

УДК 549.08:549.642

О.П. Беліченко, кандидат геологічних наук

Ю.Д. Гаєвський

ДГЦУ

К.І. Деревська, доктор геологічних наук

ННПМ НАНУ

Ю.І. Ладжун, кандидат геологічних наук

Л.Д. Фуголь

ДГЦУ

# Комплексні гемологічні дослідження дорогоцінного каміння групи піроксену

Авторами проведено дослідження геммологічних, фізических і хімічних діагностических характеристик діопсиду, хромдіопсиду, кунцита і гідденита. Образці були досліджені методами ІК-Фур'є спектроскопії, рентгенофлуоресцентного аналізу, проведено вивчення їх геммологіческих свойств.

The authors made a research of the gemological physical and chemical diagnostic characteristics of the diopside, chrome diopside, kunzite and hiddenite. The samples were studied by IR-Fourier spectroscopy methods, X-Ray fluorescence analysis, and their detailed gemological description was given.

**М**інерали групи піроксену загальновідомі як породотвірні мінерали основних і ультраосновних гірських порід та гранітних пегматитів. Серед них є різновиди, які можуть мати ювелірну якість – діопсид і сподумен.

Згідно з Законом України «Про державне регулювання видобутку, виробництва і використання дорогоцінних металів і дорогоцінного каміння та контроль за операціями з ними», дорогоцінний різновид діопсиду – хромдіопсид та сподумену – кунцит належать до дорогоцінного каміння четвертого порядку і класифікуються відповідно до ТУ У 36.2-21587162.003:2009 «Каміні дорогоцінні (другого-четвертого порядку)» [1].

Діопсид – різновид моноклінних піроксенів, силікат кальцію і магнею ланцюжкової будови. Хімічний склад діопсиду  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  ( $\text{CaO}$  – 25,9 %;  $\text{MgO}$

– 18,5 %;  $\text{SiO}_2$  – 55,6 %), зазвичай зустрічаються домішки заліза, марганцю, алюмінію, хрому, ванадію, титану.

Хромдіопсид – дорогоцінний різновид діопсиду зеленого кольору, спричиненого присутністю  $\text{Cr}^{3+}$ .

Сподумен – різновид моноклінних лужних піроксенів. Його хімічний склад  $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  ( $\text{Li}_2\text{O}$  – 8,1 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 27,4 %,  $\text{SiO}_2$  – 64,5 %).

Кунцит – дорогоцінна відміна сподумену із забарвленням від рожевого до блакитно-фіолетового кольору.

До ювелірних різновидів піроксенів, за усталеною практикою, також відносять придатні до обробки діопсиди інших кольорів (безбарвний, коричневий, чорний) та зелену прозору відміну сподумену – гіденіт.

**Діопсид.** Назва цього мінералу походить від грецьких «dis» – подвійний і

«y psis» – обличчя. Він вперше описаний французом Рене-Жюстом Гаюї (Rene Just Haüy) у 1806 році [2]. Різноманітне забарвлення діопсиду зумовлене домішками і варіює від білого до темно-зеленого, блакитного, коричневого і чорного. Звичайний діопсид частіше є білого або зеленого кольору зі скляним блиском. На ювелірному ринку виділяють декілька різновидів діопсиду, серед яких найпоширенішим є хромдіопсид, або «сибірит» (за місцем знахідок у Східному Сибіру). Це найцінніший різновид діопсиду, його яскравий зелений колір спричинений високим (до 2 %) вмістом окису хрому.

Останнім часом прикраси з хромдіопсидом стають все більш популярними. У ювелірній справі хромдіопсид найчастіше застосовують в ограненому вигляді. З боку основи призми він має

жовтуватий відтінок, а найяскравіше забарвлення спостерігається через бічні грані кристала, паралельно яким і орієнтують майданчик під час огляду. Вага оброблених каменів рідко перевищує декілька каратів.

Гарні природні зразки мінералу користуються високим попитом у колекціонерів. Декоративні гірські породи, що містять хромдіопсид, також є цінним ювелірним і виробним матеріалом.

**Сподумен.** Походження назви пов'язане з характерним блідо-сірим відтінком забарвлення (від давньогрецького «сподуменос» – перетворюється на попіл). Термін увів бразильський мінералог Ж.Б. д'Анрада де Сілва (Jose Bonifacio de Andrada e Silva) в 1800 році [2].

