

Синтетичні ювелірні камені
СКЛО: ПРИРОДНЕ І ШТУЧНЕ

Основні визначення

- Синтетичні ювелірні камені - це штучно отримані хімічні сполуки, використовувані в ювелірній справі і техніці. Підрозділяють їх на декілька груп: 1. Повні хімічні і структурні аналоги природних ювелірних каменів: алмаз, олександрит (хризоберил) BeAl_2O_4 ; смарагд, аквамарин і воробйовіт (морганіт) $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$; фенакит $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$; гіденіт (сподумен) $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$; турмалін $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$; бірюза $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; малахіт $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$; флюорит CaF_2 ; хризоліт $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$; шпинель MgAl_2O_4 ; ганіт ZnAl_2O_4 , циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$; різновиди кварцу SiO_2 - гірський криштал (безбарвний), димчастий, аметист (фіолетовий), цитрин (жовтий); благородний опал $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а також різновиди корунду Al_2O_3 - рубін (рожевий, червоний), сапфір (синій, жовтий, зелений, фіолетовий і ін.), лейкосапфір (безбарвний).

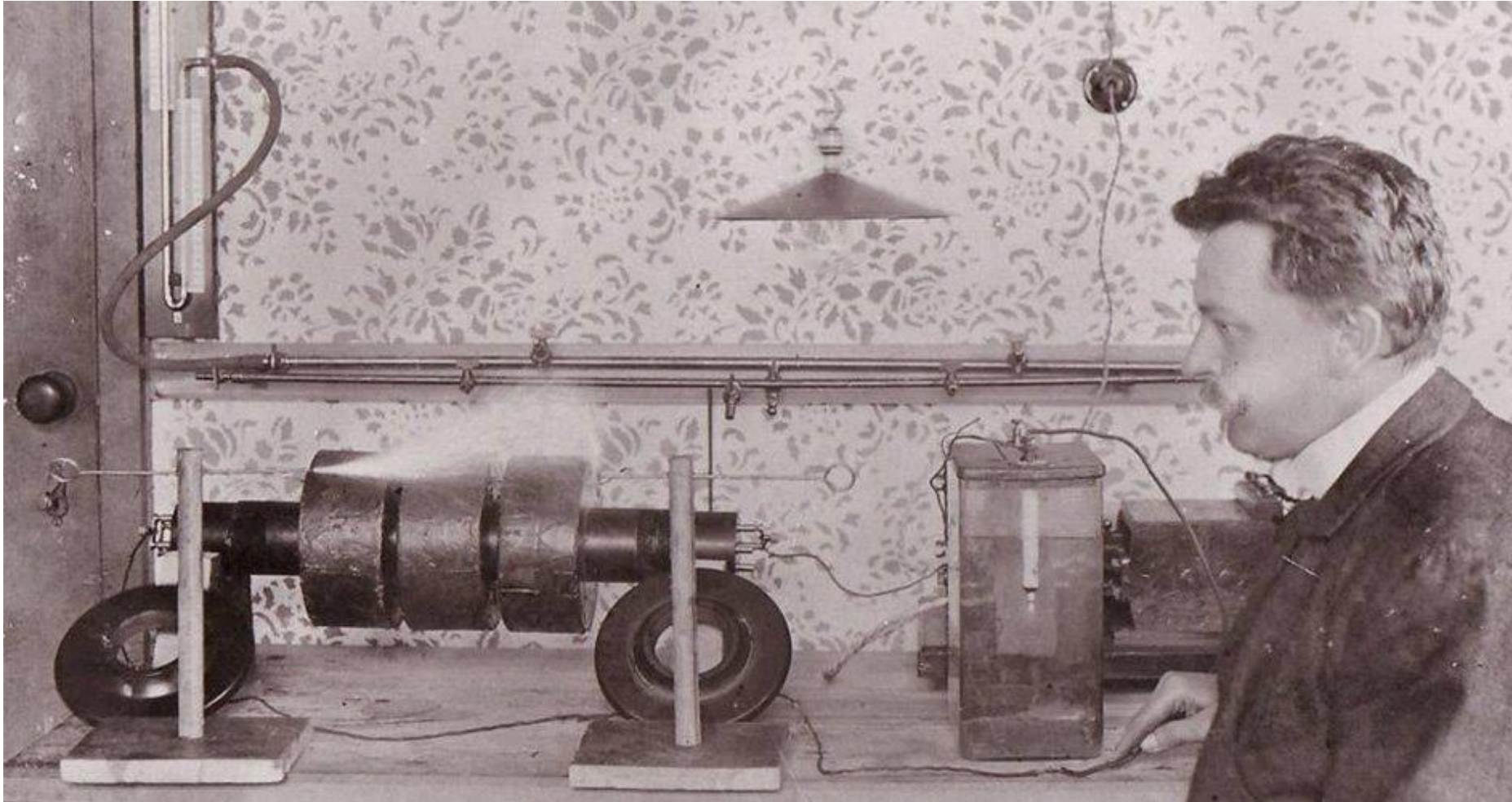
- 2. Не мають природних аналогів: гадоліній-галієвий гранат $Gd_3Ga_2(GaO_4)_3$; ітрій-алюмінієвий гранат $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ і ін. гранати з оксидів рідкісноземельних елементів і Al формули $M_3Al_5O_{12}$, де M - Er, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu; подвійний борат ітрію і алюмінію $YAl_3(BO_3)_4$, подвійні борати рідкісноземельних елементів і Ga формули $MGa_3(BO_3)_4$, де M-Nb, Sm, Ho, Er, Gd; карборунд SiC; літію ніобат $LiNbO_3$; легований оксид ітрію Y_2O_3 ; легований оксид цирконію (гафнію) - фіаніт ZrO_2 (кубічна модифікація); титанати Al, Ba, Ca, Sr; літію танталат $LiTaO_3$ і ін.
- 3. Ті, які мають природні неювелірні аналоги і застосовуються як імітатори дорогоцінних ювелірних каменів: гринокіт CdS, каситерит SnO_2 , кварц блакитний SiO_2 , нефелін $KNa_3[AlSiO_4]_4$, рутил TiO_2 і ін.
- 4. Штучні матеріали, що нагадують за зовнішніми ознаками природні ювелірні камені, але не відповідають їм за складом, структурою, властивостями: імітатори бірюзи, жаду, коралу, лазуриту, камінь Слокума.

- Синтезовані камені також прийнято називати «штучно вирощеними», позаяк процес їх створення імітує зростання мінералів в природних умовах. Однак завдяки застосуванню сучасних технологій і розробок народження і зростання каменю в лабораторних умовах відбувається значно швидше.
- Причини, з яких синтезують ювелірні камені такі:
- По-перше, синтетичні камені дозволяють істотно знизити вартість прикрас з «дорогоцінними» вставками. Так, наприклад, аналогами рубіна, сапфіра і смарагду в ювелірних виробках стають синтетичні рубіновий і сапфіровий корунд і гідротермальний смарагд. Завдяки цьому будь-яка жінка зможе купити прикрасу з великими вставками, відповідними коштовних каменів найвищої якості.
- В даний час існують жорсткі правові норми, що визначають способи позначення та назви ювелірних каменів. Відповідно до них слово «синтетичний» в обов'язковому порядку вказується на бирці до виробу з подібними вставками.

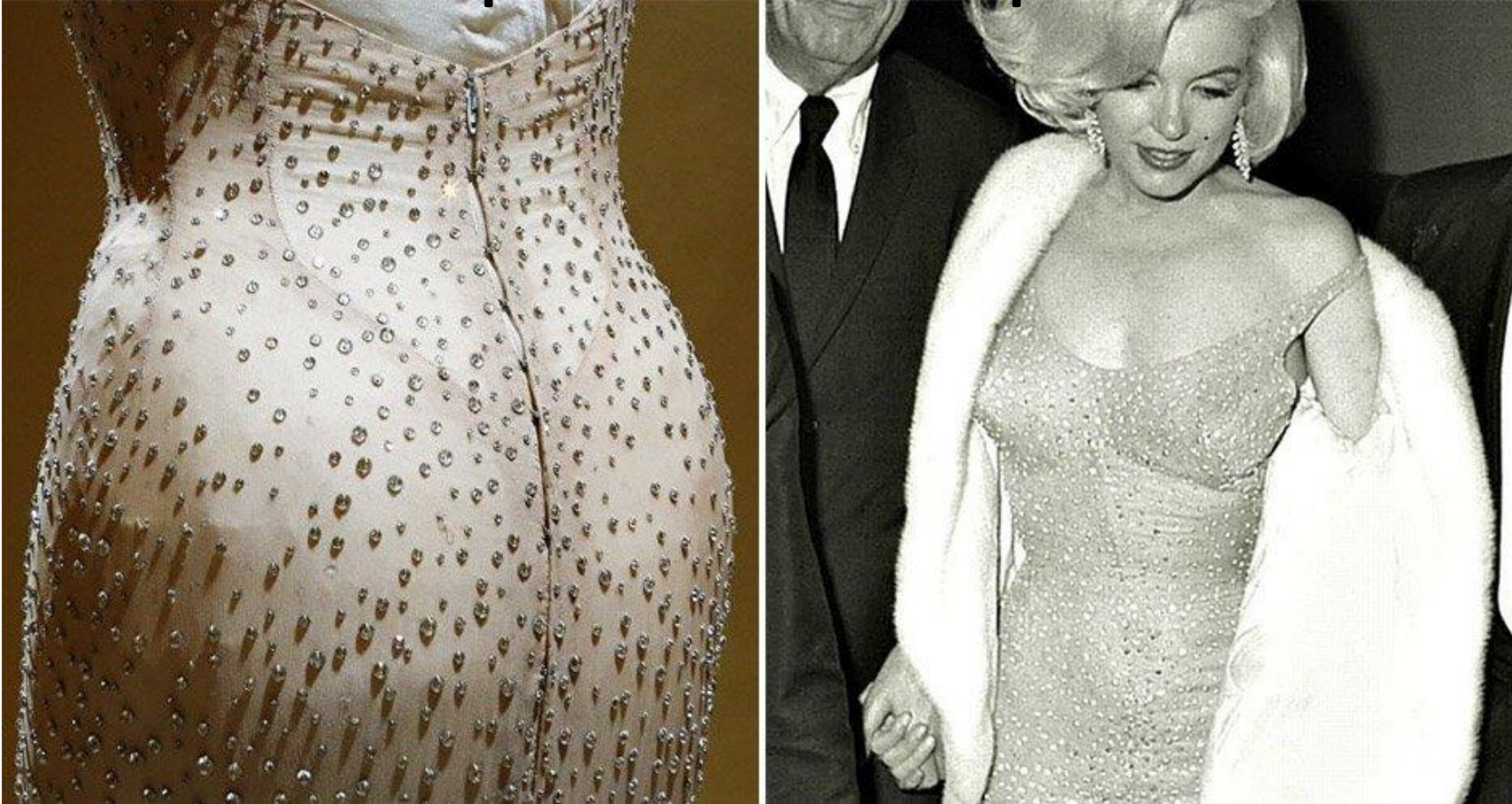
- По-друге, синтезування дозволяє домогтися досконалості каменю: максимальної чистоти, насиченості кольору, високих оптичних властивостей. Природні камені не завжди ідеальні. А якщо такі зразки знаходяться, прикраси з ними можуть дозволити собі одиниці.
- По-третє, застосування синтетичних вставок в ювелірному виробництві дозволяє замінити природні камені з родовищ, що виснажуються. Так, наприклад, за радянських часів олександрит вважався таким, що «не викликає промислового інтересу», в результаті чого єдина копальня на Уралі була швидко вироблена і закрита. У зв'язку з цим з 1980 року олександрити стали вирощувати штучним шляхом.
- Окремо варто сказати про синтетичні вставки, які не вважаються на аналогами природних каменів, а з самого початку є результатом розробок вчених. До них відносяться фіаніти, Swarovski Zirconia, кристали Swarovski, ситали і сапфірове скло.

