

ДИАГНОСТИКА ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛЕКСАНДРИТА КОМПЛЕКСОМ СОВРЕМЕННЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ

Н.А. Громалова¹

На представительной коллекции природного и синтетического александрита и хризоберилла впервые выполнено комплексное исследование тонких структурных особенностей и диагностических свойств этого минерала. Показано, что однозначная геммологическая диагностика образцов неизвестного генезиса возможна лишь при проведении комплексного исследования рядом взаимодополняющих инструментальных методов: оптической микроскопии, термобарогеохимии, КР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, цветной катодолюминесценции в РЭМ, люминесцентной спектрофотометрии, электронно-парамагнитного резонанса и других. Для природного александрита в отличие от синтетического в большинстве случаев характерны: повышенное содержание примеси Fe_2O_3 , низкий уровень интенсивности люминесценции, характерная ростовая зональность, присутствие полос поглощения, характерных для OH^- групп, преимущественное вхождение Cr^{3+} в позиции M1 кристаллической структуры, размытый, усложнённый спектр ЭПР, а также большое количество газовой-жидких и твёрдофазных включений.

Ключевые слова: александрит, хризоберилл, комплексная геммологическая диагностика, инструментальные методы.

Ссылка для цитирования: Громалова Н.А. Диагностика природного и синтетического александрита комплексом современных инструментальных методов // Жизнь Земли. 2019. № 4. С. 440–448. DOI: 10.29003/m829.0514-7468.2018_41_4/440-448
Поступила 05.10.2019 / Принята к публикации 06.11.2019

THE DIAGNOSTICS OF NATURAL AND SYNTHETIC ALEXANDRITE USING SET OF ADVANCED INSTRUMENTAL TECHNIQUES

N.A. Gromalova, PhD

Lomonosov Moscow State University (the Earth Science Museum)

A comprehensive study of the structural features and diagnostic properties of natural and synthetic alexandrite's and chrysoberyl's collection has been performed. Several samples were annealed at 600, 800, and 1000°C in air and argon for obtain information about behavior of inclusions and structural impurities at elevated temperatures (about 600°C), i.e. to resolve the issue of what happens when ennobling natural samples of alexandrite. It is shown that the unambiguous gemological diagnosis of samples of unknown genesis is possible by using complex of methods: optical microscopy, thermobarogeochemistry, Raman spectroscopy, IR spectroscopy, color cathodoluminescence in SEM, luminescent spectrophotometry, electron-paramagnetic resonance, and others. The natural alexandrite crystals compared to synthetic ones are characterized in most cases by increased content of Fe_2O_3 impurity, a low level of luminescence intensity, characteristic growth zonality, absorption bands of OH^- groups, preferred occupancy Cr^{3+} of the M1-site of the crystal structure, complicated EPR spectrum, as well as fluid and various solid-phase inclusions (chrysoberyl, biotite, fluorite, quartz, muscovite, and oligoclase). The homogenization

¹ Громалова Наталья Александровна – к.г.-м.н., с.н.с. Музея землеведения МГУ, gromalnat@mail.ru.

temperatures of inclusions in Tanzanian samples indicate that it has been formed under decreased pressure and from higher temperature fluids relative to the Uralian alexandrite.

Keywords: alexandrite, chrysoberyl, complex gemological diagnosis, instrumental techniques.

Введение. Бериллиевая группа драгоценных камней очень широко используется в ювелирных изделиях. Наиболее востребованными являются камни 1 группы (согласно геммологической классификации Е.Я. Киевленко). Кристаллы alexandrita высоко ценятся из-за своей редкости, уникальной красоты и разнообразия цветовой гаммы огранённого материала. Александрит (BeAl_2O_4) – драгоценная разновидность хризоберилла, имеет изумрудно-зелёную окраску при дневном свете и фиолетово-красную при электрическом. В alexandrite часть Al^{3+} замещается на Cr^{3+} . Александрит обладает заметным плеохроизмом. Уральские alexandrites, открытые в 1830 г. и ставшие в настоящее время редкостью, до сих пор остались непревзойдёнными по яркости и контрастности цветовых переходов – от голубовато-зелёного при дневном освещении до малинового или пурпурно-красного при искусственном свете [5].