Сподумен зазвичай використовується як руда літію, але прозорі і характерно забарвлені рожево-фіолетові (кунцит) і зелені (гіденіт) його різновиди застосовують у ювелірній справі. Фіолетово-рожеве забарвлення кунциту пов'язане з відносно високим вмістом марганцю. Зелений колір гіденіту зумовлений присутністю в його складі хрому. Гіденіт яскраво-зеленого кольору, який видобувають на родовищі Північної Кароліни, у своєму складі має, окрім хрому, і ванадій [2]. Необхідно зазначити, що згідно з правилами CIBJO, гіденітом може називатися тільки сподумен з домішкою Cr [3]. Зелений колір в Li-сподуменах також може бути зумовлений домішкою Fe (при цьому камені будуть мати блідо-зелений, жовто-зелений колір). Такі Li-сподумени видобувають на родовищах Індії, Мадагаскару, Пакистану, Афганістану. Маса кристалів сподумену може досягати декількох кілограмів.

Основними видами облагородження сподуменів є: термообробка кунциту з метою покращення кольору, опромінення кунциту і жовтого сподумену з метою підсилення кольору, опромінення гіденіту з метою покращення кольору, просочення маслами з метою покращення зовнішнього виду і міцності.

У лабораторії ДГЦУ було проведено комплексне гемологічне дослідження дорогоцінного каміння групи піроксену методами ІЧ-Фур'є спектроскопії та рентгенофлуоресцентного аналізу (далі – РФА). Цим дослідженням передувало визначення гемологічних характеристик зразків.

**Мета роботи** – визначення гемологічних характеристик, дослідження фізичних та хімічних діагностичних властивостей дорогоцінного каміння групи піроксену.

**Об'єкти дослідження** – зразки мінералів групи піроксену (діопсид, хромдіопсид, кунцит, гіденіт) у кількості 62 штуки. Для узагальнення відібрано 18 зразків. Країни походження каменів: Бразилія, Російська Федерація, Пакистан, країни походження 6 зразків не визначено. Об'єкти для вивчення були надані операторами ювелірного ринку та відображають все різноманіття мінералів групи піроксену, які присутні на ринку коштовного каміння України. Додатково було досліджено 6 вставок з колекції ДГЦУ.

Опис та гемологічні характеристики зразків наведено в таблиці 1. Крім того, зразки було досліджено під гемологічним мікроскопом.

Під час вивчення гемологічних властивостей колекції піроксенів виявлено, що окремі зразки характеризуються особливими фізичними або оптичними властивостями. У діопсидах чорного кольору було виявлено ефект астеризму (рис. 1), а саме, у камені присутня чотирипроменева зірка на поверхні. Цей ефект пов'язують з наявністю у мінералі великої кількості голкоподібних паралельних включень [4]. Також у чорних зірчастих діопсидах виявлено здатність до намагнічування, що пов'язано з великою кількістю Fe у камені (рис. 2).



Рисунок 1. Ефект астеризму в чорному діопсиді (зразок Ру17/ Ук-41)



Рисунок 2. Чорний зірчастий діопсид на магніті (зразок Ру17/ Ук-41)

**Дослідження методом ІЧ-Фур'є спектроскопії** проводилося відповідно до «Методики діагностики дорогоцінного каміння методом ІЧ-Фур'є спектроскопії» [5]. Вимірювання виконувалися за допомогою спектрометра моделі «Nicolet 6700» виробництва «Thermo-Fisher Scientific» на приставці «Collector II» і приставці конденсатора пучка променів «Condenser» за кімнатної температури у спектральному діапазоні 7000–400  $\text{см}^{-1}$ . Кількість сканувань у циклі вимірювання – 64–3840, за роздільної здатності 4  $\text{см}^{-1}$ .

