Аналіз аметистів за допомогою інфрачервоної спектроскопії

ГАЄВСЬКИЙ Юрій
ГРУЩИНСЬКА Олена

УДК 549.08 В работе обосновывается возможность использования инфракрасной спектроскопии для определения генезиса аметистов.

The possibility of using of infrared spectroscopy for the determination of the amethyst genesis is proved in this work.

Мета роботи: аналіз критеріїв для визначення генезису аметистів за допомогою інфрачервоної спектроскопії (далі – ІЧ-спектроскопія).

Аметист (з грец. – "тверезий", за стародавніми повір'ями – камінь проти сп'яніння) – мінерал класу силікатів, прозорий фіолетовий різновид кварцу (SiO_2). Він має колір від блакитно-фіолетового, фіолетово-синього до темно-фіолетового, що зумовлено невеликим вмістом заліза. Відповідно до Закону України від 27 квітня 2007 р. № 995-V "Про державне регулювання видобутку, виробництва і використання дорогоцінних металів і дорогоцінного каміння та контроль за операціями з ними" аметист віднесено до дорогоцінного каміння четвертого порядку.

У гемологічній практиці встановлено залежність вартості аметистів від інтенсивності їх забарвлення (рис. 1). Природне забарвлення аметистів можна змінювати шляхом нагрівання. Воно є стійким до температури 300–500° С, а при нагріванні до температури 460–750° С отримують світло-жовті, червоно-коричневі, зелені або безбарвні різновиди цього мінералу. Є аметисти, які під дією сонячних променів втрачають свій колір (вицвітають і тьмяніють). Обробка променями радію може повернути їм первинне забарвлення [1].

Історія дослідження. З появою на ринку штучних аналогів аметисту виникла проблема його ідентифікації (рис. 2). Синтетичні аметисти вирощують двома способами: у лужному (K_2CO_3) та близькому до нейтрального (NH_4F) розчинах. Дані ІЧ-спектроскопії у комплексі з іншими методами дозволяють у багатьох випадках вирішити питання ідентифікації природного і синтетичного дорогоцінного каміння [2, 3, 4].

Більша частина синтетичних аметистів у світовій практиці вирощується з лужного розчину (K_2CO_3). Для діагностики цих аметистів найбільш інформативним параметром є наявність піка 3543 $см^{-1}$ [4] та відсутність піка 3595 $см^{-1}$ [3]. Діагностика кристалів, вирощених із нейтрального розчину, проводиться за допомогою застосування ІЧ-спектроскопії з виявленням піків 3630 $см^{-1}$, 3684 $см^{-1}$, 3664 $см^{-1}$ [2].

Експеримент. Для дослідження було відібрано п'ятдесят зразків природних аметистів та їх синтетичних аналогів. Окрім огранених вставок, для досліджень використовувалися тонкі (0,2–0,3 см) поліровані або розпиляні пластини природних і синтетичних аметистів, а також зразки у вигляді необроблених кристалів.

Рисунок 1. Природні аметисти з родовищ Болівії

Рисунок 2. Синтетичний аметист

Гемологічне дослідження. На початку експерименту було виконано гемологічне дослідження зразків аметистів та узагальнено їх характеристики:

- **Колір**: від блідо-фіолетового до темно-фіолетового.
- **Показник заломлення:** 1,54–1,55.
- **Густина**: 2,64 г/$см^3$.
- **Люмінесценція**: відсутня.
- **Внутрішня будова**: природним аметистам властива зональність забарвлення по ромбоедру, наявність двійників за японським і бразильським