Способность alexandrita изменять окраску в зависимости от характера освещения – «alexandritовый эффект» – следствие строго определённого положения полос в спектре поглощения. Спектр поглощения alexandrita характеризуется двумя окнами пропускания – в зелёной и красной областях. Зависимость окраски alexandrita от падающего на него света связана с природой источника излучения. Спектр дневного (солнечного) света имеет максимум интенсивности в зелёной области; «окно» в зелёной области спектра (между полосами поглощения ~415 нм и ~500 нм) alexandrita пропускает эти зелёные лучи, и минерал кажется зелёным. В спектре искусственного освещения максимум интенсивности приходится на более длинноволновое излучение. Но в спектре поглощения alexandrita есть и второе «окно», которое соответствует длинам волн более 600 нм и пропускает красные лучи, из-за чего окраска меняется с зелёной на красную [4].

В настоящее время искусственные alexandrites в коммерческих масштабах выращивают, в основном, методом Чохральского, окраску придают ионами хрома. Полученные таким способом кристаллы содержат газовые пузырьки и случайные твердофазные включения треугольных и шестиугольных очертаний. Кроме того, alexandrite синтезировали и гидротермальным методом, имитирующим природный процесс, и в этом случае кристаллы наиболее сложны в диагностике [9]. В лабораториях Сибирского отделения РАН [6] получают кристаллы как из раствора в расплаве, так и газотранспортными методами. Основные свойства кристаллов, выращенных различными методами, представлены в табл. 1.

Выявление особенностей природного и синтетического alexandrita крайне важно для их диагностики, что обусловлено ценовыми характеристиками на alexandrite. В ряде случаев визуальное изучение огранённого камня достаточно для определения его генезиса, но, как правило, имеют место ситуации, когда происхождение образца вызывает многочисленные дискуссии (например, отсутствие либо неясная природа включений). Основной задачей является разработка и применение неразрушающих методов диагностики.

Общая характеристика исследованного материала. Исследования проводились с использованием широкого набора современных инструментальных методов на представительной коллекции alexandrita и хризоберилла, состоящей из природных (изумрудные копи Урала, Танзания), природных облагороженных и синтетических

Таблица 1. Свойства александрита, полученного различными методами синтеза
Table 1. Properties of alexandrite obtained by various synthesis methods

Свойство	Метод выращивания		
	газотранспортный	флюсовый	метод Чохральского
Плотность	3,65–3,70	3,71–3,73	3,65–3,75
Флуоресценция при 4400 Å	Красная или отсутствует	Красная или отсутствует	Красная
Включения	Многофазные включения с газом, кристаллами и стеклом	Вуалеобразные включения бесцветного флюса, изолированные включения с газовым пузырьком, флюсом, кристаллическими фазами	Газовые включения, кристаллические включения Pt, Ir, расплавные включения

образцов. Синтетические аналоги, использованные в этом исследовании, были получены методами гидротермального синтеза, плавления флюса, методом Чохральского, а также с применением раствор-расплавной кристаллизации [2]. Облагороженный материал был получен путём проведения серии отжигов природного александрита (Урал) при температурах $T = 600, 800, 1000^\circ\text{C}$; в воздушной и аргоновой среде; время отжига составляло от 1 до 10 часов. Эта процедура позволила получить информацию о поведении включений и структурных примесей при повышенных температурах (порядка 600°C) и, тем самым, решить вопрос о том, что происходит при облагораживании природных образцов.

Комплекс инструментальных методов, использованных для решения поставленных задач, включает: оптическую микроскопию, растровую (сканирующую) электронную микроскопию, электронно-зондовый анализ, ИК-спектроскопию, КР-спектроскопию, спектроскопию в видимой области, мессбауэровскую спектроскопию, цветную катодолюминесценцию в РЭМ, электронно-парамагнитный резонанс, люминесцентную спектрофотометрию, термобарогеохимию (криометрия включений), колориметрию и рентгенографию. Такое комплексное исследование тонких структурных особенностей и диагностических свойств александрита выполнено впервые. Параметры съёмки, результаты которых использованы в настоящем сообщении, приведены в [2, 8].