У процесі роботи було отримано якісні ІЧ-спектри досліджуваних мінералів групи піроксену. У результаті аналізу отриманих спектрів виявлено такі закономірності:

1. В усіх досліджених піроксенах виявлено піки близько 1070, 965, 865  $\text{см}^{-1}$ . Ці піки інтерпретуються дослідниками як валентні коливання типу Si-O [6, 7].
2. У діопсидах виявлено піки в діапазоні 510–470  $\text{см}^{-1}$ , що пов'язують з деформаційним коливанням типу Mg-O-Mg [7].
3. У кунцитах виявлено пік близько 588  $\text{см}^{-1}$ , який інтерпретується як коливання типу Li-O(Si) [8].
4. У сподуменах виявлено піки близько 3496, 3471  $\text{см}^{-1}$ , а також потрійні піки близько 3423, 3409, 3394  $\text{см}^{-1}$ . Ці серії піків пов'язують з коливаннями OH-груп у структурі мінералів (рис. 3) [9].
5. У деяких кунцитах та діопсидах виявлено пік близько 630  $\text{см}^{-1}$ , який інтерпретується дослідниками як валентні коливання типу O-Si-O [6].
6. Піки поглинання різної ширини виявлені в хромдіопсидах у діапазоні близько 2955, 2923, 2870, 2851  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4). Їх появу в ІЧ-спектрі пов'язують з коливаннями типу C-H масел. За інформацією постачальників сировини, такий тип поверхневої обробки (покривання маслом) використовують для запобігання руйнуванню цих каменів під час транспортування [10].

**Дослідження зразків методом РФА** проводилося відповідно до «Методики діагностики дорогоцінного каміння та його заміників методом рентгенофлуоресцентного аналізу» [11]. Вимірювання здійснено у лабораторних умовах за допомогою спектрометра енергій рентгеновського випромінювання «СЕР-01» моделі «ElvaX-Light» (далі – спектрометр ElvaX) з інтервалом досліджень від Na до U. Дослідження виконано методом якісного аналізу.

Таблиця 1. Загальна характеристика досліджуваних зразків піроксену

№ зразка	Назва	Країна походження	Колір	Опис зразка	Геометричні розміри, мм	Маса, g/ct	Показник заломлення	Густина, г/см <sup>3</sup>
Py1	Кунцит	Пакистан	блідорозово-фіолетовий	кристал	20,97*12,67*5,14	2,17 g	—	3,19
Py2	Кунцит	Пакистан	блідорозово-фіолетовий	уламок кристала	24,65*7,12*6,87	2,51 g	1,661–1,669	3,18
Py3	Кунцит	Пакистан	блідорозово-фіолетовий	уламок кристала	24,17*8,75*8,40	2,42 g	—	3,18
Py4	Кунцит	Пакистан	блідорозово-фіолетовий	уламок кристала	23,86*13,66*8,18	4,91 g	1,661–1,665	3,18
Py5	Хромдіопсид	РФ	жовто-зелений	уламок кристала	12,87*15,72*6,09	1,41 g	—	3,28
Py6	Хромдіопсид	РФ	жовто-зелений	уламок кристала	22,56*13,08*5,96	2,63 g	—	3,28
Py7	Хромдіопсид	РФ	жовто-зелений	уламок кристала	15,56*14,58*3,70	1,21 g	—	3,28
Py8	Хромдіопсид	РФ	жовто-зелений	уламок кристала	20,65*13,03*5,09	2,05 g	—	3,29
Py9	Діопсид	Бразилія	зелений	зросток кристалів	24,02*14,62*8,22	3,26 g	—	3,17
Py10	Діопсид	Бразилія	зелений	зросток кристалів	19,78*14,59*10,49	3,47 g	—	3,07
Py11	Діопсид	Бразилія	зелений	зросток кристалів	20,08*13,07*13,19	4,16 g	—	3,29
Py12	Гіденіт	—	блідорозово-зелений	уламок кристала	9,65*7,57*1,40	0,16 g	1,668–1,680	3,14
Py13	Гіденіт	—	блідорозово-зелений	уламок кристала	9,83*2,74*0,50	0,02 g	1,667–1,678	—
Py14	Гіденіт	—	блідорозово-зелений	уламок кристала	7,41*2,68*0,45	0,03 g	—	—
Py15	Гіденіт	—	блідорозово-зелений	уламок кристала	11,40*5,37*0,95	0,08 g	1,668–1,678	3,15
Py16/ Гк-19	Діопсид зірчастий	—	чорний	овал, кабошон	7,95*5,56 h 2,53	1,05 ct	1,66	3,30
Py17/ Ук-41	Діопсид зірчастий	—	чорний	овал, кабошон	8,0*6,37 h 2,78	1,27 ct	1,68	3,31
Py18/ Ук-58	Діопсид зірчастий	—	чорний	овал, кабошон	8,12*5,40 h 2,58	1,06 ct	1,67	3,30