- Бренд Swarovski поважають в усьому світі і він вважається унікальним, неповторним і сверхелегантним. Сліпучі чеські кристали прикрашають не тільки брошки, сережки та кольє, але і предмети інтер'єру, дорогі тканини, аксесуари і навіть автомобілі. Де з'являються кристали Swarovski, там відразу створюється особливий настрій, панує свято і феєрія. Напевно, для того так грають і переливаються на світлі грані маленьких гірських камінчиків, щоб показати людям більш радісні і прекрасні грані життя.
- Історія унікального бренду почалася більше 100 років тому, у далекому тисяча вісімсот дев'яносто першому році. Саме тоді один з жителів чеської Богемії – професійний скрипаль на ім'я Даніель Сваровскі – сконструював машину дає надзвичайну точність огранки кришталю. Справа виявилася прибутковим і через 4 роки в тірольському селищі Ваттенс заповзятливий Даніель відкриває цілу фабрику, на якій виготовлялися вироби з кришталю, з вигляду нагадують справжні дорогоцінні камені. Ще пару років і про стрази Сваровскі знає Париж і Лондон, і замовлення від модної європейської богемі сиплються як з рогу достатку. Сваровські реєструє свій бренд і його іменна марка стає впізнаваною в кожній країні світу.

Кристали Сваровські



Кристали Сваровські



У різні часи стрази Swarovski прикрашали костюми для сцени і особисті речі таких знаменитостей, як Майкл Джексон, Барбра Страйзанд, Брайн Феррі, Тіна Тернер, Мерилін Монро, Марлен Дітріх і багатьох інших чудових артистів. Їх використовували великі модельєри – Крістіан Лакруа в прикрасах наручних годинників, Крістіан Діор і Ів Сен-Лоран у створенні колекцій від кутюр (Високої Моди). А першими їх «вивели на подіум» і представили на суд глядачів прекрасні дами – модельєри початку ХХ століття Коко Шанель і Ельза Ськьяпареллі.

Кристали Сваровські



Кристали Сваровські

- Секрет технології виготовлення кристалів Swarovski є сімейною таємницею, яку свято зберігає нинішнє покоління роду Сваровські. Відомо тільки те, що огранювання каменів дуже складна, кількість граней залежно призначення кришталевого виробу може сягати від 16 до 56, проте є й такі кришталеві вироби Swarovski, де ограні і відполіроване 266 граней. Крім огранювання і полірування, сам кришталь покривається зверху спеціальним складом, який надає вишуканий райдужний відсвіт при потраплянні світла або сонячних променів. У колекції фірми більш 100000 варіантів форм кришталевих каміння, призначених для виготовлення біжутерії і не тільки. Розміри круглих каменів з огранюванням досягають від 1 до 30 мм в діаметрі. Сьогодні кристали Swarovski – лідер ринку, за їх прекрасними і якісно огранованими камінням звертаються 80% ювелірних компаній.

Дивовижні світи Swarovski – кристали знайшли себе в архітектурі, скульптурах і образотворчому мистецтві



Кристали Сваровські



Кристали Сваровські



Кристали Сваровські



Кристали Сваровські



- В останні роки в ювелірному виробництві все частіше використовується ситал. Це новий матеріал, який отримують методом кристалізації скла, завдяки чому ситал володіє вищими в порівнянні зі склом фізико-хімічними властивостями. Прозорість і широка гама кольорів дозволяють використовувати ситали як аналоги самих різних, в тому числі і рідкісних і коштовних каменів.
- Ще один незвичайний ювелірний матеріал - сапфірове скло. Фахівці знають його як монокристалічний алюміній і застосовують при виготовленні годинників. За своєю структурою цей матеріал схожий із сапфірами, отриманими методом синтезування. Він має високий ступінь прозорості, зносостійкість, не мутніє і не дряпається

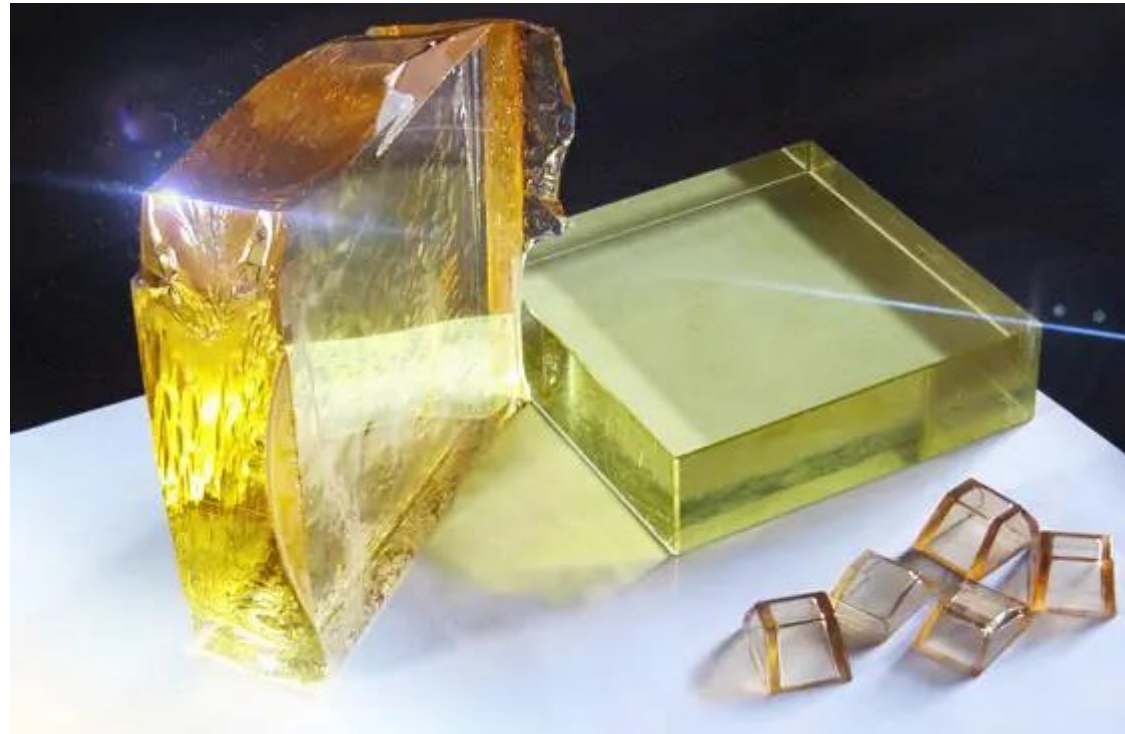
Сітал(наносал)



- Сітал – це скляний кристалічний матеріал. Синтезований він у лабораторних умовах, за складом копіює алюмосилікатне скло. Його природний аналог – вулканічне скло обсидіан.
- Сучасна модифікація – наносал. Складається з SiO_2 та Al_2O_3 – базових компонентів більшості природних ювелірних каменів.

Властивості ситалу

Щільність	2400-2950 кг/куб.
Міцність при згинанні	70-350 МПа
Тимчасовий опір водопоглинання	112-161 МПа 0.01%
електрична міцність	25-75 МВ/м
Термостійкість	до 1000 °С
Твердість по Моосу	6,5-7 одиниць
Спеціальні властивості	прозорий, магнітний, напівпровідниковий, радіопрозорий



Технологія виготовлення ситалу

- Технологія виготовлення ситал майже як у скла або склокераміки. За основу взято властивість скла кристалізуватися.
- Етапи виготовлення каменю:
- Готується "вихідник"-шихта, що складається з одного або декількох нуклеаторів (ядро утворюють речовин-освітлювачів). Вони визначають кількість центральних елементів подальшої кристалізації. На кожен мм³ припадають мільярди таких речовин.
- Шихта плавиться. Цей двофазний процес. Спочатку кристалізуються центри кристала, потім підвищують температуру, щоб вони обросли новими агрегатами.
- Розплавлену масу розливають формами.
- Отриманий камінь охолоджують.
- В результаті виходить дрібнокристалічна склокераміка.

Асортимент виробів

- Міцність наносалів така, що ювеліри створюють повний асортимент прикрас – від кулонів до масивних намист:
- Камені обрамляють сріблом або золотом, komponують із білими або кольоровими фіанітами.
- Стилістика виробів дозволяє підібрати прикраси із сіталами на всі випадки життя: в офіс, на прогулянку або престижний раут.
- Для денних виходів доречна палітра, що імітує непрозоре каміння: опал, [кахолонг](#), [агат](#), бірюза, інші.

Ювелірні вироби із ситалом



Синтезований матеріал фінансово доступний для всіх. Вартість прикраси більше визначається матеріалом оправы:

- срібні сережки із ситалом – 30-60 євро;
- срібний перстень – 40-80 євро;
- золоті сережки – 300-600 євро;
- золоте кільце – 300-500 євро.

Переваги кристалів, створених лабораторно, очевидні:



- Зовні не відрізняються від природних, виглядають природно, дорого, розкішно.
- За фізичними параметрами – чистоті, стійкості до зовнішнього впливу, іншим – перевершують природні.
- Вироби із сіталу не вимагають особливого догляду, обережності при використанні. Можуть служити вічно.
- Кошують у десятки та сотні разів нижче за натуральні аналоги.

Характерні приклади:

- **морганіт**. Цей рожевий берил у природному вигляді часто замутнений, знебарвлюється навіть на сонці. Через наявність радіації з нього не виготовляють великі вироби. При цьому стоїть надзвичайно. Сітал морганіт прозорий, байдужий до температури. Про радіацію не йдеться. Гарний, з легкою димчастістю персиковий нанокристал перетворюють на кушон.
- **Турмалін Параїба**. Натуральний камінь дуже рідкісний, дорогий, але майже завжди далекий від ідеалу. У сітала параїба яскраве густе бірюзове з синім забарвлення. Небанальна колірна переливчастість проявляється навіть у сутінках. Ця якість породила назви кристала – електричний чи неоновий.
- **Сітал Лондон**. Копія димчастого сіро-блакитного топазу. Але не блідне, не стає хаотично-плямистим на сонці.
- **султаном**. У цього сіталового кристала колірна переливчастість виражена чіткіше, ніж у природного. Не боїться сонця.
- Сітали в ювелірних виробах ефектні із білим або рожевим золотом. Виглядають дорого, тому прикраси з ними надягають до одягу класу люкс.

- Синтетичні камені є окремим сегментом ринку ювелірних каменів. Одні камені, після їх отримання, займають своє місце на ринку, інші поступово зникають, поступаючи місцем новим. Проілюструвати зміни на ринку можна на прикладі синтетичних матеріалів, що застосовуються для імітації алмазу: в кінці 40-х рр. для цих цілей використовувався синтетичний рутил, потім в середині 50-х рр. його місце зайняв титанат стронцію, пізніше почали застосовуватись ІАГ (ітрій-алюмінієвий гранат) і ГГГ (галій-гадолінієвий гранат). Після отримання фіаніту (кубічної окису цирконію), всі ці матеріали були майже повністю витіснені з ринку. В кінці 90-х рр. в якості імітації алмазу на ринку з'явився новий матеріал - синтетичний муасаніт (карбід кремнію), проте він навряд чи витіснить фіаніт найближчим часом через високу вартість. Порядок цін на синтетичні камені на прикладі Росії ілюструє наступна таблиця.

Таблиця 1. Приблизні ціни на деякі синтетичні камені на російському ринку (2020)

	Вартість в сировині за грам	Вартість в ограненому виді за карат
Рубін	1 - 2 руб.	\$1-2
Сапфір	1 - 2 руб.	\$3-5
Смарагд (гідротермальний)	\$5-8	\$30 – 85
Олександрит	\$6	\$20-30
Муасаніт	в сировині на ринку відсутній	\$70-150
Кварц (аметист, цитрин, синій, зелений)	\$0,1	\$2-5
Фіаніт	1 - 2 руб.	\$1-5
ИАГ, ГГГ	2 - 5 руб.	\$1-5
Опал		\$3-5

Особливості досліджень синтетичних мінералів

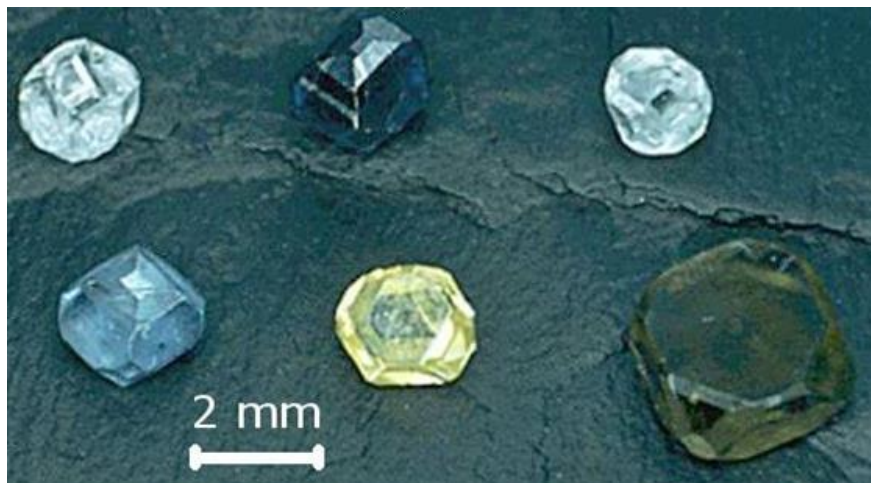
- Для ідентифікації синтетичних мінералів недостатньо традиційних мінералогічних досліджень . Тому для цього використовують рентгенівський аналіз. Він є найбільш ефективним для вивчення структури і складу будь-якої речовини. Умовно рентгенівський аналіз поділяють на два методи: рентгеноструктурний і рентгенофазовий(рентгенографічний). Основною метою рентгеноструктурного аналізу є визначення кристалічної структури речовини, тобто виявлення структурних параметрів сполук(параметрів елементарної комірки, сингонії, просторової групи , координат атомів, тощо), що дозволяє дати повну кристалохімічну характеристику будь-якої кристалічної сполуки.
- Завдання прикладного рентгенофазового аналізу – ідентифікація речовини за його кристалоструктурними характеристиками визначення різних дефектів, порушень та інших особливостей кристалічної структури. В технічній мінералогії найважливішими рентгенівськими характеристиками для діагностики сполук служать параметри елементарної комірки, головні міжплощинні відстані, d/n – їх кристалографічні індекси та відносні величини дифракційних максимумів(I/I_1).