ИК-спектроскопия. Методом ИК-спектроскопии в спектрах изученных природных образцов выявлены линии OH^- в области $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, при этом группа OH^- присутствует в структуре в двух различных позициях (рис. 1а). Полоса поглощения $3230\text{--}3240\text{ см}^{-1}$ отвечает первой позиции OH^- , вторая, менее интенсивная полоса ($3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ и $3580\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) отвечает второй позиции OH^- . В спектре образцов синтетического александрита полосы, характерные для OH^- , отсутствуют (рис. 1б).

При отжиге природного александрита (Урал) ($T=600^\circ\text{C}, 1000^\circ\text{C}$, среда – воздух) полосы, характерные для группы OH^- , исчезают, при этом спектр в основной области не изменяется. Так, наличие полосы OH^- в области 3240 см^{-1} с плечом 3130 см^{-1} в образцах неизвестного происхождения позволяет с большой степенью вероятности отнести их к природным образцам. Отсутствие линии OH^- в спектре может указывать как на синтетическое происхождение, так и на природное, но впоследствии облагороженное (нагрев).

Люминесцентная спектрофотометрия. Для образцов александрита была выявлена линия испускания люминесценции красного цвета с длиной волны 669 нм ,

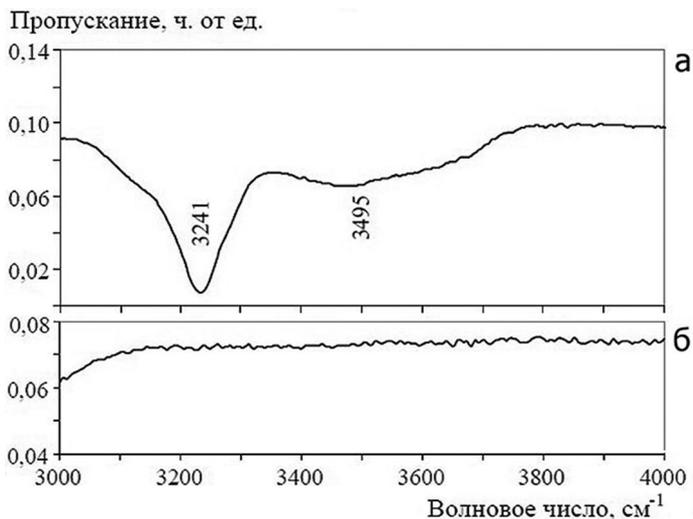


Рис. 1. ИК-спектры в области колебаний OH^- -группы образцов: а) природного александрита (Урал); б) синтетического александрита (метод Чохральского).

Fig. 1. IR spectrums (in the field of OH^- -group vibrations) of alexandrite from the Urals (a), synthetic alexandrite obtained by Czochralski Method (b).

связанная с примесью Cr^{3+} в M2 позиции, что согласуется с [10]. При сопоставлении спектров отмечено, что уровень интенсивности люминесценции природного образца низкий, а синтетического – высокий. При этом необходимо учитывать, что образцы неизвестного генезиса могут иметь высокий уровень интенсивности, подобно синтетическим, но, учитывая данные, приведенные в работе [7], которые указывают, что при $T = 400^\circ\text{C}$ интенсивность люминесценции возрастает, такие образцы могут оказаться природными, но впоследствии облагороженными.