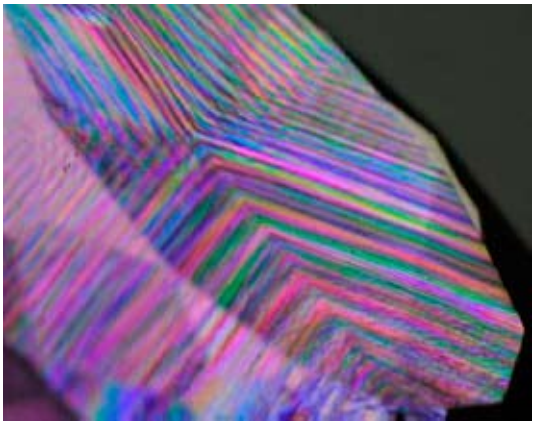

Рисунок 3. Аметист здвійникований за бразильським законом

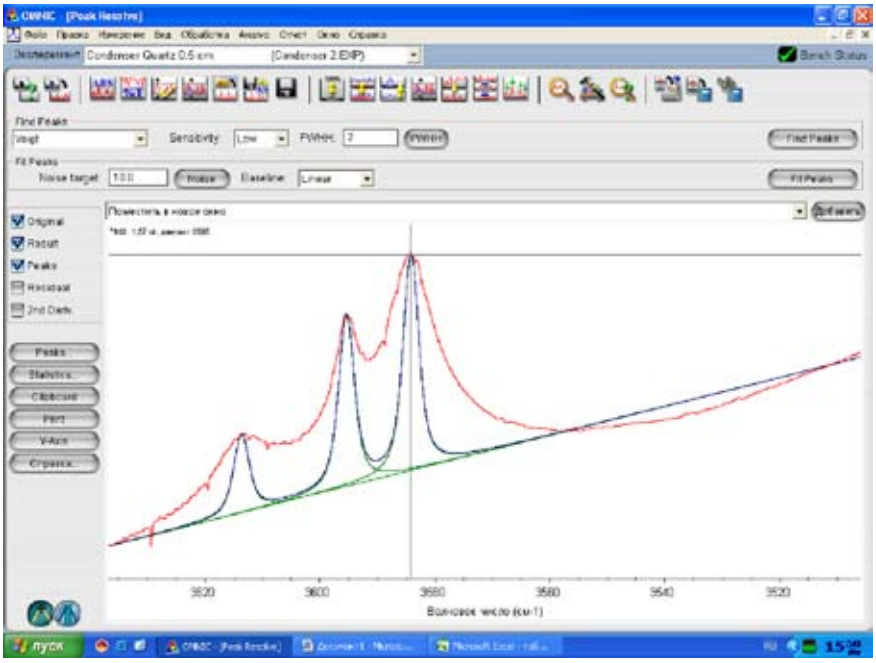

Рисунок 4. Алгоритм розрахунку параметра FWHM

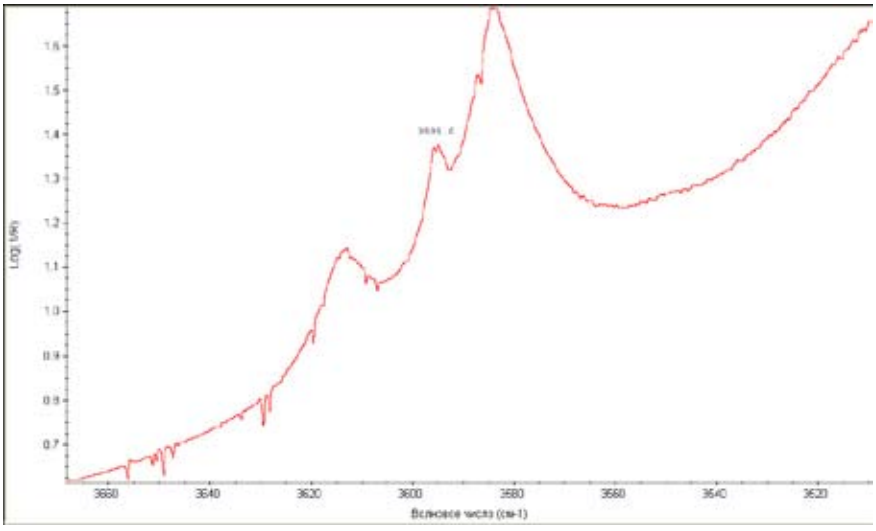

Рисунок 5. Спектр природного аметисту з наявністю піка 3595 см$^{-1}$

законами (рис. 3).