Основні характеристики кристалів синтетичних мінералів

- a_0 — параметр елементарної комірки в 10^{-10} м.
- Р.д. — рентгенівські дані (головні міжплощинні відстані d/h за картотекою ASTM-Американського товариства випробувачів матеріалів, в дужках- номер картки.
- d — в 10^{-10} м. ϵ — діелектрична проникність, μ —магнітна сприйнятливість , одиниць СІ .
- R-коефіцієнт відбиття.
- a_0, c_0 - параметри елементарної комірки в 10^{-10} м; α —кут між кристалографічними осями.

Властивості синтетичних ювелірних каменів

- **Алмаз** — найбільш тверда і щільна модифікація вуглецю. Хімічний склад (% мас.частки): С-96.0-99.8. Домішки Fe, Mn, Co, Ni, V та ін.. Склад домішок залежить від технології виробництва. Сингонія кубічна. Вид симетрії гексоктаедричний. Утворює кристали октаедричної, ромбододекаедричної, кубічної форм та їх комбінації. За характером граней виділяють плоско-, криво гранні форми та їх комбінації. На поверхні граней є западини, виступи та ін.. нерівності. Рідше зустрічаються двійники зростання і проростання по $\{111\}$ і $\{100\}$. $a_0 = 3.567 \cdot 10^{-10}$ м. Р.д. 2.06(100); 1.26(50); 1.072(40)



Штучні алмази

Фізичні властивості. Спайність доконала по (111). Густина - 3.52. Твердість 10. Мікротвердість 10^5 МПа, найбільша серед всіх відомих природних та штучних матеріалів. Крихкий. Легко розколюється при ударі. Діамагнітний: $\chi = -0.49 \cdot 10^{-6}$ см³/г, $\epsilon = 5.4-5.7$; питомий електроопір 10^8-10^{18} Ом/см. Колір: безбарвний, білий, жовтий, блакитний, оранжевий, чорний. Показник заломлення 2.40-2.43. $R = 18\%$ ($\lambda = 590$ нм). Сильний алмазний блиск. Часто проявляє аномальну оптичну анізотропію. Люмінесценція в ультрафіолетових, катодних і рентгенівських променях відповідно блакитним, жовтим і зеленим кольором.



Gold.ua

Хімічні властивості. Не розчиняється в лугах і кислотах.

Кородується розплавами солей лужних металів. При нагріванні на повітрі згорає при температурі 850°C, в кисні - при 720°C. У вуглецевмісному відновлювальному середовищі стійкий до 3300 °C.



- Синтез. Отримують при високих тисках (3000—10000МПа) та температурах (700-2100°C) із сумішей вуглецевмісних вихідних матеріалів з нікелем, кобальтом, залізом, платиною та їх сплавами. Металічні добавки виконують роль рідиннофазних каталізаторів, що дає підставу вважати цей спосіб модифікацією високотемпературного розчину-розплаву. Отримання шляхом безпосереднього перетворення з графіту в алмаз (термобарогенез) вимагає дуже високих тисків(14400МПа) та температури понад 3000 °С. Дисперсні та ниткоподібні кристали алмазу можуть бути також отримані при нормальному тиску і температурі гідролізом розчинів, що складаються з гідровуглецевистих галогенідів і лужних металів. В 1956р. в СРСР вперше був отриманий алмаз з парів чотирьохбромистого вуглецю, пізніше отримані ниткоподібні кристали алмазу. Синтетичний алмаз — найважливіший штучний мінерал, найбільш цінний в техніко-економічному значенні. Застосування алмазу — в якості абразивного, ріжучого, бурового та іншого інструменту. Крупні безбарвні або забарвлені відміни застосовуються для виготовлення ювелірних виробів, отримання діамантів.

- Лідери по вирощуванню алмазів:

1. Сінгапур;
2. Індія;
3. Китай.

- Найбільші в світі виробники еко-діамантів:

- Diamond Foundry. Компанія з Кремнієвої долини, яка є абсолютним лідером галузі. В першу чергу, завдяки рекламі. Одним з інвесторів цього бренду є Леонардо Ді Капріо, на якого, судячи з усього, серйозно вплинули зйомки у фільмі "Кривавий алмаз". Слоган цієї компанії звучить як "Діаманти. Розвиток ". Він ніби підштовхує покупця до думки про те, що синтетичні камені — не підробка і не дешевий аналог, а наступний етап розвитку коштовності: більш сучасний, більш новаторський, екологічний і відповідний духу часу. Відмінну рекламу компанії Diamond Foundry зробила Стелла Маккартні, яка не просто активно цікавиться камінчиками бренду, але і з великим задоволенням носить кінцевий результат лабораторного виробництва.

- **Nexus Diamonds.** Ще одна американська компанія, що спеціалізується на "синтетиці". Але маркетингова стратегія у цих хлопців принципово інша. Nexus Diamonds стверджують, що їхня продукція — heirloom-quality, тобто повноцінна сімейна реліквія, готова до передачі від батька до сина або від матері до дочки — і далі по фамільному ланцюжку. Маркетологи цього виробника придумали доволі вдале порівняння штучних діамантів з тепличними квітами і заявили клієнтам, мовляв, такі коштовності куди більш преміальні, ніж камені, що валяються на землі. Це доволі смілива та радикальна заява, але звучить вона дійсно переконливо.
- **American Grown Diamonds.** Ця американська корпорація поставила на чільне місце порятунок землі. Не планети в глобальному сенсі, а ґрунту — землі з маленької "з". Вона розповіла кінцевому споживачеві про те, що для пошуку одного натурального камінчика потрібно розгорнути двадцять тонн ґрунту. А ось його лабораторний аналог в процесі формування ніякої шкоди ґрунту не завдає.

- **Grown Diamonds.** Ці виробники вважають своєю цільовою аудиторією мілленіалів — молодих людей, які народилися в період з 1980 по 2000 рік і зустріли XXI століття в юному віці. Компанія зробила ставку на високі технології і постійно підштовхує покупців до вибору інновацій, примовляючи: ви, мовляв, зовсім не ті, хто ще ведеться на бірюзові коробочки від "Тіффані", а сучасні та просунуті люди XXI століття. А отже, і вибір ваш повинен бути таким же сучасним і відповідним духові часу.
- **LifeGem.** Ця компанія пішла ще далі і запропонувала перетворити в синтетичний діамант будь-яку цінну річ — починаючи від першого молочного зуба малюка, який випав, і закінчуючи пасмом дитячого волосся, яке мами зазвичай зберігають десь у надрах домашньої шафи протягом всього свого життя. Здавалося б, куди вже більше? Але немає межі досконалості.
- **Heart In Diamond.** Ще цікавіша маркетингова стратегія британців, у яких поки і зовсім немає конкурентів. Heart In Diamond роблять діаманти з праху покійних. Стривайте, не поспішайте впадати в стан культурного шоку і хоча б на секунду задумайтеся: була близька людина — і ось вона померла, а її прах, замість того, щоб нерухомо стояти в керамічній вазі на каміні, умільці перетворили в дорогоцінні камені. А чому ні? Чи не це найдивовижніший та найматеріальніший спосіб увічнити пам'ять про кохану людину?

- **Brilliant Earth** — це американська компанія, яка була створена студентами Стенфорда. За великим рахунком, це одна з сотень тисяч ювелірних компаній, існуючих на планеті. Але в світлі нашої сьогоднішньої бесіди Brilliant Earth — організація особлива. Справа в тому, що цей бренд розробляє і продає ювелірні вироби з приставками *eco-friendly* і *conflict-free*. Йдеться і про синтетичні діаманти в тому числі. Щоб зрозуміти суть продуманого маркетингового ходу, потрібно розібратися в тому, що саме засновники Brilliant Earth зробили основою своєї ринкової стратегії.
- **Прикраси *eco-friendly*.** Йдеться про синтетичні аналоги діаманта, які були вирощені в лабораторних умовах силами вчених і з використанням машин нового покоління. Важливо, що, за словами виробника, синтетичні камені закупаються виключно на відомих заводах, які розташовані в цивілізованих країнах.
- **Прикраси *conflict-free*.** Синтезовані алмази - не єдині камені, які задіяні в ювелірному виробництві обговорюваного бренду. Коштовності, які випускає компанія Brilliant Earth, містять і натуральні діаманти (попит на такі камені в світі все ще досить високий, і було б нерозумно і недалекоглядно його ігнорувати). Але! Якщо вірити твердженням виробника, природні алмази, використані для створення прикрас, були здобуті виключно в мирних умовах. Вони не мають нічого спільного з подіями фільму "Кривавий алмаз" з Леонардо Ді Капріо в головній ролі і привезені з держав-учасників Кімберлійського процесу.
- Нагадаємо, що Схема сертифікації процесу Кімберлі була запропонована і затверджена Організацією Об'єднаних Націй в 2003 році. Мета цієї схеми — не допустити на ринок так звані "криваві алмази", здобуті в країнах, які, використовуючи дорогоцінний ресурс, фінансують політичні конфлікти і закупають зброю.
- Цікаво, що п'ять відсотків від чистого доходу компанія Brilliant Earth передає африканцям, які постраждали від видобутку алмазів. І це ще один безумовно вигідний, але дуже грамотний і благородний маркетинговий хід, що привертає увагу споживачів до продукції Brilliant Earth і до синтетичних алмазів зокрема.

- **Корунд**($\alpha=\text{Al}_2\text{O}_3$). Містить 52.9% Al та 47.1%O. Ізоморфні домішки цільового призначення — Cr_2O_3 (штучний рубін), Ti_2O_3 (сапфір) , V_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_2O_3 та інші. Сингонія тригональна, вид дітригонально-скаленоедричний(Рис.2). Параметри елементарної комірки: $a_0=4.759$, $c_0=12.991$; $\alpha_{rh}=55^\circ 17'$. Найпоширеніші форми кристалів: ромбоедри, гексагональні пластинки, рідше комбінації гексагональної призми з іншими формами. В полімінеральних агрегатах форма кристалів поліедрична, неправильна і скелетна. Двійники по $\{10\bar{1}1\}$; $\{0001\}$. Рентгенівські дані: 2.09; 2.55; 1.60.
- a_0, c_0 - параметри елементарної комірки в 10^{-10}м ; α —кут між кристалографічними осями.



Фізичні властивості. Спайності нема, окремість по $\{0001\}$ та $\{10\bar{1}1\}$. Густина 3.96-4.10. Твердість- 9. Мікротвердість 20600-24300МПа. Температура плавлення 2043°C. Температура кипіння 2700°C . Високоякісний високотемпературний діелектрик.

Чистий корунд безбарвний. Колір забарвлених відмін залежить від природи ізоморфних домішок - хромофорів. Забарвлені кристали мають плеохроїзм ($N_o > N_e$). Дисперсія — середня ($N_o = 1.767-1.772$; $N_e = 1.760-1.764$). Оптично негативний. Коефіцієнт відбиття — 7.7-7.8%.