Цветная катодолюминесценция в РЭМ. Впервые методом цветной катодолюминесценции (ЦКЛ) в растровом электронном микроскопе (РЭМ) изучены образцы природного и синтетического александрита и хризоберилла. Обнаружены ярко выраженные отличия в ростовой зональности природных и синтетических кристаллов. Природные кристаллы александрита (рис. 2а) люминесцируют в красной области спектра и имеют характерную ростовую зональность, что связано с неравномерным изоморфным замещением $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ в процессе роста. Для синтетических образцов можно отметить: 1) практически однородную по поверхности красную люминесценцию, либо наличие очень слабого контраста по интенсивности (рис. 2б), что объясняется относительно стабильными условиями кристаллизации; 2) наличие слабовыраженных округлых зон роста отражает специфический характер кристаллизации александрита, полученного методом Чохральского (рис. 2в). По характеру картин ЦКЛ полученные данные для образцов природного александрита до и после температурного нагрева не меняются, и отвечают картинам природного александрита (отмечены ярко выраженные зоны роста) (рис. 2г).

Электронно-парамагнитный резонанс. Методом ЭПР установлено распределение ионов Cr^{3+} по позициям M1 и M2 структуры александрита. Выявлено преимущественное вхождение Cr^{3+} в позиции M2 для всех исследуемых синтетических образцов и лишь двух образцов природного александрита (Урал). В большинстве же природных

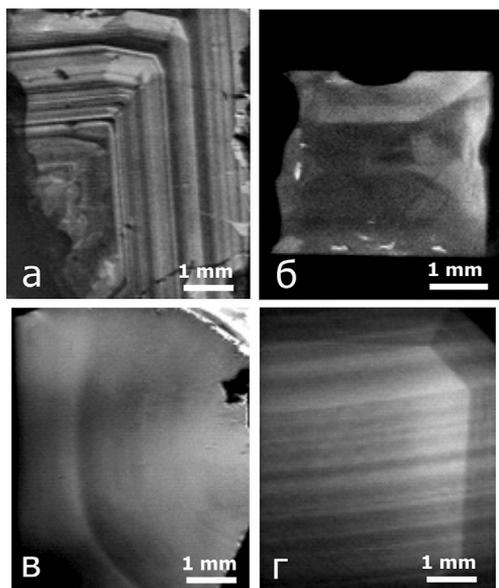


Рис. 2. Зональность кристаллов александрита: а) природный александрит (Урал); б) синтетический александрит (гидротермальный метод); в) синтетический александрит (метод Чохральского); г) природный, облагороженный александрит (огранка). Фото приведены в режиме цветной катодолуминесценции (ЦКЛ) в РЭМ.

Fig. 2. The zonation of alexandrite crystals: a) natural alexandrite (Urals); b) synthetic alexandrite (hydrothermal method); c) synthetic alexandrite (Czochralski method); d) natural treated alexandrite (cut). Photos are shown in color cathodoluminescence (CCL) in SEM.

образцов александрита и хризоберилла (Урал, Танзания) заселённость ионами Cr^{3+} позиции М1 не меньше, чем позиции М2. После проведения серии отжигов александрита при $T = 600\text{--}1000^\circ\text{C}$ продолжительностью от 1 до 10 часов, с регистрацией спектров ЭПР до и после отжигов, для некоторых образцов было установлено изменение в соотношениях интенсивностей линий Cr^{3+} , отвечающих позициям М1 и М2 (рис. 3), что может быть объяснено термической диффузией Cr^{3+} между этими позициями. В соответствии с данными

