

Діагностика жадеїту і нефриту за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометра

В статье показана возможность диагностики полудрагоценных камней с помощью ИК-спектроскопии на примере жадеита и нефрита.

The article proves the possibility of diagnostics of the semiprecious stone by the IR-spectroscopy method on the example of jadeite and nephrite.

Одним із важливих завдань сучасної гемології є достовірна та без значних затрат часу діагностика коштовного каміння, яке використовують у ювелірній справі. З цією метою розробляють нові методики, адаптують сучасні технічні засоби та методи дослідження, що використовують у різних галузях таких наук, як хімія, фізика, мінералогія.

Інфрачервона спектроскопія (далі – ІЧ-спектроскопія) є універсальним потужним аналітичним методом, який використовують у фундаментальних і прикладних дослідженнях різноманітних речовин. Однією з переваг ІЧ-спектроскопії є те, що за її допомогою можна отримати спектри (ІЧ-спектри) речовин у різних агрегатних станах.

У гемології характерні (індивідуальні) ІЧ-спектри мінералів викорис-

товують для проведення діагностики дорогоцінного та напівдорогоцінного каміння, виявлення синтетичних аналогів і замінників, визначення облагородження. Таку діагностику проводять на основі порівняння спектрів мінералів, що досліджують, зі спектрами попередньо створеної бази даних.

У 2010 році в Державному гемологічному центрі України (далі – ДГЦУ) було проведено науково-дослідну роботу зі створення довідкової бази даних ІЧ-спектрів напівдорогоцінного каміння. Вимірювання показників спектрів проводилося за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометра "ThermoFisher Scientific" (модель "Nicolet 6700"), який має спектральний діапазон 9600-375 cm^{-1} з максимальною спектральною роздільною здатністю 0,125 cm^{-1} . Для вимірювання було використано

приставку до ІЧ-Фур'є спектрометра "Collector II".

"Collector II" є приставкою дифузійного відбиття у спектральному діапазоні 8000-400 cm^{-1} , яку можна використовувати як для аналізу дорогоцінного, так і напівдорогоцінного каміння. Графічна обробка спектрів проводилася за допомогою програми "Origin Pro 7".

Отримані в ДГЦУ ІЧ-спектри напівдорогоцінного каміння було проаналізовано та на їх основі створено базу даних.

ІЧ-спектроскопія є важливим методом для діагностування жадеїту та нефриту, які є достатньо складними для визначення об'єктами напівдорогоцінного каміння.

Нефрит і жадеїт приваблювали давніх людей забарвленням та своїми фізичними характеристиками – в'язкістю і гарною здатністю до обробки. Жадеїт дуже цінувався у народів, що населяли

Північну Америку, а нефрит – Нову Зеландію і Китай. З них виготовляли різні предмети культу, побуту та ювелірні прикраси.

Довгий час вважалося, що нефрит і жадеїт – це один мінерал, який на ринку коштовного каміння був відомий під назвою "жад". У 1863 році французький мінералог Дамур довів, що нефрит і жадеїт є представниками зовсім різних родин мінералів: нефрит належить до родини амфіболів, а жадеїт – піроксенів.

Згідно з класифікацією, затвердженою постановою Кабінету Міністрів України "Про загальну класифікацію та оцінку вартості природного каміння" від 27 липня 1994 р. № 512, жадеїт і нефрит належать до напівдорогоцінного каміння першого порядку, окрім благородного жадеїту – імперіалу, який зараховано до дорогоцінного каміння другого порядку.

Жадеїт – це луговмісний моноклінальний піроксен, який є силікатом групи піроксенів. Назва жадеїту походить від давньоіспанського вислову "piedra de ijada" – камінь, що носять на стегні. Вважалося, що він допомагає від болю в спині і нирках (рис. 1).

Приблизна формула жадеїту $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, у якій натрій часто замінюється кальцієм, а алюміній – магнієм, залізом і хромом. Хімічний склад: SiO_2 – 59,44 %, Al_2O_3 – 25,22 %, Na_2O – 15,34 %. Як домішки присутні CaO , FeO і MgO . У природному жадеїті є ізоморфні домішки інших піроксенів, здебільшого діопсиду, геденбергіту та акміту (мінерал групи егірину). Залежно від співвідношення цих домішок розрізняють власне жадеїт, діопсид-жадеїт і хлоромеланіт [4].