Стрижні з лейкосапфіру та рубіну, вирощені методом Чохральського та огранені з них камені

Хімічні властивості . В нормальних умовах не розчиняється в сильних кислотах. В дисперсному виді слабо розчиняється в лугах. Розчинний в киплячій H_3PO_4 . Розчинність залежить від питомої поверхні матеріалу та його генезису. Температура початку взаємодії з вуглецем понад 2000°C. Продукти взаємодії: Al_3C_3 , оксикарбіді алюмінію та ін.

Синтез. У промисловості корунд отримують прожарюванням штучних гідрооксидів при температурі понад 1150°C. Монокристали плавленого корунду, легованого оксидами перехідних елементів, зазвичай отримують шляхом кристалізації з розплаву, рідше розчину-розплаву. Для отримання ниткоподібних і платівчастих індивидів найбільш ефективні способи газотранспортних реакцій і флюсу. Лазерні монокристали отримують методами Вернейля і Чохральського.

Синтетичний корунд належить до десяти найбільш цінних мінералів, що визначають науково-технічний прогрес. Основні галузі застосування: отримання алюмінію, виробництво абразивних матеріалів та виробів, вогнетривів, кераміки, синтетичних шлаків, каталізаторів для хімічної промисловості, спеціальних цементів та скла. Монокристали і кераміка, що просвічує (прозора, лукалокс) застосовується у світлотехніці, радіоелектроніці, машино і приладобудуванні. Забарвлені відміни використовують в ювелірній промисловості:

- рубін - криваво-червоний, рожевий пурпурний, червоний;
- сапфір - білий, темно-синій (індійський), блакитний (цейлонський);
- падпараджа - медово-жовтий пофарбований в червоний колір замінює гіацинт;
- корунд олександритових кольорів - фіолетово-зелений;
- корунд кольору топазу - жовто-золотий;
- корунд кольору цитрину - жовто-цитринові;
- корунд кольору аметисту - фіолетовий;
- корунд кольору кунциту - світло-рожевий;
- корунд дамбуритового кольору - помаранчевий;
- корунд зеленого кольору - остання новинка.

В зв'язку з обмеженістю родовищ корунду в природі, природний корунд не може забезпечити потреб техніки та промисловості. Сировиною для отримання штучного корунду є боксити, каоліни і нефелінвміщуючі породи.

Шпінель. $MgAl_2O_4$. Утворює безперевні тверді розчини з $FeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$ та іншими. Структура нормальна. Рентгенівські дані 2.44; 2.02; 1.43; 5-062. Густина 3.55. Вельми характерні кристали октаедричної форми і двійники по $\{111\}$, $\{211\}$.

Забарвлення варіює від безбарвного до яскраво забарвленого різних тонів залежно від вмісту у твердому розчині оксидів перехідних металів, які є хромофорами. Від інших мінералів підгрупи шпінель відрізняється мінімальними параметрами елементарної комірки, густиною , коефіцієнтом заломлення і відбиття, магнітними та електричними властивостями.



Різнозабарвлена шпінель, вирощена методом флюсу

Показники фізичних властивостей адитивно залежать від концентрації домішок перехідних металів. В кислотах і лугах не розчиняється.

Синтез шпінелі в техніці здійснюють різними способами: реакційним піросинтезом з дисперсних порошків, кристалізацією з розплаву, розчину-розплаву, газової фази. Монокристали вирощують методами Вернейля і розчину-розплаву.

За поширенням в технічних мінеральних продуктах, економічному значенню шпінель належить до десяти найбільш важливих штучних мінералів. Вона використовується для виготовлення високо вогнетривких виробів, електротехнічної кераміки, стійких керамічних фарб, кислототривів та ін.. Шпінель широко розповсюджена в металургійних і паливних шлаках, продуктах обпалювання легкоплавких глин, хлоритів, слюд, а також неметалічних включень у сталі. Забарвлені прозорі відміни застосовують у ювелірній справі («благородна» шпінель). Відміни синтетичної шпінелі:

- шпінель - прозора, безбарвна;
- шпінель аквамарина - світло-синьо-зелена;
- шпінель циркону - яскраво-синя або прозора, безбарвна;
- шпінель хризоліта - оливковою зелена;
- шпінель сибірського смарагду - світло-зеленої трави;
- шпінель турмаліну - темно-зелена;
- шпінель Бірма сапфір - темно-синя

В природі шпінель зустрічається переважно в контактово-метасоматичних родовищах, але промислових родовищ не утворює. Саме тому є необхідність у вирощуванні штучних кристалів.

- Смарагд. Оптичні характеристики та густина синтетичних смарагдів залежать від способу їх отримання і вмісту домішок. До середини 60-х років минулого століття вважалось, що синтетичні смарагди мають дещо нижчі, ніж природні кристали, показники заломлення, двозаломлення та густини. Тоді смарагд отримували переважно у безводному, багатому на луги і окисли важких металів середовищі. Р.Вебстер відзначав, що густина синтетичних смарагдів лише трохи вища, ніж у кварцу, і пропонував визначати густину каменів у відповідно підібраному бромформ-монобромнафталінової суміші. Інколи рекомендують використовувати для цієї мети суміш бромформа з толуолом. Якщо приготувати суміш, в якій кварц буде спливати, а природний смарагд занурюватись на дно, то синтетичний смарагд флюсового походження або також спливатиме, або залишиться у завислому стані.

Смарагд, вирощений гідротермальним методом і оброблений для вставок у ювелірні вироби



Вплив домішок на оптичні характеристики кристалів у вітчизняних синтетичних смарагдах, вирощених із стехіометричного смарагду розчину окислів в літій-молібденовому флюсі. Показники заломлення і двозаломлення зростають з підвищенням у кристалах концентрації хрому. Разом з тим, збільшується і інтенсивність зеленого забарвлення. Густо забарвлені ядра спонтанно зароджених кристалів можуть містити до 5% окису хрому. До периферії кристалів з поступовим зменшенням вмісту Cr_2O_3 до 0.5% інтенсивність забарвлення значно слабшає. Відзначається також, що концентрація Cr_2O_3 (до 2%) у вирощених кристалах смарагду прямо пропорційна вмісту Cr_2O_3 у вихідній шихті.

Найкращими за ювелірними якостями визнані зразки з вмістом 0.2-0.5% Cr_2O_3 , що узгоджується з даними по вмісту хрому в кращих природних смарагдах, а також синтетичних флюсових смарагдах, вирощених фірмою Лінде. Оптичні характеристики і густина гідротермального смарагду Лінде і Лехлейнтера близькі і частково перекриваються з константами природного смарагду. Пояснюється це наявністю в структурі синтетичного смарагду води(1-2%) і лугів.

Метод отримання(автор)	n_g	n_p	n_g-n_p	Густина, г/см ³	Джерело
Розчин-розплав					
Г.Еспіга Li-Mo флюс	1.562	1.559	0.003	2.65	Е.Фланіген, та ін. ¹
Церфаса Флюс(?)	1.562	1.558	0.003- 0.004	2.66	Те ж саме
Лінде Li-Mo флюс(0.2-0.5% Cr)	1.564	1.561	0.003	2.64- 2.65	» »
Лінде Флюс(?)	1.563	1.560	0.003	2.64- 2.65	» »
К.Чатема Флюс(?) (2% Cr)	1.578	1.579		2.67	А.Роджерс і Ф.Сперісен
К.Чатема Флюс(?)	1.562- 1.564	1.559- 1.561	0.003	2.65	Е.Фланіген, та ін.
П.Жільсона Li-Mo флюс(?)	1.567	1.562	0.005	2.65	Е.Фланіген, та ін.
СРСР Li ₂ Mo ₄ •2MoO ₃ Флюс (0.46% Cr)	1.557	1.556	0.001		Г.В.Букін і В.А.Маслов
СРСР Li ₂ Mo ₄ •2MoO ₃ Флюс (3.54% Cr)	1.572	1.562	0.010		Те ж саме
Гідротермальний					
І.Лахлейтнера	1.577	1.571- 1.572	0.005- 0.006	2.67- 2.69	Е.Фланіген та ін.
Лінде(0.1-0.3% Cr)	1.571- 1.578	1.566- 1.572	0.005- 0.006	2.67- 2.69	Те ж саме

Оптичні характеристики та густина синтетичних смарагдів

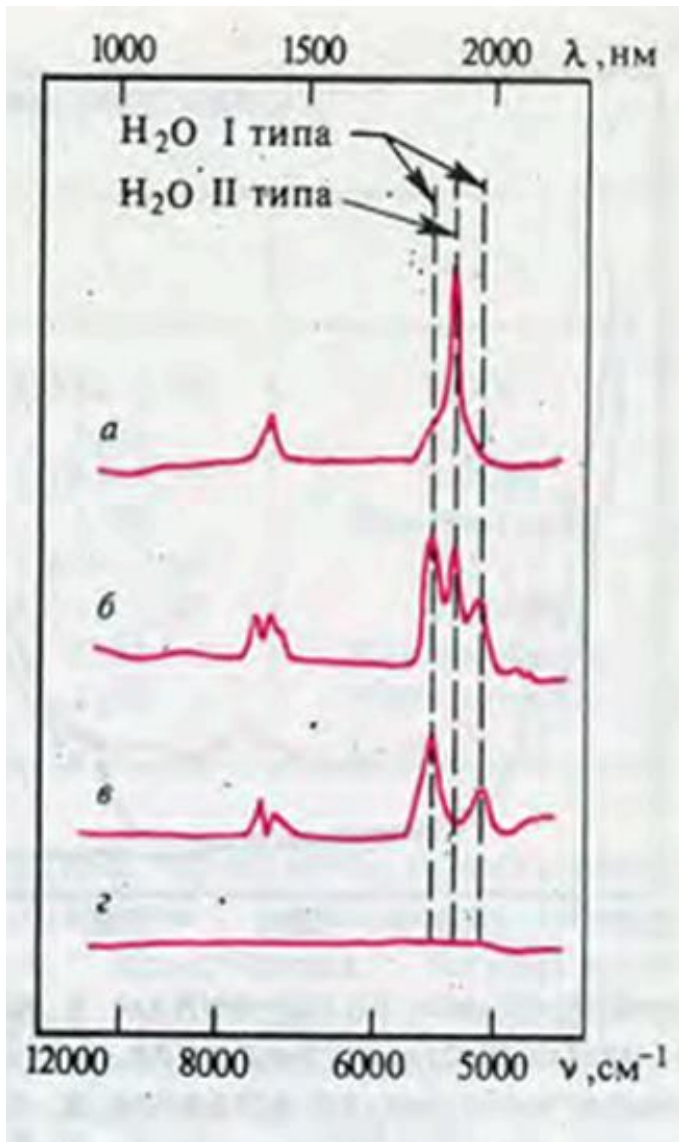
¹ Flanigen E.M., Taylor A.M. A melt-flux process for growing large single crystals of beryls(emeralds)Pat.3341302[US]. Sept.12, 1967, Union Carb.Corp.

- Окрім хрому, зелений колір природному смарагду надає ванадій. Синтетичні берили з домішкою ванадію були отримані Є.Н.Ємельяновою та ін., які довели, що зелене забарвлення такого берилу викликана присутністю іонів V^{3+} , що ізломрфно заміщують іони Al^{3+} . Смуги поглиннання ванадій-вміщуючих берилів лежать при 16800 і 23200 cm^{-1} та близькі до полюсів поглинання звичайних смарагдів. Деякі інші домішки також можуть надавати берилам зелений колір. Зокрема, домішка марганцю обумовлює забарвлення кристалів в сірувато-зелений колір, а нікелю - у світло-зелений. Спекти поглинання отриманих кристалів свідчать про структурний характер входження указаних елементів в структуру берилу. В кристалах, вирощених у фторидно-карбонатних середовищах, берилій може заміщуватись міддю, і це також призводить до забарвлення у блакитно-зелений(бірюзовий колір).

- Природні і синтетичні смарагди характеризуються чітким дихроїзмом, врахування якого дозволяє інколи визначити по ограненому каменю, яким способом (флюсовим або гідротермальним) він був отриманий. Орієнтування каменю при огранюванні залежить від габітуса вирощених кристалів. Для отримання максимального розміру ограненого каменю площадка його найбільш часто вирізується паралельно поверхні кристалу, що має максимальну площу.
- Якщо кристали смарагду вирощують на базисних затравках, то утворюються таблитчасті кристали, обмежені гранями гексагональної і дігексагональної призм. Огранені камені з таких кристалів виготовляють зазвичай таким чином, що площадка їх паралельна базопінакоїду. В цьому випадку при розгляді каменю у напрямку, перпендикулярному площадці, дихроїзм не проявляється (деякі кристали Жільсона і фірми Лінде).