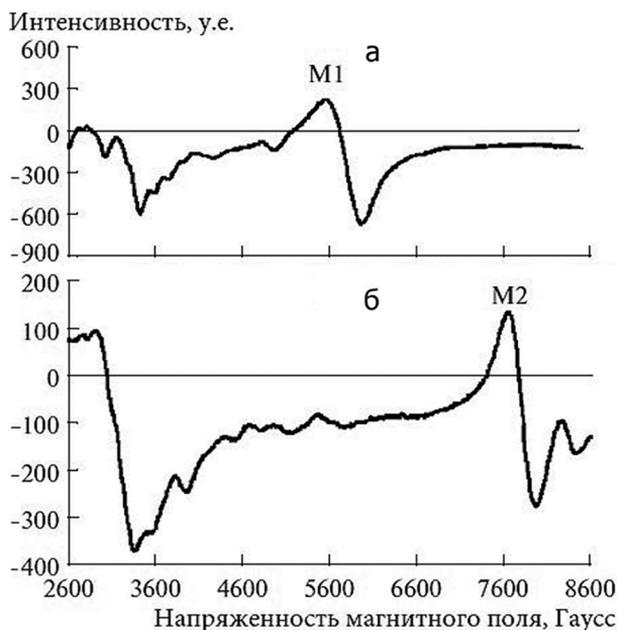


Рис. 3. ЭПР-спектр образца александрита (Урал): а) до отжига; б) после отжига в течение 10 часов при $T = 600^\circ\text{C}$, среда – аргон, $H||b$.

Fig. 3. EPR spectrum of alexandrite from the Urals: before the annealing (a), after the annealing for 10 h at 600°C in argon, $H||b$ (b).

компьютерного моделирования позиция М2 имеет большее энергетическое предпочтение к ионам Cr^{3+} по сравнению с М1 позицией [3].

Соотношение заселённости Cr^{3+} в М1 и М2 позициях зависит от температуры кристаллизации александрита, которая для синтетических образцов составляет более 1000°C , в то время как исследованные природные образцы, согласно полученным данным по термобарогеохимии, кристаллизовались в неравновесных условиях при участии среднетемпературных флюидов. В то же время наличие среди исследованных образцов двух образцов александрита (Урал), а также литературные данные [10] по александриту из месторождения Малакахета, Минас Жейрас (Бразилия) с заполнением преимущественно М2 позиции, свидетельствуют о том, что температура кристаллизации не является единственным фактором, определяющим распределение ионов Cr^{3+} по позициям М1 и М2 кристаллической структуры александрита.

Мессбауэровская спектроскопия. По результатам мессбауэровских исследований выявлено присутствие в образцах александрита и хризоберилла как двух-, так и трёхвалентного железа в различном соотношении, изоморфно входящих в кристаллическую структуру BeAl_2O_4 в октаэдрические позиции. При этом Fe^{2+} входит только в структуру хризоберилла, а Fe^{3+} присутствует как в структуре хризоберилла ($\delta = 0,30\text{--}0,35$ мм/с; $\varepsilon = 0,21\text{--}0,36$ мм/с), так и в других фазах. Во всех образцах однозначно установлено присутствие Fe^{3+} в виде мелкодисперсного гематита – Fe_2O_3 , что представлено в спектре секстетом релаксационного типа (рис. 4). Различное соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в природных образцах указывает на их генезис в различных окислительно-восстановительных условиях.

Оптическая микроскопия, КР-спектроскопия, растровая электронная микроскопия, термобарогеохимия. Результаты сравнительного анализа включений в образцах природного хризоберилла из Танзании и александрита Урала, а также синтетических кристаллов, полученных разными методами синтеза, показывают, что природные

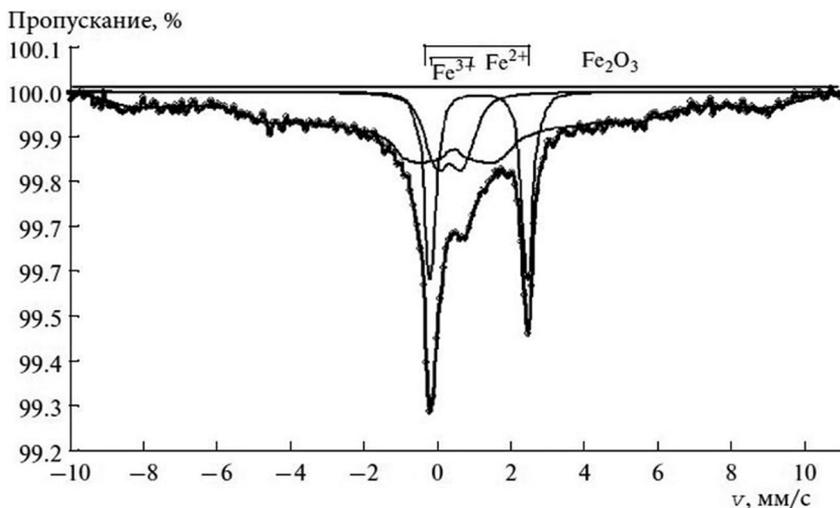


Рис. 4. Характерный мессбауэровский спектр образца хризоберилла. Положение квадрупольных дублетов Fe^{2+} и Fe^{3+} показано на рисунке.