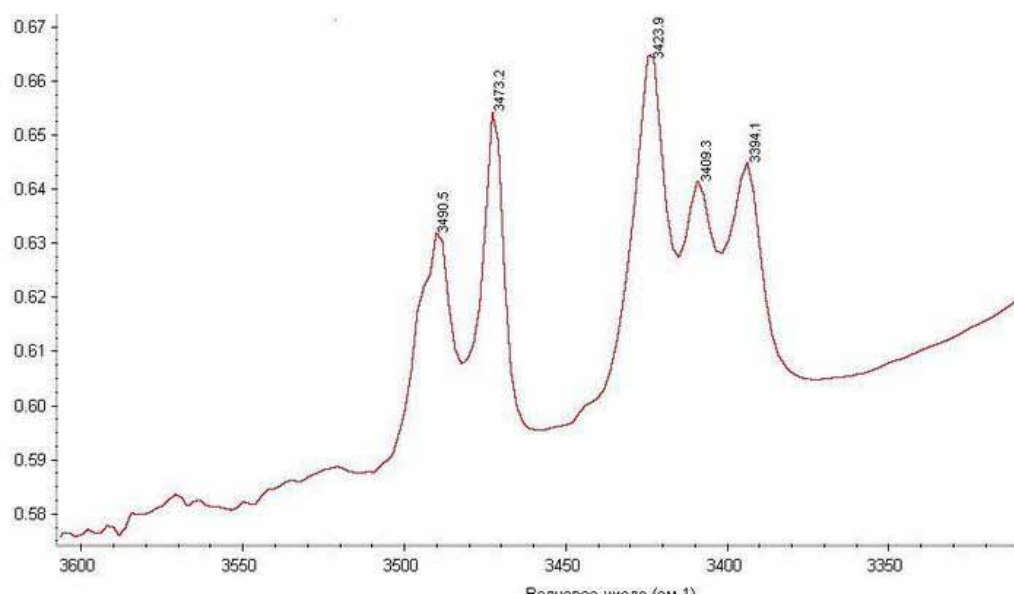


Рисунок 3. Піки близько 3496, 3471  $\text{cm}^{-1}$ , потрійні піки близько 3423, 3409, 3394  $\text{cm}^{-1}$  у блідо-фіолетовому кунциті (Пакистан, зразок Ру4), що пов'язані з коливаннями ОН-груп

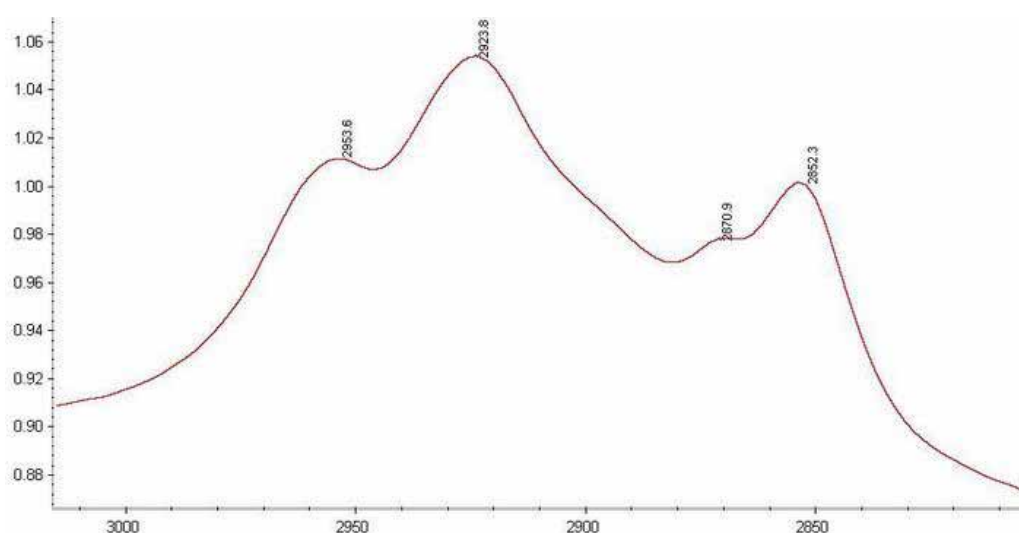


Рисунок 4. Піки близько 2955, 2923, 2870, 2851  $\text{cm}^{-1}$  у хромдіюсиді, що пов'язані з коливаннями типу С-Н масел