- При використанні призматичних затравок формуються кристали у вигляді гексагональних призм, дещо витягнутих вздовж осі c (смарагди Чатема, Жільсона). При виготовленні з них огранених каменів, площадку зручніше орієнтувати паралельно площини призми, як звичайно чинять з природними смарагдами. У цьому випадку в площині площадки спостерігається сильний дихроїзм.
- Гідротермальні смарагди Лінде вирощують на затравочних платівках, нахилених під кутом до кристалографічних осей. Кристали в сировині мають таблитчастий габітус з двома паралельними площинами біпіраміди, обмеженими гранями призми. Грані базопінакоїду виражені слабо. При огранюванні каменів з таких кристалів площадку орієнтують паралельно грані біпіраміди, що утворює кут 60° з віссю c . Огляд таких каменів скрізь площадку також викликає в них чіткий дихроїзм.

- За даними Е.Фланіген та ін., в інтервалі 16700-6700нм інфрачервоні спектри природних і синтетичних смарагдів практично ідентичні, відмінність в них спостерігається в інтервалі 6700-900нм. У той час, коли природні берили характеризуються в цьому інтервалі кількома смугами поглинання, що приписуються коливанням молекул води, спектри без лужових гідротермальних смарагдів Лінде мають лише смугу 2700нм, а синтетичні смарагди флюсового походження взагалі не мають смуг поглинання у вказаному інтервалі.
- Б.Вуд і К.Нассау виділяють два типи води і за цією ознакою розрізняють природні і синтетичні смарагди. Молекули води І типу характерні для безлужних смарагдів гідротермального походження. Сюди належить ряд природних смарагдів, а також синтетичні смарагди, вирощені з безлужних гідротермальних розчинів(смарагди Лінде, Лехлейтнера).



Оптичні спектри поглинання різних типів природних і синтетичних смарагдів: а-високолужний природний; б-низьколужний природний; в-гідротермальний синтетичний; г-флюсовий синтетичний

Якщо ж в структурних каналах присутні лужні іони(що найчастіше зустрічається в природних смарагдах), то молекули води знаходяться в стані по типу II. Інфрачервоні спектри таких смарагдів представлені на рис. а. Таким чином, спектри поглинання всіх природних смарагдів, залежно від вмісту в них лугів, потрапляють в проміжок між цими спектрами (рис. в). Спектри поглинання синтетичних флюсових смарагдів взагалі не ають ліній поглинання в цьому інтервалі (рис. г).

В той же час спектри природних і синтетичних гідротермальних смарагдів мають широку смугу поглинання в інтервалі 3000-4000нм, викликану абсорбцією інфрачервоного світла молекулами води, і смугу поглинання при 2400-2500нм, викликану абсорбцією світла молекулами двоокису вуглецю, смарагди флюсового походження цих смуг не мають.

- Дослідження показали, що у вирощених кристалів присутність Cr^{3+} зсуває їх кольори в область блакитних тонів на 3-5нм порівняно з природними смарагдами. Для надання зелених відтінків, властивих уральським смарагдам, необхідно забезпечити входження іонів Fe^{3+} і Fe^{2+} відповідно у тетраедричній та окаядричній позиціях.
- Як природні, так і синтетичні смарагди мають включення. В смарагдах Чатема зустрічаються трьохфазні включення, які, як вважалось раніше не характерні для синтетичних каменів. В цих включеннях виявлені рідина, пухирчики CO_2 і дрібні кубічні кристали, аналогічні включенням у колумбійському чи уральському смарагдах. Однак в синтетичних кристалах у складі включень нема амфіболових голок. платівок слюди і кристалів піриту. Синтетичні смарагди містять включення фенакіту, дрібні кристали смарагду іншого орієнтування, а також т.зв. «негативні кристали».

- Найбільш характерною особливістю синтетичних смарагдів, отриманих з флюсів, є вуалеподібні і схожі на пластівці включення, а також включення, закручені у формі пера. Вони є двофазним и і складаються зі скла і газових пухирчиків. В природних каменях вони дуже рідкісні. У синтетичних смарагдів, вирощених з літій-молібденового і літій-вольфрамового флюсів, присутні двофазові включення з затверділого флюсу і газового пухирчика. Кристали, вирощені з п'ятиокису ванадію містять включення оранжево-коричневих голок цієї речовини з показником заломлення 1.46-1.76. Однак більші кристали є непрозорими, тому вирощування у такий спосіб ювелірних каменів не мають перспектив.
- Синтетичні смарагди(найчастіше флюсові і гідротермальні) мають чітку зональність, обумовлену різною інтенсивністю забарвлення окремих зон, паралельних площинам призми і базопінакоїду. Поява таких зон викликана нестабільністю процесу кристалізації та збідненням живильного середовища хромом. Однак надмірне збагачення на хром призводить до кристалізації фенакіту. В природних смарагдах така зональність рідкісна.

- **Рутил.** TiO_2 . Містить 59,95% Ti і 40,05% O. Сингонія тетрагональна. Параметри елементарних комірок $a_0=4,59$; $c_0=2,96$. Рентгенівські дані 1,69(100); 3,24(80); 2,46(60); 4-0551.
- Окрім рутилу, діоксид титану має ще дві поліморфні модифікації: анафаз (тетрагональна сингонія, параметри елементарних комірок $a_0=3,78$; $c_0=9,51$) та брукіт (ромбічна сингонія, параметри елементарних комірок $a_0=5,45$; $b_0=9,18$; $c_0=5,15$).
- Фізичні властивості. Густина 4,2-4,4. Температура плавлення $1840^\circ C$. Твердість 6-6,5. Мікротвердість 10000 ИПа. Спайність досконала по {110}, середня по {100}. Одноосний позитивний. $N_e=2,900$ (589нм), $N_o=2,612$ (589нм). $N_e - N_o = 0,288$. Дисперсія $\chi 0,300$ (одна з найбільших із синтетичних мінералів). $R=20,5\%$ (589нм), $17,5\%$ (671нм). За даними П.Рамдора $R_e=25\%$, $R_o=21\%$. Двовідбиття слабке, помітне в імерсії. Внутрішні рефлекси чіткі: бурі, жовті, зеленкуваті. Забарвлення мінералу залежить від вмісту ізоморфних домішок і ступеню окиснення титану. Так, домішки танталу, ніобію, молібдену, вольфраму і урану надають рутилу синій колір, а оксиди ванадію, хрому і нікелю – червоний. При наявності оксидів заліза рутил має червонувато-чорне забарвлення, а при високій їх концентрації непрозорий. Чисті кристали – світло-жовтого кольору. Коефіцієнт лінійного термічного розширення (20-600 $^\circ C$) $=7,5 \cdot 10^{-6}$ градус $^{-1}$, $\epsilon=90-117$. Має слабку електронну провідність.

- У всіх неорганічних і органічних реактивах при кімнатній температурі не розчиняється.
- Синтез і застосування у техніці. Рутил отримують шляхом низькотемпературного розкладу $TiCl_4$ і TiF_4 . Для вирощування монокристалів використовують способи: Вернейля, гідротермальний, розчин-розплав, транспортних хімічних реакцій.
- Основні галузі застосування: виробництво спеціальної п'єзо- і сегнетокераміки, ситалів, вогнетривких матеріалів та виробів. Світло забарвлені прозорі і безбарвні кристали є ювелірним матеріалом. Огранений синтетичний рутил у ювелірних за грою кольорів перевершує діамант.
- Дисперсний порошок рутилу застосовують у хімічній промисловості, а також як мінеральний пігмент у виробництві фарб.
- В природі зустрічається в різних геологічних утвореннях і є найважливішою титановою рудою.

- **Цинкит** ZnO. Містить 80.3%Zn та 19.7% O. Сингонія гексагональна. Параметри елементарної комірки $a_0=3.25$; $c_0=5.20$. Кристалічна решітка типу вюртциту. Рентгенівські дані 2.476(100); 2.816(71); 2.600(50); 5-0664.
- Фізичні та хімічні властивості. Густина 5.64-5.68. Температура плавлення 1975-2005°C. Твердість 4-5. Мікротвердість 2500МПа. Забарвлення від безбарвного до темно-червоного. В тонких зрізах прозорий. Одноосний позитивний. Світлозаломлення(589нм): $n_e=2.029$; $n_o=2.013$; $n_e-n_o=0.016$. Дисперсія 0.060. Відбиття (535нм)=11%, (671нм)=8%.
- Спайність досконала по $\{10\bar{1}0\}$ і недосконала по $\{11\bar{2}0\}$. Блиск алмазний. Діамагнітний. Має напівпровідникові властивості. $\epsilon=8.5$. Має високу пружність парів при підвищених температурах.
- Синтез та застосування. Утворюється при окисленні металічного цинку та ZnS при нагріванні на повітрі, а також при термічній дисоціації різних солей.
- Широко використовують в електронній, хімічній, лакофарбовій та інших галузях промисловості. Напівпровідникові покриття зазвичай наносять шляхом конденсації з парогазової фази. Викликає інтерес для ювелірної промисловості.
- В природі порівняно рідкісний мінерал, зустрічається в родовищах сфалериту.

- **Діоксид цирконію.** ZrO_2 . Містить 74.03% Zr і 25.97%O. Відомі три поліморфні модифікації: моноклінна, тетрагональна і кубічна(рис.6).
- Моноклінний ZrO_2 стійкий при нормальній температурі, при нагріванні до 1040-1080°C переходить в тетрагональну форму зі зменшенням об'єму на 7%. При охолодженні в інтервалі температур 900-810°C відбувається зворотне перетворення тетрагональної модифікації в моноклінну з рівною позитивною зміною об'єму (на 7%), що викликає руйнування матеріалу(виробу). В присутності деяких оксидних добавок (Y_2O_3 , CeO_2 , CaO, MgO, Sc_2O_3 та інших) тетрагональна модифікація при температурі понад 1500°C поступово переходить у кубічну.



Кубічний діоксид цирконію

Кубічна модифікація являє собою твердий розчин оксидної добавки в діоксині цирконію, що стабілізує структуру останнього. Стабілізована модифікація ZrO_2 залишається кубічною при всіх температурах (при збереженні оптимальної концентрації твердого розчину). Найкращими стабілізаторами є добавки Sc_2O_3 і Y_2O_3 . Моноклінна модифікація викривлену структуру типу флюориту. Рентгенівські дані 3.16(100), 2.62(20); 7-343. Кубічна модифікація має не викривлену структуру типу CaF_2 , параметр елементарної комірки: $a_0=5.07$.

Всі модифікації ZrO_2 діамагнітні, мають відносно низьку теплопровідність і практично нерозчинні в неорганічних кислотах. У порошку повільно розчиняються в концентрованій H_2SO_4 при кип'ятінні.

- Унікальна властивість діоксиду цирконію-висока електропровідність(при температурах понад 1200°C), найбільша серед високовогнетривких оксидів.
- Синтез і застосування в техніці. Промислове отримання ZrO_2 здійснюють шляхом хімічної переробки циркону. Найбільш ефективний спосіб отримання активного порошку діоксиду цирконію — хімічне соосаджування з розчинних солей цирконію спільно із стабілізуючими добавками і наступна термообробка соосаджених продуктів.
- Діоксид цирконію і матеріали на його основі широко застосовуються для виготовлення високоякісних вогнетривів і кераміки відповідального призначення, високо вогнетривких покриттів, скла, глазурі, емалей, сегнето- і п'єзоелектриків. ZrO_2 використовують в якості конструкційного матеріалу для МГД-генераторів, ядерних реакторів і інших сучасних високотемпературних пристроїв.

- Плавлений кубічний твердий розчин на основі діоксиду цирконію названий фіанітом(по аббревіатурі Фізичного інституту Академії наук СРСР). Фіаніти являють собою плавлений стабілізований кубічний твердий розчин оксидів цирконію і гафнію у поєднанні з добавками рідкісноземельних елементів у вигляді оксидів ітрію, церію, ербію, неодиму та перехідних металів(хрому, заліза, ванадію, кобальту). У зв'язку з унікальними оптичними властивостями і великою кольоровою гамою фіаніти широко застосовуються в ювелірній промисловості і лазерній техніці.