Fig. 4. Typical Moessbauer spectrum of chrysoberyl. Position of the Fe^{2+} and Fe^{3+} doublets is shown.

кристаллы содержат большое количество твердофазных (хризоберилл, биотит, флюорит, кварц, мусковит, олигоклаз) и газовой-жидких включений.

Методами КР-спектроскопии и термобарогеохимии в природных образцах александрита (Урал) установлены газовой-жидкие (двух- и трёхфазовые) углекислотные и углекислотно-водные включения, а также твердофазные включения, представленные олигоклазом и мусковитом. Для александрита (Урал) методом растровой электронной микроскопии установлены включения хризоберилла, биотита, флюорита и кварца. Практически все включения окружены «тёмной» каймой хризоберилла, что говорит о том, что в этой области имеется пониженное содержание железа и хрома. Изученные кристаллы различны по микроморфологии и составу включений. Наличие углекислых газовой-жидких включений указывает на кристаллизацию минерала при участии флюида H_2O-CO_2 с относительно высокой плотностью. Твердофазные включения мусковита и олигоклаза свидетельствуют о том, что кристаллы хризоберилла при своём росте захватывали минералы вмещающих пород.

По данным термобарогеохимии природного александрита (Урал), температура гомогенизации первичных газовой-жидких включений составляет $292^\circ C$, температура плавления CO_2 $-57 - -58^\circ C$, что указывает на примесь низкокипящих газов, вероятнее всего метана. Данные о температуре гомогенизации включений в александрите (Урал) свидетельствуют, что минерал формировался при участии среднетемпературных низкосолёных флюидов. Данные о температуре гомогенизации включений в хризоберилле из Танзании свидетельствуют о том, что минерал формировался в условиях пониженного давления и при участии более высокотемпературных флюидов по сравнению с уральским александритом.

При исследовании александрита на оптическом микроскопе для большинства изученных образцов получены ожидаемые результаты. Для природных образцов характерны как газовой-жидкие (первичные и вторичные), так и твердофазные включения.

Включения в александрите и хризоберилле Урала и Танзании различны (рис. 5а, 5б). Включения в танзанийских образцах ориентированы в одном направлении. В отличие от уральского александрита, первичные включения в танзанийских образцах «взрывались» в процессе формирования минерала, а вторичные представляют мелкие капли, а т. к. располагавшийся в трещине раствор расшнуровался, они имеют направленный характер распределения, размер их крупнее, чем у уральских.

Для образцов александрита, синтезированного гидротермальным методом, характерны газовой-жидкие включения. Для образцов, полученных флюсовым методом,

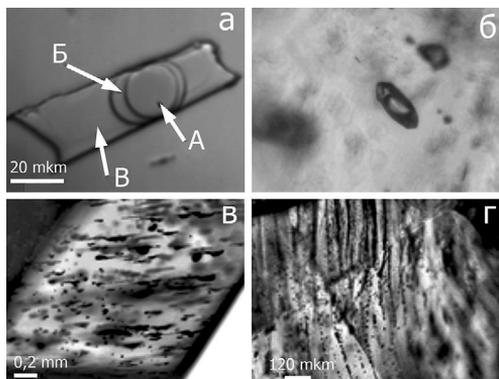


Рис. 5. а) Первичные углекислотно-водные включения в александрите Урала (А – $CO_{2г}$, Б – $CO_{2ж}$, В – водно-солевой раствор); б) Углекислотные газовые включения в хризоберилле из Танзании; в) Включения флюса в синтетическом александрите; г) включения в природном обогащенном александрите.