Синтетичні аметисти характеризуються специфічною внутрішньою структурою, яка виражена в наявності викривлених конічних фігур. Також є включення типу "хлібних крихт" та в поодиноких випадках "струменеві" включення.

- **Маса зразків**: 0,3–20,0 ct.

Параметри експерименту.

Вимірювання проводилося на приставках дифузійного відображення та конденсаторі пучка променів за кімнатної температури у спектральному діапазоні 4000–400 см$^{-1}$. Для отримання найкращих результатів цього дослідження шляхом експерименту було підібрано найбільш оптимальну кількість сканувань у циклі вимірювання – 300 за роздільної здатності 0,5 см$^{-1}$. Тому що лише при дотриманні таких параметрів у більшості каменів було виявлено пік 3595 см$^{-1}$.

У процесі вимірювання аметистів були отримані спектри, за допомогою яких камені було поділено на дві групи – природні та синтетичні.

Найбільш інформативною спектральною областю для дослідження аметистів є діапазон між 3500 см$^{-1}$ та 3600 см$^{-1}$, а точніше – наявність або відсутність піків 3595 см$^{-1}$ [3] та 3543 см$^{-1}$ [4]. Ці піки тривалий час вивчаються провідними дослідниками в наукових лабораторіях Західної Європи та Росії і визнані найбільш інформативними критеріями для визначення природи аметистів. Також у своїй роботі ми використали алгоритм для визначення повної ширини на напіввисоті (FWHM) піка 3595 см$^{-1}$, який дозволяє більш точно розмежувати природні і синтетичні аметисти (рис. 4) [3].

У результаті досліджень виявлено такі закономірності:

- У переважній більшості зразків природних аметистів виявлено наявність піка 3595 см$^{-1}$ (рис. 5). Щоб виявити пік 3595 см$^{-1}$, перед вимірюванням спектра необхідно зорієнтувати зразок з урахуванням його фізичних властивостей та власних характеристик (наявність огранювання, обробка поверхні, насиченість кольору, внутрішні особливості будови та наявність внутрішніх дефектів). Для отримання найкращих результатів важливо враховувати орієнтацію зразка відносно оптичної осі.
- Параметр FWHM піка 3595 см$^{-1}$ у природних аметистах

має величину 1,5–4 см$^{-1}$. Ця величина залежить від орієнтації оптичної осі досліджуваного зразка відносно джерела ІЧ-випромінення (за умови орієнтації оптичної осі зразка вздовж напрямку проходження ІЧ-променю параметр FWHM є більшим в абсолютному значенні, а у випадку проходження ІЧ-променю перпендикулярно до оптичної осі параметр FWHM у більшості зразків є меншим). Така закономірність яскраво виявлена в каменях з деяких родовищ Уругваю і Бразилії. Розрахунок параметра FWHM виконувався за допомогою програмного забезпечення “Omnic”. У цьому програмному забезпеченні пропонується декілька алгоритмів математичної обробки даного параметру. Під час дослідження було обрано алгоритм розрахунку “Voigt”, завдяки якому отримано зазначені результати.

- У досліджених синтетичних аметистах пік 3595 см$^{-1}$ не був виявлений у жодному зразку (рис. 6).
- У переважній більшості зразків синтетичних аметистів виявлено пік 3543 см$^{-1}$.
- У жодному зразку не виявлено разом піки 3595 см$^{-1}$ та 3543 см$^{-1}$ (рис. 7).

Таким чином, авторами цієї публікації були досліджені критерії визначення походження аметистів за допомогою ІЧ-спектроскопії. У результаті проведених досліджень природних і синтетичних аметистів за допомогою ІЧ-спектроскопії в комплексі з іншими гемологічними методами діагностики дорогоцінного каміння з’явилася можливість ідентифікації генезису аметистів у гемологічній лабораторії ДГЦУ.