Огранений фіаніт

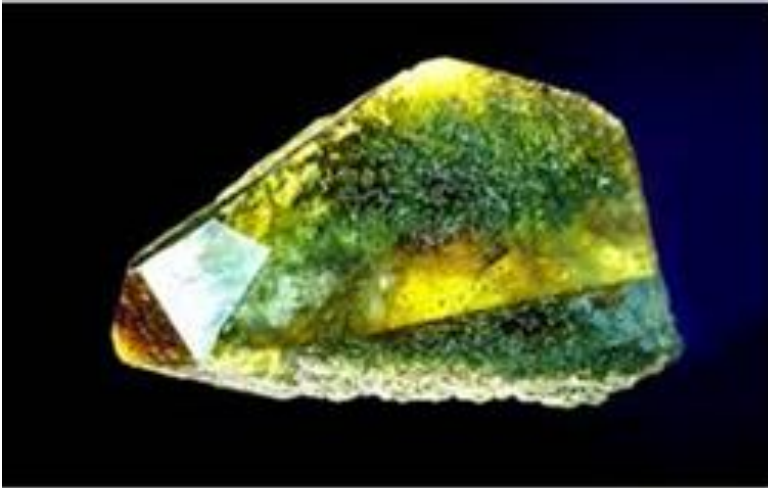


Ювелірні вироби з фіанітом

- В природі в 1893р. відкритий моноклінний діоксид цирконію. названий бадделеїтом. Родовища бадделеїту відомі в Бразилії , Україні, Росії, де він пов'язаний із лужними інтрузивами.
- В 1969р. у Сибіру знайдений природний кубічний твердий розчин на основі діоксиду цирконію (Zr, Ti,Ca), названий тажеранітом. Тажераніт має яскраво-оранжевий колір ($n = 2.25$. Густина 5.01, твердість 7.5). Природний аналог фіаніту.

- **Фабулiт.** SrTiO_3 Мiстить 56.46% SrO i 43.54% TiO_2 . Сингонiя кубiчна. Параметр елементарної комiрки : $a_0=3.90$. Рентгенiвськi данi 2.76; 1.95; 1.59; 5-0634.
- Фiзичнi властивостi. Густина 5.13. Твердiсть 6.5. Температура плавлення 2040°C . $N=2.41(589\text{nm})$. Дисперсiя 0.190. Має дiамантову гру свiтла. При кiмнатнiй температурi стiйкий до киислот та лугiв.
- Забарвлення залежить вiд стану структури i природи iзоморфних домишок-хромофорiв: жовте, червоне, синє, блакитне. Бездефектнi чистi монокристали безбарвнi iз слабким блакитним вiдтiнком.

Зразки фабуліту



Синтез і застосування. Монокристали отримують методом Вернейля. З метою зняття внутрішніх напруг монокристали обпалюють в струмені водню. Використовують для виготовлення ювелірних виробів як заміника (імітація) алмазу. В природі не зустрічається.



- **Ітрій алюмінієвий гранат(ІАГ).** $Y_3Al_5O_{12}$. Містить 57.05% Y_2O_3 , 42.95% Al_2O_3 . Сингонія кубічна. Параметр елементарної комірки: $a_0=12.007$. Рентгенівські дані 2.69; 1.67; 4.89; 8-178.



Ітрій-алюмінієві гранати різних кольорів

Фізичні і хімічні властивості. Густина 4.55. Твердість 6.5-7. Блиск алмазний. $N=1.834$. Дисперсія $(N)=0.028-0.038$. Відбиття =8.5%. Спайність недосконала.

Прозорий. Безбарвний або забарвлений в різні кольори: зелений, рожевий, жовтий, синій та інші. Температура плавлення 1930 °С(конгруентно).

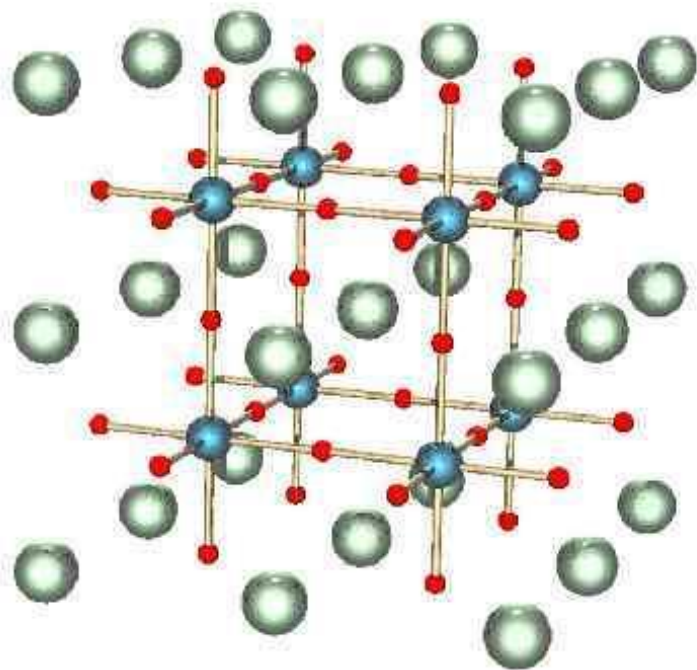
Утворює тверді розчини із спесартином.

альмандином, іншими звичайними (силікатними) і лантані дно-алюмінієвими гранатами.

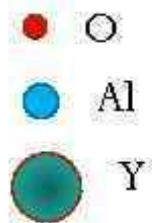
При кімнатній температурі в кислотах і лугах не розчиняється.

Ітрій алюмінієвий гранат(ІАГ).

Структура $YAlO_3$



Структура перовскита с химической формулой ABX_3 .

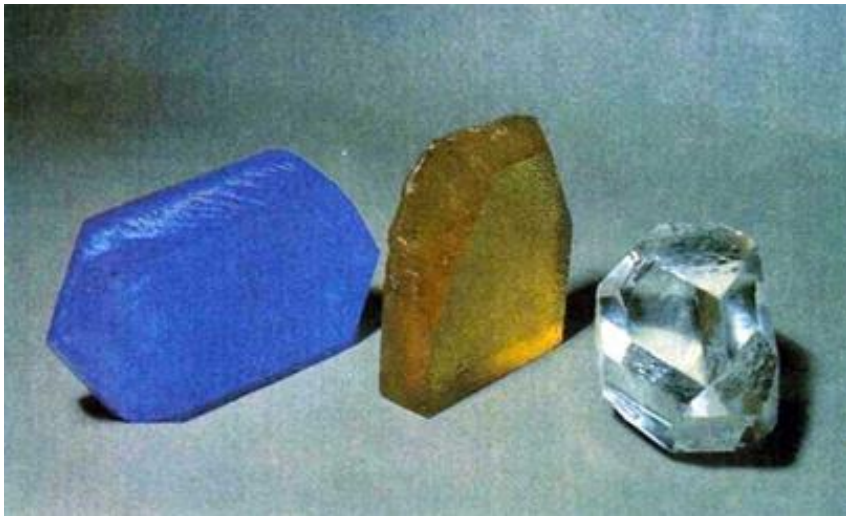


Ітрій алюмінієвий гранат(ІАГ).



- Синтез і застосування у техніці. Синтезують шляхом реакційного спікання ($T=1500-1700^{\circ}\text{C}$) дисперсних попередньо спресованих порошків. Монокристали вирощують способами Вернейля, Чохральського, зонної плавки у закритому контейнері, розчину-розплаву. Монокристали застосовують у лазерній і електронній техніці, а також широко використовують для виготовлення ювелірних виробів. В ограниченому виді зовні схожий на діамант(Рис.11). Ювелірний ІАГ також називають гранатитом.
- У природі не зустрічається.

- **Кварц** SiO_2 . Містить 46.7%Si і 53.3%O. Має дві поліморфні модифікації: низькотемпературну(β -кварц) і високотемпературну(α -кварц) з оборотною температурою 573.5°C . β -кварц належить до тригональної сингонії.



Синтетичний кварц

Параметри елементарної комірки: $a_0=4.913$;
 $c_0=5.405$. Рентгенівські дані 3.34; 4.26; 1.82;
5-0490.

- Фізичні властивості: Густина 2.65. Твердість 7. Мікротвердість 11350МПА. Спайність відсутня. Безбарвний або забарвлений (залежно від природи носіїв забарвлення) у фіолетовий, димчастий, синій, блакитний, золотаво-жовтий та інші кольори(Рис.12). Температура плавлення 1713°C . Досконалі кристали мають п'єзоелектричні властивості . Діелектричні властивості високі. Кристали найчастіше у вигляді комбінації гексагональної призми і двох ромбоєдрів. Діамагнітний. $\rho=10^{14}$ Ом • см. R=5%.



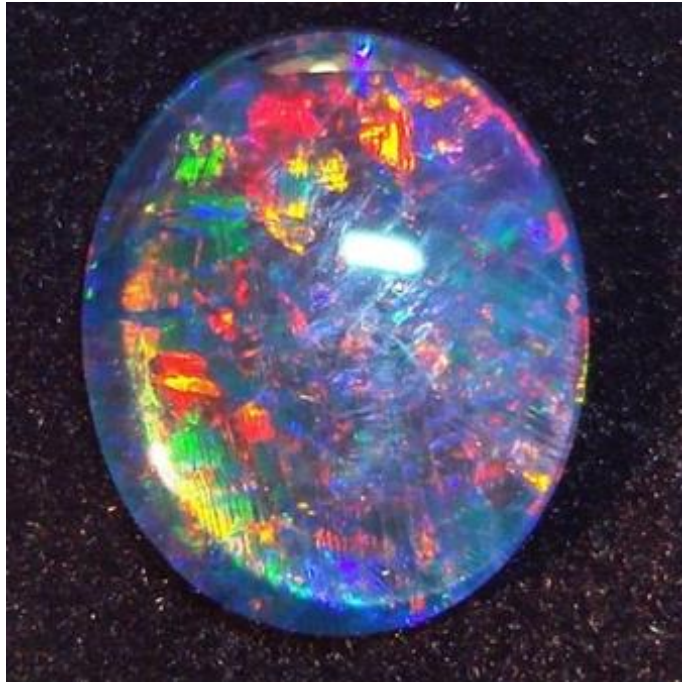
Синтетичний кварц кракле(тріщинуватий)

- Синтез і застосування в техніці. Досконалі кристали чистого β -кварца звичайно отримують гідротермальним способом з водних розчинів, з безводних розплавів і газової фази.
- Розчинником сировини природного кварцу при гідротермальному способі служать розчини гідроокисів і карбонатів лужних металів — натрію або калію в концентрації від 3 до 15%. Синтез проводять при тиску 50-150 МПа при температурі 250—450 °С. Для затравки використовують пластини або стрижні природного кварцу, які орієнтують паралельно кристалографічним площинам (0001) і (1120). Швидкість росту кристалів — до 0,5 мм/добу. Було встановлено, що якщо в калієві розплави початкового розчину з низькою концентрацією калію додати залізо, то утворюються бурі кристали, при вищій концентрації калію — зелені. При синтезі кварцу в системі $\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{CO}_2$ з добавкою окислювачів при тиску 150 МПа зелене і буре забарвлення змінюється на золотисто-жовте-цитринове. Поява такого забарвлення залежить від концентрації іонів трьохвалентного заліза в розчині. При подальшому збільшенні концентрації заліза кристали стають оранжево-червоними. Синє забарвлення кристалів одержують, вводячи в систему $\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CO}_2$ кобальт. Густина забарвлення залежить від вмісту кобальту: в голубих кристалах його до 0,001 %, а в яскраво-синіх до 0,02 %.