Fig. 5. а) Primary carbon dioxide-water (A – CO_{2g} , B – CO_{2w} , C – water-salt solution) inclusions in alexandrite of the Urals; б) Carbon dioxide gas inclusions in the chrysoberyl of Tanzania; в) Flux inclusions in synthetic alexandrite; д) inclusions in natural treated alexandrite.

характерны крупные включения флюса неправильной формы, распределённые в одной плоскости (рис. 5в). Для александрита, выращенного методом Чохральского, характерны шарообразные мелкие включения (до 2–3 мкм), распределённые в кристалле без какой-либо закономерности. Таким образом, наличие газово-жидких включений с захваченной твёрдой фракцией (минералом) в кристаллах александрита однозначно позволяет отнести их к природным.

Наиболее спорный вопрос возникает при диагностике образцов, подвергшихся температурному нагреву до высоких температур (процесс облагораживания). Как видно из рис. 5г, данные включения похожи как на включения флюса, так и на включения в природных образцах. Включения в данных кристаллах, вероятно, представляли собой многофазовые образования. При нагревании водный раствор включений частично уходил по трещинам, включения же оплавливались. В данный момент включения располагаются по залеченным трещинам. Как известно [2], при облагораживании природных образцов александрита ($T = 600^\circ\text{C}$, среда – аргон) включения претерпевают изменения – декрипитируют.

Выводы: 1. Отличительные признаки природного и синтетического хризоберилла и александрита рельефно проявляются при проведении комплексного исследования рядом взаимодополняющих инструментальных методов, в т. ч. оптической микроскопии, КР-спектроскопии, термобарогеохимии, ИК-спектроскопии, цветной катодолюминесценции в РЭМ, люминесцентной спектрофотометрии, электронно-парамагнитного резонанса.

2. Для природного александрита, в отличие от синтетического, в большинстве случаев характерны: повышенное содержание примеси Fe_2O_3 , низкий уровень интенсивности люминесценции, наличие характерной ростовой зональности, присутствие полос поглощения, характерных для OH^- групп, преимущественное вхождение Cr^{3+} в позиции M1 структуры и размытый, усложнённый спектр ЭПР. В природных образцах отмечены газово-жидкие углекислотные и углекислотно-водные, а также твердофазные включения, представленные олигоклазом, мусковитом, биотитом, кварцем, флюоритом, хризобериллом.

3. Для большинства синтетических кристаллов отмечено пониженное содержание Fe_2O_3 по сравнению с природными образцами, высокий уровень интенсивности люминесценции, отсутствие полос поглощения, характерных для OH^- групп, преимущественное вхождение Cr^{3+} в позиции M2 кристаллической структуры, в спектре ЭПР характерны чёткие, строго распределённые по составу линии, для картин ЦКЛ – практически однородная по поверхности красная люминесценция, либо наличие очень слабого контраста.

4. Для природного отожжённого александрита характерно отсутствие полос поглощения, характерных для OH^- -групп, а также переход Cr^{3+} из позиции M1 в M2 в кристаллической структуре.

5. Результаты проведенного комплексного исследования могут быть использованы как в качестве справочных данных, так и в учебном процессе. Они могут эффективно применяться на практике при геммологической диагностике для идентификации природных и синтетических драгоценных камней и установлении генезиса александрита ювелирного качества. Весьма продуктивен в этом отношении метод цветной катодолюминесценции.

Благодарности. Результаты исследований, представленные в этой статье, получены в ходе реализации научных программ по госзаданиям АААА-А16-116042010088-5