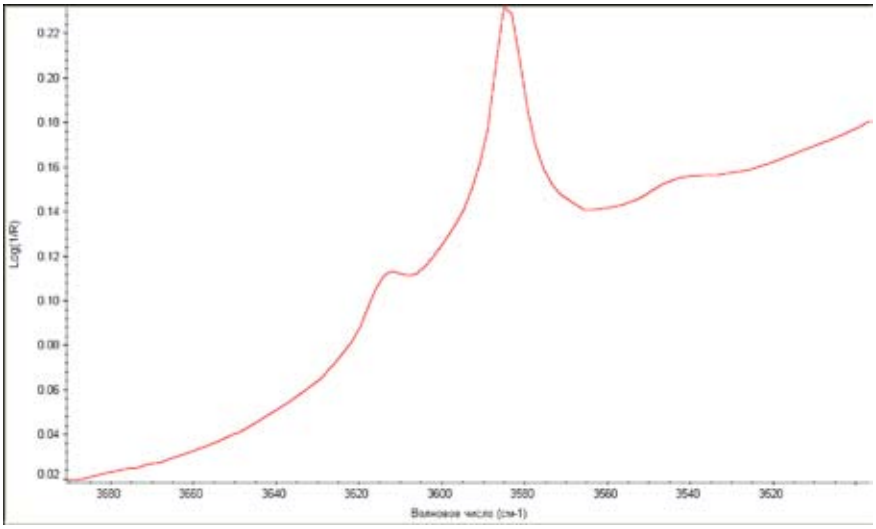

Рисунок 6. Спектр синтетичного аметисту з відсутністю піка 3595 см$^{-1}$

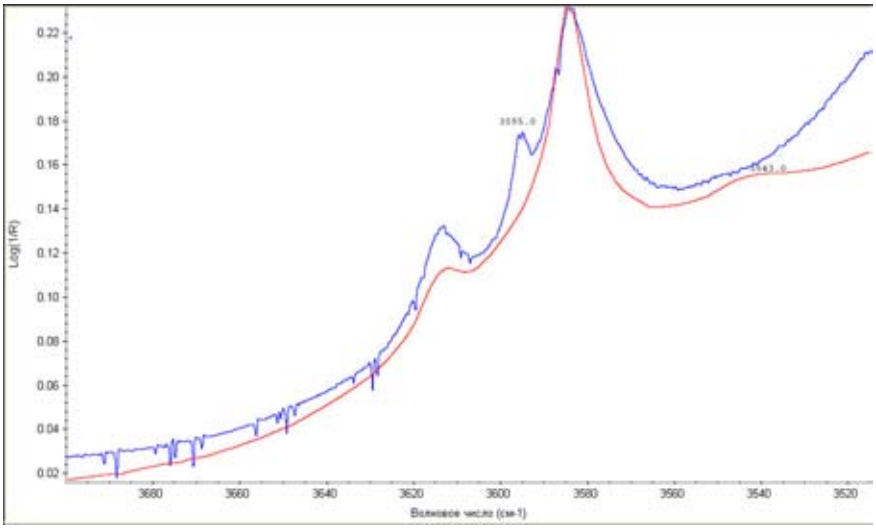

Рисунок 7. Накладені спектри природного (синій спектр) і синтетичного (червоний спектр) аметистів

Література

1. Шуман В. Драгоценные и полудрагоценные камни. / Пер. с нем. – М.: БММ АО, 2006. – 312 с.: ил.

2. Balitsky V., Balitsky D., Bondarenko G., Balitskaya O. The 3543 cm^{-1} infrared absorption band in natural and synthetic amethyst and its value in identification // Gems and Gemol., 2004. – V. 40. – P. 146–161.

3. Karampelas S., Fritsch E., Zorba T., Paraskevopoulos K.M. and Skalavounos S. Distinguising natural from synthetic amethyst: the presence and shape of the 3595 cm^{-1} // Minerology and Petrology, 2005. – V.85. P. 45–52.

4. Notari F, Boillat PY, Grobon C Discrimination des am_ethystes et des citrines naturelles et synth_etiques // Rev Gemmol AFG, 2001. – V.141-142. – P. 75–80.