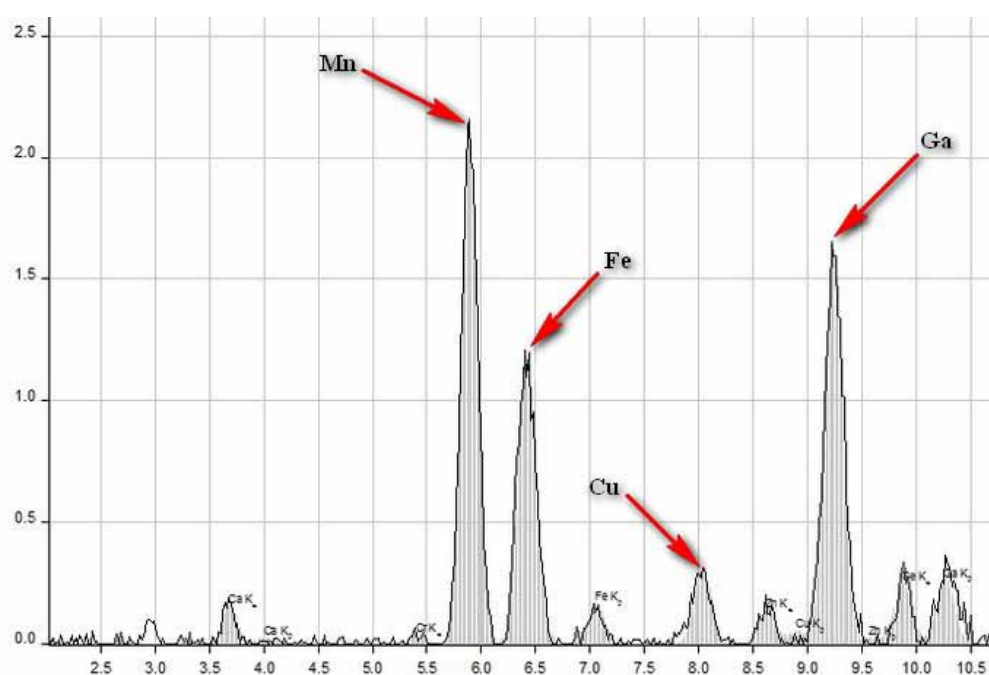


Рисунок 5. Mn у блідо-фіолетовому кунциті (Пакистан)

За результатами досліджень виявлено такі закономірності:

1. У кунцитах виявлено досить велику кількість домішок Mn, який є причиною появи рожево-фіолетового кольору в камені (рис. 5) [12].

2. Під час дослідження зразків гіденіту жовто-зеленого кольору за допомогою призматичного спектроскопа було виявлено тонкі характеристичні R-лінії у районі 500-540 нм, які свідчать про наявність Fe як елемента-барвника у цьому мінералі. Присутність Fe в зразках підтверджується дослідженням спектрів рентгенівського випромінювання. Цей елемент разом з Mn є причиною появи жовто-зеленого кольору в гіденіті [4].

3. Під час дослідження зразків діопсиду з родовищ Російської Федерації за допомогою призматичного спектроскопа було виявлено R-лінії різної товщини в районі 680-700 нм, що також пов'язують з наявністю Cr, який є причиною появи зеленого кольору [13]. Підвищений вміст Cr у цих зразках підтверджується дослідженням спектрів рентгенівського випромінювання.

4. За результатами вимірювань зелених діопсидів з родовищ Бразилії та Російської Федерації за допомогою РФА було виявлено закономірності у хімічному складі каменів, які дозволяють досить точно визначати країну їх походження. У таблиці 2 наведено інтенсивність ліній рентгенівської флуоресценції елементів-домішок (в умовних одиницях) у зразках діопсиду.

