, 112, 139  
 Циркон 38, 88, 136, 138, 153  
 Цитрин 108, 111—113
- Чохральский (Czochralski) 45, 46, 95  
 Чэтем (Chatham) 12, 44, 45, 53, 54, 56, 58
- «Швейцарский ляпис» 130  
 Шкала Кноопа 61  
 Шкала Мооса 61  
 Шпинель 37, 39, 40, 43, 47, 88, 106, 123, 136, 137, 145, 153
- Эспиг (Espig) 50, 53

# Оглавление

Предисловие к русскому изданию .....	5	Кубическая окись циркония .....	98
Предисловие .....	7	Алюминат иттрия .....	103
Введение .....	11	Окись иттрия .....	103
<b>Глава 1. Немного истории</b> .....	13	Ниобаты .....	104
Что такое драгоценный камень? .....	13	Титанаты .....	105
Драгоценные камни в древности .....	15	Бромеллит .....	105
Первые искусственные драгоценные камни .....	17	Окись магния .....	105
От древних времен до средневековья .....	21	Какой же заменитель алмаза лучший? .....	106
XIX век .....	22	<b>Глава 6. Семейство кремнезема</b> .....	108
<b>Глава 2. Рубин, сапфир и шпинель</b> .....	27	Кварц .....	108
Женевские рубины .....	27	Опал .....	113
Огюст Вернейль .....	30	Камень Слокума .....	120
«Джева» .....	35	<b>Глава 7. Другие синтетические камни</b> .....	123
Звездные камни .....	41	Александрит .....	123
Другие методы .....	43	Коралл .....	127
<b>Глава 3. Изумруд</b> .....	50	Лазурит .....	130
Процесс Эспига .....	50	Бирюза .....	132
Современное коммерческое производство .....	53	<b>Глава 8. Синтетические камни будущего</b> .....	131
Гидротермальный изумруд .....	57	Природные камни .....	135
Другие методы .....	58	Новые камни, появившиеся в результате научных исследований .....	141
<b>Глава 4. Алмаз</b> .....	61	<b>Глава 9. Оценка драгоценного камня</b> .....	144
Ранние попытки синтеза .....	63	Проверка драгоценных камней .....	145
Первый успех .....	70	Стандартные методики определений .....	146
Ювелирные алмазы .....	77	Диагностика синтетических камней .....	148
Прямое превращение графита в алмаз .....	78	Драгоценные камни, как способ помещения капитала .....	152
Рост в метастабильных условиях .....	81	<b>Приложение 1. Свойства наиболее распространенных драгоценных камней</b> .....	153
Облученные алмазы .....	84	<b>Приложение 2. Краткий словарь специальных терминов</b> .....	154
<b>Глава 5. Заменители алмаза</b> .....	87	<b>Приложение 3. Поставщики драгоценных камней</b> .....	156
Свойства бесцветных драгоценных камней .....	87	<b>Приложение 4. Список литературы</b> .....	157
Рутил .....	89	<b>Предметный указатель</b> .....	158
Титанат стронция .....	91		
Гранаты .....	94		



Окрашенные алмазы, выращенные компанией "Дженерал электрик". Очень небольшие по размеру, они, тем не менее, более чистые, чем природные алмазы.

На первой странице обложки — подарок, достойный королевы. Преподнесен королеве Великобритании Елизавете во время ее визита в "Ройял сигналс энд радар истеблишмент", Малверн, доктором У. Бардсли. Семь различных искусственных кристаллов, синтезированных в наиболее известном британском центре по выращиванию кристаллов, смонтированы в виде цветка с лепестками, имеющего форму чаши радара.