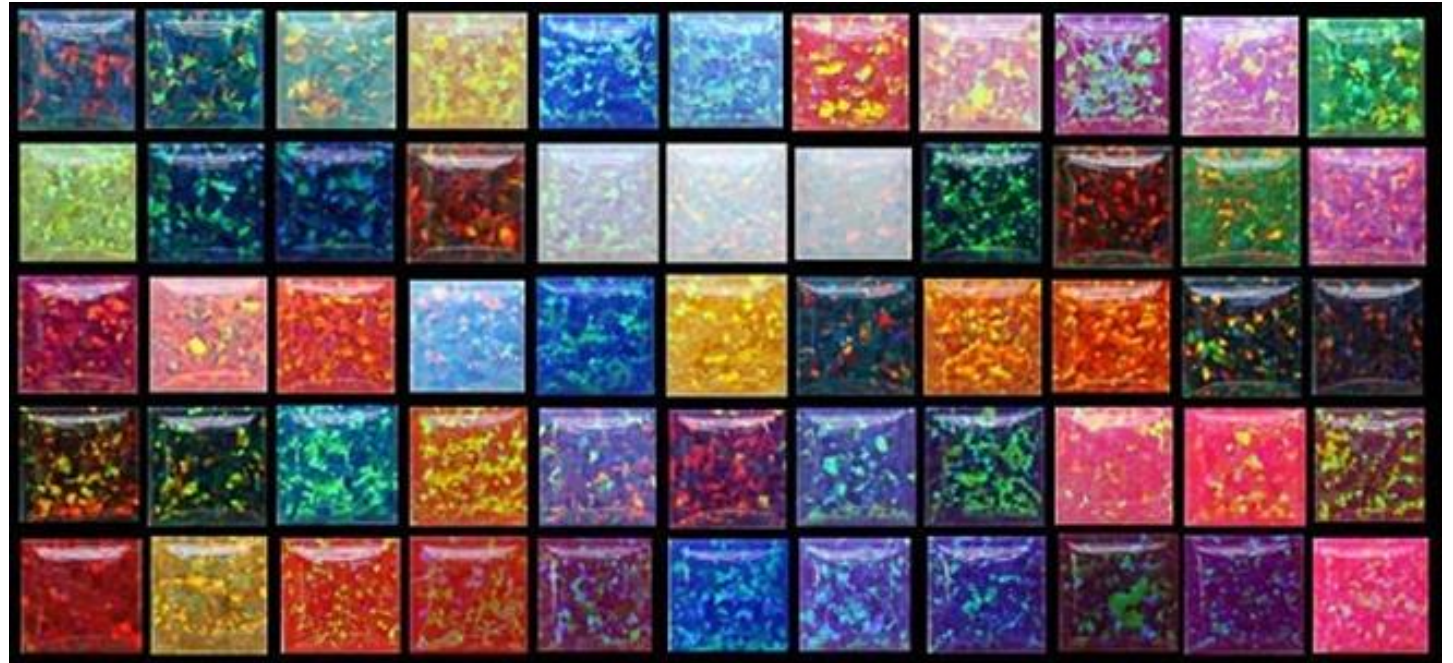
- Аметистове забарвлення одержують при вирощуванні кристалів в калієвій системі при температурі 320-420 °С і тиску — 1000— 1400•10⁵ Па. Якщо в систему H₂O— SiO₂ — Na₂O—CO₂ ввести надмірну кількість трьохвалентного заліза і понизити зміст домішки алюмінію, то кристал стає димчастим. Після іонізуючого опромінювання колір кристалів стає міцним аметистовим. Введений в систему алюміній частково заміщає кремній, в результаті після іонізуючого опромінювання кристал кварцу отримує димчасте забарвлення, типове для раухтопазу. При збільшенні концентрації алюмінію можна одержати чорне забарвлення, подібне кольору моріону.
- Кристали кварцу використовують в оптичних приладах і радіотехніці. Забарвлені відміни застосовують в ювелірній справі. Входить до складу неметалічних включень у сталі.
- В природі кварц є найбільш поширеним породотвірним мінералом і зустрічається у вивержених, метаморфічних, метасоматичних і осадових породах.

- **Штучний опал.** $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — водна приховано кристалічна або колоїдальна форма кремнезему . Вміст води варіює в широких межах :1-34%(мас.частки). Являє собою аморфний або слабко роз кристалізований твердий кременегель.
- Фізичні властивості. Густина 1.9-2.3. Твердість 5.0-6.5. Крихкий. $n=1.409-1.460$, має тенденцію до збільшення зі зменшенням вмісту H_2O . $R=4.0-4.5\%$. Безбарвний, білий. Різновид, що має опалесценцію та діамантову гру світла у видимій частині спектру, отримав назву благородного опалу

Штучний опал



Зразок штучного опалу



Палітра кольорів

Штучний опал

- Синтез в техніці. Технічний опал звичайно утворюється в результаті неповного зневоднення при сушінні золю кременевої кислоти, яка застосовується як неорганічний клей у вогнетривих та композиційних матеріалах.
- Благородний опал, який використовується як цінний штучний ювелірний камінь, синтезують шляхом деіонізації розчинів силікатів натрію при 100°C впродовж 30-100 годин і наступного сушіння ущільнених колоїдних часток при $100-600^{\circ}\text{C}$. Останніми роками в якості вихідної сировини використовують силіконові ефіри.
- В природі опал утворюється при низьких температурах з гідротермальних розчинів в порожнинах і тріщинах ефузивних порід, а також виділяється з гарячих джерел і гейзерів у вигляді кременистого туфу.

Бірюза.

- Ще в ХІХст. з'явилась штучна бірюза, подібна за властивостями до природної. Вона вироблялась у Відні(Австрія), а також у Франції та Англії і отримала назву «віденська бірюза». Отримували таку синтетичну бірюзу пресуванням осажденного фосфату алюмінію, підфарбованого олеатом міді. Відрізнялась вона від природної порівняно низьким показником заломлення(1.45) та при нагріванні у полум'ї газового пальника спікалась у чорне скло. Природна ж бірюза, як відомо, при цьому перетворюється у темно-бурий порошок.
- В 1957р. у ФРН була синтезована нова імітація бірюзи, названа «неолітом». Ця речовина з показником заломлення 1.55 виявилась сумішшю беєриту $\text{Ca}(\text{BiO})_2(\text{Co}_3)_2$ та фосфату міді з темними прожилками «матриці», отриманої завдяки домішкам аморфних сполук заліза. Як неоліт, так і віденська бірюза під впливом соляної кислоти набувають яскравого зеленкувато-жовтого кольору, який ніколи не проявляється у природної бірюзи.

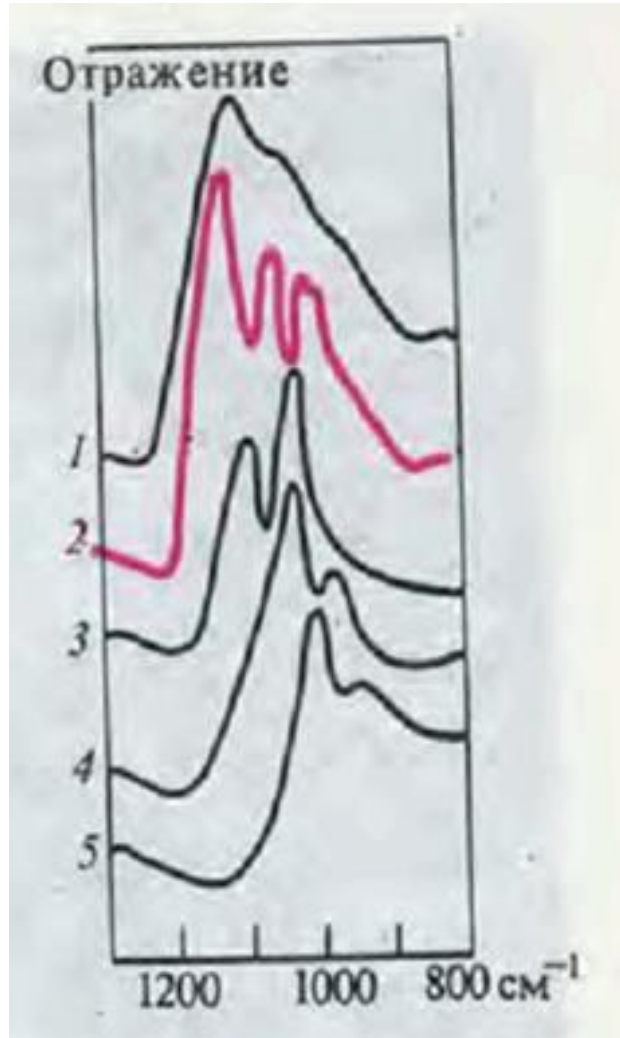
Бірюза

- Однією з імітацій бірюзи була отримана нагріванням і стисканням гідроокису алюмінію з сульфатом міді. Цей продукт має високу твердість (6 за шкалою Мооса), але характеризується занадто синім кольором, який не властивий природній бірюзі, а також має низьку густину (2.2г/см^3). В шліфах у цієї речовині помітні прозорі частки, інколи неправильні частки, що просвічують, занурені у сіро-зелену цементну масу. Часто спостерігаються чисельні газові пухирчики, які знижують густину матеріалу.
- Відомі також імітації бірюзи, отримані змішуванням осажденного дигідратованого фосфату алюмінію з фосфатом міді з наступним стисканням суміші на гідравлічному пресі.
- Спресовані під високим тиском відходи природної бірюзи з додаванням органічних цементів отримали назву «бірюзи реконструйованої» і можуть розглядатись як найбільш вдала її імітація. До імітацій бірюзи також належать бірюзоподібні продукти, що мають склад бірюзи, але відзначаються від неї структурою і домішками. Вони отримали назву «сінто» і «адко» за назвами фірм, що їх виробляють «Сінто Джем Компані» і «Адко продактс».

Бірюза

- Існують різні способи отримання синтетичної бірюзи(за М.Гофманом). Перший спосіб передбачає змішування сульфатів міді і алюмінію з гідроокисом алюмінію і кислим фосфорнокислим натрієм, взятими в еквімолярних бірюзі співвідношеннях, з наступним підігрівом, вимиванням утвореного сульфату натрію і стисканням на пресі отриманого порошку.
- Другий спосіб полягає в змішуванні подрібнених вуглекислої основної міді і гідроокису алюмінію з фосфорною кислотою , нагріванні суміші трохи вище 100 °С і стисканні її на гідравлічному пресі. Однак не з'ясованим є питання щодо кристалічної структури штучної бірюзи.
- Близьким способом синтетичну бірюзу отримав в 1972р. П.Жільсон. Цей продукт мав густину 2.68-2.75 г/см³ і показник заломлення 1.61(тобто, аналогічні природній бірюзі). Спочатку у такої штучної бірюзи спостерігався молочний відтінок, що наближував її за кольором до американської. Крапля соляної кислоти на поверхні такого матеріалу на залишає слідів, натомість природна бірюза вбирає кислоту. Спектри бірюзи Жільсона мають більш згладжені широкі піки, що є її діагностичною ознакою.
- Застосовуються ці матеріали у виробництві біжутерії.

Бірюза



Інфрачервоні спектри відбиття бірюзи та її замінників:

1-синтетична бірюза;

2-природна бірюза;

3-одонтоліт;

4-, 5 імітації бірюзи.

Бірюза



Синтетична бірюза з золотавими прожилками
- найбільш вартісний сорт каменю.



Синтетична бірюза - заготовки

Бірюза

Ювелірні вироби із застосуванням синтетичної бірюзи.



Бірюза



«Ніякий інший камінь неможливо настільки не відрізнимо імітувати, як бірюзу...», – писав німецький вчений, батько мінералогії Георгій Агрикола. Бірюза легко імітується, тому близько 80% ювелірних виробів на сьогоднішній день включають імітацію бірюзи. Велика кількість підробок пояснюється тим, що цей мінерал високої якості знаходиться в дефіциті, від чого на нього великий попит.



Бірюза



Бірюза

- СТАРОДАВНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ІМІТАЦІЇ БІРЮЗИ:
- Пластмаса та кістка. Після обробки, матеріал фарбують у відповідності з характерним малюнком «павутини». Дешевий і легко відрізнимий від натурального.
- Скло. Цей матеріал використовували в ювелірних прикрасах ще в Стародавньому Єгипті. В якості барвника в скло додавали мідь, окис цинку і фарбували кобальтом. Але при розгляді каменю через збільшувальне скло, можна побачити дрібні бульбашки газу, що й видають підробку.
- Також для імітації бірюзи часто використовували кераміку: емаль, фарфор, фаянс.
- «Віденська бірюза». Отримували в 19 столітті шляхом дроблення, а потім термообробки суміші з малахіту, гідроокису алюмінію і фосфорної кислоти.
- Бірюза Риза – суміш штучного байерита і фосфату міді.
- Необірюза – імітація бірюзи з гіббсіта і фосфату міді.
- Вироби з таких матеріалів зазвичай видають жовто-зелені або зелено-сині відтінки у фарбуванні, що не властиво природній бірюзі.

Бірюза

- ВИДИ ПРИКРАС З ІМІТАЦІЄЮ БІРЮЗИ

Існують різні аксесуари, призначені для прикраси окремих частин тіла. До них відносяться сережки, кольє, намиста, буси, кулони, каблучки, браслети, брошки, намистини, виготовлені в класичному і сучасному дизайні.