Подальше дослідження зразків діопсиду з родовищ світу може бути проведене на основі колекції Геологічного музею ННПМ НАНУ. Аналіз мінералогічних фондів Музею з метою систематизації відомостей щодо дорогоцінного каміння третього-четвертого порядку та створення мінералогічної бази даних свідчить, що мінералогічна колекція зали «Естетика каменю» містить 17 зраз-

ків хромдіопсиду у вигляді огранованих вставок і кристалів та один зразок хромдіопсиду в гірській породі. Країна походження РФ (Якутія, Алдан), в одному випадку вказане родовище – Іна-глінське. Мінералогічна колекція зали «Мінералогія» та фондосховища музею містить 33 зразки діопсиду, в тому числі хромдіопсиду, які представлені колекційними зразками, зростками з іншими мінералами, вкрапленнями у гірських породах. Країни походження – Австрія, Болгарія, РФ, Італія, Норвегія, Фінляндія, Сербія.

### Висновки

Сукупність отриманих результатів свідчить про значну перспективність комплексних досліджень гемологічних, фізичних і хімічних діагностичних властивостей об'єктів експертизи.

За результатами вимірювань вмісту елементів-домішок методом якісного РФА в зелених діопсидах з родовищ Бразилії і Російської Федерації встановлено закономірності в хімічному складі каменів, які дозволяють визначити країну походження.

Визначено речовину – масло, яке використовують для захисту сировини піроксенів від пошкоджень під час транспортування.

У зірчастих діопсидах чорного кольору виявлено здатність до намагнічування, що пов'язано з великою кількістю Fe в камені.

Використання фізичних і хімічних діагностичних властивостей дорогоцінного каміння групи піроксену, внесених до бази даних дорогоцінного каміння ДГЦУ, дозволяє в особливо складних випадках, коли неможливо діагностувати об'єкт звичайними гемологічними методами або діагностичні характеристики дуже схожі, встановити мінералогічну назву об'єкта експертизи.

### Використана література

1. ТУ У 36.2-21587162.003:2009 «Камені дорогоцінні (другого-четвертого порядку)». – Київ : Державний гемологічний центр України, 2009. – 37 с.
2. <http://www.mindat.org>
3. <http://www.cibjo.org>
4. Fritsch E. An Update on Color in Gems. Part 3: Colors Caused by Band Gaps and Physical Phenomena. / Fritsch E., Rossman, G. R. – Gems and Gemology, –1988 – 24 (2). – P. 81–102.
5. Методика діагностики дорогоцінного каміння методом ІЧ-Фур'є спектроскопії. – Київ: Державний гемологічний центр України, 2012. – 37 с.
6. Rutstein, M.S. Vibrational spectra of high-calcium pyroxenes and pyroxenoids. / Rutstein, M.S., White, W.B. – American Mineralogist, – 1971 – 56, – pp.877–887.
7. Analysis of the infrared absorption spectrum of diopside. /Omori, K. – Am.Mineral.– 1971 – 56:1607–1616.
8. Nocun M. Identification of Li-O absorption bands based on lithium isotope substitutions / M. Nocun, M. Handke – J MOL STRUC, – 596, – 2001, – pp. 145–149
9. Crystal chemistry and OH defect concentrations in spodumene from different granitic pegmatites Filip, J; Novak, M; Beran, A; Zboril, R – Physics and Chemistry of Minerals – 32 – 2006, – pp.733–746
10. Identification of filler substances in emeralds by infrared and Raman spectroscopy / Kiefert L., Hänni H.A., Chalain J.P., Weber W. – Journal of Gemology.– Vol. 1999.– 26, No. 8. – p. 487–500.
11. Методика діагностики дорогоцінного каміння та його заміників методом рентгенофлуоресцентного аналізу. – Київ: Державний гемологічний центр України, 2013. – 37 с.
12. Платонов А.Н. Природа окраски самоцветов. / Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. – М.: Недра, – 1984. – 196 с.
13. <http://minerals.gps.caltech.edu>

Таблиця 2. Елементи-домішки в діопсидах з родовищ РФ і Бразилії

Елементи-домішки	Російська Федерація	Бразилія
<b>Fe</b>	21,0-23,5	71,5-104,5
<b>Cr</b>	3,0-5,6	1,0-2,2
<b>Sr</b>	49,4-63,4	1,1-1,5
<b>Si</b>	88,0-92,4	54,0-69,0
<b>Mg</b>	5,0-5,8	2,5-3,7