Фізичні характеристики жадеїту: світлозаломлення – 1,652–1,667; густина – 3,17–3,36 г/см³ (середня 3,29 г/см³); твердість за шкалою Мооса – 6,5–7; спайність недосконала; блиск скляний; непрозорий і напівпрозорий; люмінесценція біла, зелена, сіро-блакитна, блакитно-фіолетова, коричнево-червона, іноді відсутня; риска біла.

Форми виділення у природі: найчастіше у вигляді суцільних і зернистих агрегатів, рідше – вкраплення в гірських породах.

Колір: від блідо-зеленого до смарагдово-зеленого, а також чорний,

білий, сірий, фіолетовий, помаранчевий, коричневий. Колір жадеїту зумовлений вмістом домішок: білий і світло-зелений колір – Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} ; зелений – Cr^{3+} , Fe^{2+} ; синій – Fe^{2+} , Fe^{3+} ; сірий до чорного – великою кількістю Mn^{2+} , Fe^{3+} , включенням магнетиту [3].

На світовому ринку коштовного каміння розрізняють декілька торгових сортів жадеїту:

- **imperial (імперіал)** – жадеїт високої якості, смарагдово-зелений, прозорий, тонкозернистий з однорідним забарвленням, придатний до огранювання;
- **apple green (яблучно-зелений)** – жадеїт зелений з жовтуватим відтінком;
- **Yunan jade (юнанський жад)** – жадеїт темно-зелений від напівпрозорого до непрозорого;
- **moss-in-snow (мох під снігом)** – жадеїт білий з зеленими вкрапленнями, напівпрозорий;
- **kingfisher jade (жадеїт зимородка)** – жадеїт блакитно-зелений;
- **chloromelanite (хлоромеланіт)** – темно-зелений з чорними плямами різновид жадеїту, придатний для оздоблення, виробів кустарного промислу і сувенірів [12].

Переважає більшість жадеїту на світовому ринку коштовного каміння – облагороджений жадеїт. Залежно від наявності і виду облагородження жадеїт розподіляють на три групи:

- жадеїт групи "А" – природного кольору, необлагороджений, за винятком вощення поверхні;



Рисунок 1. Жадеїт природний

- жадеїт групи "В" – пройшов двоступеневу обробку – відбілювання і заповнення полімерами;
- жадеїт групи "С" – штучно пофарбований жадеїт груп "А" або "В".

Виявити облагороджений жадеїт неруйнівним методом дуже важко. Сьогодні найбільш надійним неруйнівним методом дослідження жадеїту є інфрачервона спектроскопія за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометра [6].

Експеримент проведено в лабораторії ДГЦУ. Вимірювання ІЧ-спектрів виконано на приставці "Collector II" за кімнатної температури у спектральному діапазоні 8000–400 см⁻¹, кількість сканувань у циклі вимірювання – 64–200 за роздільної здатності 4 см⁻¹. Було виконано вимірювання 14 зразків природного жадеїту. Усі досліджувані зразки мали форму кабошона.



Рисунок 2. Жадеїт груп "А", "В", "С"

Таблиця 1. ІЧ-спектри жадеїту

ІЧ-спектри жадеїту з літературних джерел, см^{-1}	ІЧ-спектри жадеїту, отримані в лабораторії ДГЦУ, см^{-1}	З'єднання
422	455	Деформаційні Si-O
532	552	Валентні M*-O
590	597	Валентні M-O
663	663	Коливання тетраедра SiO_4
746	752	Si-O-Si
800	-	O-Si-O-коливання
858	870	O-Si-O-коливання
925	-	O-Si-O-коливання
999	996	O-Si-O-коливання
1000	-	Si-O-Si-коливання
1050	1055	Si-O-Si-коливання
1130	1100	Si-O-Si-коливання

*M – метал.