- 1. Особливо шикарно і багато виглядають прикраси з синтетичної бірюзи в золотій оправі.
- 2. Срібні вироби з каменем небесного кольору відрізняються простотою і спокоєм.
- 3. Ошатними вважаються масивні і незвичайні ювелірні вироби з великими каменями з імітацією бірюзи, які завжди притягують погляди і часто фігурують в модних колекціях. У таких аксесуарах великий мінерал грає більш важливу роль, ніж обрамляючий метал.

Кожен робить вибір прикрас з імітованою бірюзою, виходячи з власного смаку та особистих вподобань.

СКЛО: ПРИРОДНЕ І ШТУЧНЕ

Природне скло є аморфною речовиною переважно крем'янистого складу, що утворилася під дією геологічних процесів.

1. Обсидіан – скло вулканічного походження, утворюється при застиганні вулканічної лави. Обсидіан приблизно на 70% складається з кремнезему. Частіше напівпрозорий до непрозорого; кольори – чорний, коричневий, сірий, рідкий зелений, часто нерівномірна плямиста структура.

- Показник заломлення: 1,48-1,52;
- Густина: 2,3-2,6
- Твердість: 5
- Внутрішні особливості:
 - - дугоподібні, сферичні тріщини;
 - - мінеральний пил (дрібні крапки, що світяться);
 - - чорний непрозорий гематит.

Іноді непрозорий обсидіан утворює красиві декоративні різновиди, обумовлені різними включеннями.

Обсидіан веселковий(а), виріб з іризуючого обсидіану(б).



а



б

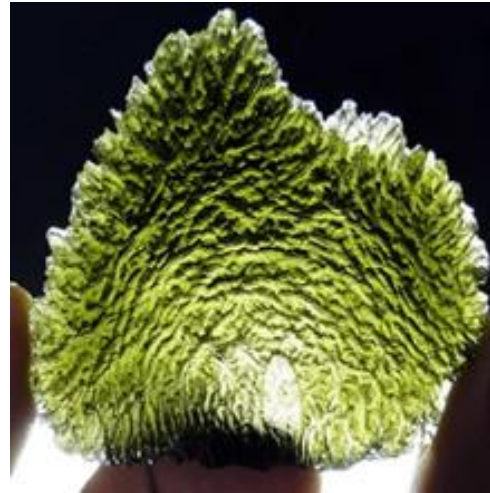
Обсидіан

- Веселковий обсидіан - непрозорий сірий до чорного з різноколірними смугами, кільцями виявляються при певному напрямі освітлення. Такий різновид обсидіану знайдений на родовищах Мексики.
- Сніжний (пластівцевий, арахісовий) обсидіан – непрозорий чорний з радіально-променистими агрегатами білого або світло-сірого польового шпату (порфіровидна структура). Чорний обсидіан, що містить округлі склуваті включення білого мінералу, названий квітковим, зустрічається в США.

2. Молдавіт (влтавініт) – представлений тектитом, що має метеоритною походження. На 75% складається з кремнезему. Прозорий до напівпрозорого, темно-зелено-зеленого до коричнево-зеленого кольору.



а



б

Молдавіт (влтавініт): а- зразки; б- шматок молдавіту; в-кабошони; г- кулон з плоскою вставкою.



в



г



а



б

Огранений молдавіт(а) і
унікальний зразок
молдавіту у формі гілки(б).

Показник заломлення: 1,48-1,52

Густина 2,3-2,5

Твердість: 5,5

Внутрішні особливості: - велика кількість газових міхурів;
-багато свілей.

Основні знахідки молдавіту ювелірної якості, придатної для ограновування відносяться до Чехії, в інших місцях даний матеріал носить свої назви – в Австралії – Австраліт, в США – Джорджіантіт.

3.Лешательеріт (Лівійське скло) – чисте кварцове скло, що утворилося в пустелі при жаркому кліматі шляхом спікання кварцового піску. Напівпрозорий, мутнуватий, має блідо жовтуватий, зеленкуватий колір з легкою опалесценцією.

- Показник заломлення: 1,46
- Густина: 2,2
- Твердість: 6
- Піддається іноді ограновуванню типу кабошон, але частіше використовують галтовані зразки.

Штучне скло

Штучне скло — найдешевший і найпоширеніший замітник ювелірного каміння. Основні скляні імітації розроблялися на основі стразів, що володіють високою дисперсією після огранювання. Спочатку стрази застосовували для імітації діамантів, пізніше навчилися виготовляти кольорові стрази. Додаючи барвники на основі оксидів міді, хрому, кобальту робили імітації смарагдів, рубінів, сапфірів. Були розроблені склади для отримання імітацій гранатів, аметистів, шпінелі і багатьох інших кольорових ювелірних каменів.

Скло, що застосовується як імітація, може бути різної прозорості: прозорі, напівпрозорі, що просвічують в тонких сколюваннях, непрозорі – смальта. Фізичні властивості їх залежать від складу, в основному від вмісту свинцю.

- Показники заломлення прозорого скла: 1,44-1,77
- Густина: 2-4,4 г/см³
- Твердість: 5-7 за шкалою Мооса
- Скло ізотропне, але з часом у нього може з'явитися оптична анізотропія.

Внутрішні особливості:

- - газові міхури різної форми;
- -свілі, згустки фарбників;
- Скло і пластмаси застосовують і для імітації напівпрозорого і непрозорого каміння – бірюзи, сердоліку, хризопразу і інших.

Окрім чисто скляних імітацій, застосовують складені матеріали (дуплети і триплети), склеєні зі скла і природного каменю. В таких матеріалах вже через лупу або мікроскоп видно газові міхурчики, розташовані в одній площині (по місцю склеювання).

Іноді досвідчений геммолог може відрізнити скло від природного каміння без приладового вивчення. Через низьку теплопровідність скло відчувається теплим на дотик. Можна порівняти по відчуттю з натуральним каменем(каміння на дотик холодне).

Венеційське скло

- Венеційське скло (англ. Venetian glass) — вироби зі скла (посуд, прикраси, люстри, статуетки, дзеркала) з міста Венеція. Ще вживають назву «муранське скло», яка пов'язана з відомими складувними майстернями з острова Мурано. Муранські ремісники досягли надзвичайних успіхів в обробці скляних виробів, їхньому забарвленні та декоруванні.
- Географічне розташування Венеції сприяло військовим, торговельним і культурним контактам із країнами Сходу. Сюди десятиліттями завозили розкішні східні килими й тканини, грецькі ікони, скульптури з мармуру й бронзи, порцелянові та скляні вироби, які дуже припали до смаку венеціанцям.
- У той час особливо славилися скляні майстерні Сирії та арабського Єгипту. Їхні вироби вивозили навіть у Китай, майстрів якого важко було здивувати віртуозно створеними речами. Однак сирійсько-єгипетські скляні вироби вражали не стільки прозорістю, скільки орнаментами, створеними емалями і позолотою. Зокрема, це стосувалося ліхтарів для мечеті, мерехтливе світло яких виглядало надзвичайно гарно ввечері.
- Із Стародавнього Єгипту й Сирії виробництво скла поширилося на Римську імперію, після поділу якої центр склоробства опинився у її східній частині, тобто Візантії. Скляні вироби та мозаїчні оздоби храмів візантійців за часів Середньовіччя справляли неабияке враження на західноєвропейських купців, мандрівників, хрестоносців. Тому після Четвертого хрестового походу серед військових трофеїв венеціанців опинилися й візантійські чаші та келихи, які були подаровані в скарбницю собору Святого Марка. А у 1204 році, коли лицарі Христа захопили Константинополь, чимало ремісників звідти втекло до Венеції. Були серед них і складуви, яких незабаром об'єднали в гільдію, і вже в 1268 році у Венеції відбулася виставка скляних виробів.

Венеційське скло

- Венеціанці рано відчули потяг до скла через його декоративні властивості, розмаїття і довготривалість кольорів, а також можливості використання в церквах для мозаїки та вітражів.
- Особливе місце серед ремісників Венеції і посіли складуви, майстри виробів зі скла. Розвиток виробництва в Венеції пов'язують з 1291 роком. Уряд Венеції тоді наказав зруйнувати скловарні майстерні в місті, а всіх складувів переселити до Мурано. Але в самій Венеції скловарінням займалися ще з V століття н. е., про що писав бенедиктинський монах Домінік. Хоча тоді тут виготовляли лише найпростіші побутові вироби та прикраси зі скла.
- Причинами переселення ремісників на острови Мурано стали як пожежонебезпечність виробництва, так і прагнення правителів Венеційської Республіки ізолювати фахівців заради збереження секретів виробництва. Адже торгівля скляними виробами з Мурано приносила Венеції значні прибутки. Заборонявся продаж навіть шматочків битого скла, а Мурано перетворили на справжнє гетто для ремісників-склодувів. Так, наприклад, майстрам заборонили виїзд з острова, а втікачів убивали наймані бандити. Покаранню піддавали і членів родини втікача. Жорстока тактика спрацювала, а Венеція декілька століть була в Європі монополістом на ринку виробів зі скла.
- У XV столітті на Мурано нараховували близько 300 скловарних майстерень, а кількість населення сягала 25 000. Майстрів з Венеції вже важко було наздогнати чи перевершити в майстерності, але муранські складуви використовували кожну можливість для втечі з острова, перетвореного на їхню довічну в'язницю. Частина оселилась у Франції. Так, з часом, технології венеційських майстрів відкрилися.
- Складуви острова Мурано славляться й сьогодні, бо їхні прикраси та аксесуари — це вишукані художні вироби ручної роботи. Одними з найвідоміших світових виробників скла залишаються муранські складувні заводи: Pauly & C., Seguso, Formia. Всі роботи муранських майстрів підписані, пронумеровані і забезпечені сертифікатом. Ціни на такі предмети не мають меж.

Майстерні в Мурано



Майстерні в Мурано



Майстерні в Мурано



Венеційське скло

- Для виробництва муранського скла традиційно використовувався пісок з французького лісу Фонтенбло, один з чистісіньких у світі. Пісок нагрівається до температури 1200—1400°.
- Розігрівши скляну масу, майстер бере спеціальну трубку з мундштуком на одному кінці і потовщенням для набирання скла на іншому. За дві тисячі років існування ремесла ця трубка не зазнала істотних змін. Додаткові декоративні матеріали можуть додаватися як у скляну масу, так і на поверхню видуваного «пухиря». Спектр виробів, що виготовляються, надзвичайно широкий: вази, келихи, блюдця, свічники, фігурки тварин, прес-пап'є, абажури, намиста і т. д.

Венеційське скло

- Частина технологій дісталася майстрам з Мурано у спадок, але багато чого вони винайшли самі.
- Забарвлення скляної маси досягалося домішками солей металів. Окрім цього, венеційські майстри використовували скляні нитки, вироби з двох шарів скла, додачу емалі та золота, бульбашок повітря, ліплені деталі, краке тощо.
- Історично старе венеційське скло не досить прозоре й на вигляд наче трохи забруднене. Мистецьку вартість йому надавали розписи кольоровими емалями та золоченням. Частину ранішніх муранських виробів знайдено в середньовічних похованнях, бо власники виробів не бажали розлучатися з ними й після смерті.
- Виникнення «лускатих» орнаментів пов'язують з іменем муранського майстра Анжело Баровієро (1424–1461). Збережене ім'я майстра — своєрідний виняток, зазвичай імена залишилися невідомими.
- Краке, кракелаж або тріщинуватість. Цього досягали завдяки перепаду температур в середині розпеченого виробу і води, куди ненадовго заглиблювали виріб. Поверхня покривалася мережею поверхневих, неглибоких тріщин, які й були головним оздобленням.

Венеційське скло

- Копіювання порцеляни. Спроби копіювати східну порцеляну робили і майстри Мурано. Використовували скло молочного забарвлення з домішками оксиду олова та розписами емалями.
- Агатове скло. Його отримували завдяки використанню різнокольорових шарів скла з розтягуванням розігрітої маси в протилежні боки. Візерунки нагадували природний камінь агат.
- Гравіювання механічними засобами поверхні скляних виробів на Мурано використовували з XVI століття. Робили це природними діамантами. Пізніше використовували хімічний засіб гравіювання.
- На початку XVII ст. виробили авантюринове скло. В розпечену жовтувато-коричневу масу додавали тирсу міді, яка при охолодженні скла набувала кристалічного стану. Подібні вироби мали безліч мерехтливих крапок в товщі скла.
- Майстри Мурано винайшли багато засобів декорування скляних виробів, кожний з яких отримав свою назву. Технології шліфували десятиліттями. Частина секретів (за висновками фахівців) зараз втрачено.

Венеційське скло



Венеційське скло