«Эволюция геодинамических обстановок и глобальные природные процессы» и АААА-А16-116042710030-7 «Музееведение и образование музейными средствами в области наук о Земле». На начальном этапе исследования были поддержаны также грантами РФФИ №09-05-00403-а и ведущих научных школ Российской Федерации (НШ – 1880.2008.5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Громалова Н.А., Прокофьев В.Ю., Урусов В.С. Сравнительный анализ включений в александрите Урала, хризоберилле Танзании и некоторых синтетических образцах // Вестник Московского Университета. Сер. 4. Геология. 2014. № 1. С. 48–53.
2. Громалова Н.А., Урусов В.С. Хризоберилл и его ювелирная разновидность – александрит. Раствор-расплавная кристаллизация и комплексное изучение состава, морфологии и свойств природных и синтетических кристаллов. Lambert Academic Publishing. 2011. 262 с.
3. Громалова Н.А., Еремин Н.Н., Урусов В.С. Атомистическое моделирование свойств смешения и локальной структуры твёрдых растворов $\text{Be}(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4$ // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37, № 3. С. 398–412.
4. Киевленко Е.Я. Геология самоцветов. М.: Земля, Ассоциация «Экост», 2001. 584 с.
5. Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984. 197 с.
6. Родионов А.Я., Новгородцева Н.А. Кристаллизация окрашенных разновидностей хризоберилла раствор-расплавным и газотранспортными методами // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов. Новосибирск: Наука, 1988. С. 182–187.
7. Солнцев В.П., Матросов В.Н., Цветков Е.Г. Центры окраски и ЭПР в хризоберилле с примесью ионов Mn и Ti // Журнал прикладной спектроскопии. 1982. Т. 37, вып. 5. С. 839–843.
8. Урусов В.С., Громалова Н.А., Вяткин С.В., Рукасов В.С., Мальцев В.В., Еремин Н.Н. // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология. 2011. Т. 4, № 2. С. 29–33.
9. Элзулл Д. Искусственные драгоценные камни. 2-е изд. М: Мир, 1986. 160 с.
10. Pinheiro M.V.B., Basilio M.S. and et al. The cause of color of the blue alexandrites from Malacacheta, Minas Gerais, Brazil // J. Gemmology. V. 27, № 3. 2000. Pp. 161–170.

REFERENCES

1. Gromalova N.A., Prokofev V.Yu., Urusov V.S. Comparative Analysis of Inclusions in Uralian Alexandrite, Tanzanian Chrysoberyl, and Several Synthetic Samples. *Moscow University Geology Bulletin*, Allerton Press Inc. (United States). **69** (1), 41–46 (2014).
2. Gromalova N.A., Urusov V.S. *Chrysoberyl and its jewelry variety – alexandrite. Flux growth and complex research of composition, morphology and properties of natural and synthetic crystals*. 262 p. (Lambert Academic Publishing, 2011) (in Russian).
3. Gromalova N.A., Urusov V.S., Eremin N.N. Atomistic modeling of the mixing properties and local structure of $\text{Be}(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4$ solid solutions. *Glass Physics and Chemistry*. **37** (3), 293–306 (2011).
4. Kievlenko E.Ya. *Geology of gems*. 584 p. (Moscow: ECOST, 2001) (in Russian).
5. Platonov A.N., Taran M.N., Balitsky V.S. *The nature of the gems color*. 197 p. (Moscow: Nedra, 1984) (in Russian).
6. Rodionov A.Ya., Novgorodtseva N.A. Crystallization of color varieties of chrysoberyl by solution-melt and gas transport methods. *Materials on genetic and experimental mineralogy. Growth and properties of crystals*. P. 182–187 (Novosibirsk: Nauka, 1988) (in Russian).
7. Solntsev V.P., Matrosov V.N., Tsvetkov E.G. Color centers and EPR in chrysoberyl with Mn and Ti ions. *J. of Appl. Spectroscopy*. **37** (5), 839–843 (1982) (in Russian).
8. Urusov V. S., Gromalova N.A., Vyatkin S. V., Rusakov V. S., Maltsev V. V., Eremin N. N. Study of structural and valence states of Cr and Fe in chrysoberyl and alexandrite with EPR and Mössbauer spectroscopy. *Moscow University Geology Bulletin*. **66** (2), 102–107 (2011).
9. Elwell D. *Man-made Gemstones*. 191 p. (Ellis Horwood Ltd., 1979, UK).
10. Pinheiro M.V.B., Basilio M.S. et al. The cause of colour of the blue alexandrites from Malacacheta, Minas Gerais, Brazil. *J. Gemmology*. **27** (3), 161–170 (2000).