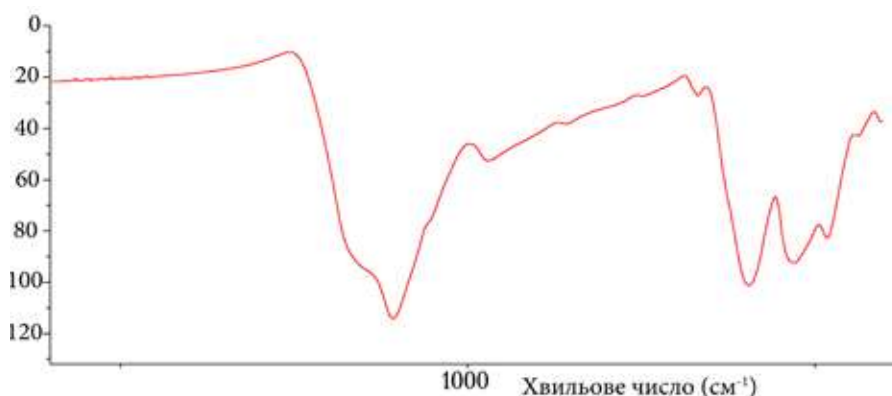


Рисунок 3. ІЧ-спектри природного жадеїту, отримані в лабораторії ДГЦУ

У процесі роботи було отримано якісні ІЧ-спектри жадеїту (табл. 1). Під час аналізу ІЧ-спектрів найбільш інформативною спектральною областю для діагностування жадеїту виявилась область $400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ (рис. 3).

Неповний збіг або відсутність деяких піків, їхню різну інтенсивність можна пояснити зміною в самих мінералах, а також їхнім станом (у розмеленому вигляді або в кабошоні). Виміряні нами ІЧ-спектри були отримані з кабошонів жадеїту, тоді як наведені у літературних джерелах – з розмеленого до порошку жадеїту.

У спектрі жадеїту смуги поглинання 1100 см^{-1} , 1055 см^{-1} , 996 см^{-1} відповіда-

ють Si-O-Si-коливанням, пік 870 см^{-1} відповідає O-Si-O-коливанням, пік 663 см^{-1} є дуже важливим для ідентифікації силікатів і відповідає коливанням тетраедра $[\text{SiO}_4]^{4-}$, піки 597 см^{-1} , 455 см^{-1} відповідають M-O-коливанням міжатомних відстаней [8].

Таблиця 2. ІЧ-спектри нефриту

ІЧ-спектри нефриту з літературних джерел, см^{-1}	ІЧ-спектри нефриту, отримані в лабораторії ДГЦУ, см^{-1}	З'єднання
448	449	Деформаційні Si-O
468	465	Деформаційні Si-O
509	489	Валентні M-O
546	549	Валентні M-O
643	-	-
663	663	Коливання тетраедра SiO_4
686	685	Si-O-Si-розтягнення
746	-	Si-O-Si-асиметричний
758	764	Si-O-Si-розтягнення
922	932	Si-O та O-Si-O-коливання
950	-	O-Si-O-коливання
998	999	O-Si-O-коливання
1000	-	O-Si-O-коливання
1060	-	Si-O-Si-коливання
1100	1032	Si-O-Si-коливання
1100	1094	Si-O-Si-коливання
3400	-	Валентні коливання OH
3700	3675	Валентні коливання OH

Нефрит – це масивний приховано-кристалічний різновид мінералів ізоморфного актиноліт-тремолітового ряду. Актиноліт і тремоліт належать до моноклінальних амфіболів, що кристалізуються у призматичному виді симетрії і містять гідроксильну групу (OH) [5]. Хімічна формула тремоліту – $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Актиноліт має аналогічний склад, але більша його частина Mg заміщена Fe, а іноді іншими металами. Приблизна хімічна формула актиноліту $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$.

Фізичні характеристики нефриту:

світлозаломлення – $1,58\text{--}1,61$; метод краплі – $1,6\text{--}1,61$; густина – $2,92\text{--}3,02\text{ г/см}^3$ (середня – $2,95\text{ г/см}^3$); твердість $6\text{--}6,5$; спайність відсутня; блиск восковий, скляний, шовковистий, жирний; непрозорий, просвічує; люмінесценція інертна; риска біла.

Колір: блідо-зелений, жовтувато-зелений, смарагдово-зелений, сіро-зелений, темно-зелений, рідше білий, блакитний, коричневий, чорний, сірий, часто плямистий.

Експеримент проведено в лабораторії ДГЦУ. Вимірювання ІЧ-спектрів виконано на приставці "Collector II" за кімнатної температури у спектральному діапазоні $8000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, кількість сканувань у циклі вимірювання – $64\text{--}100$ за роздільної здатності 4 см^{-1} . Було виконано вимірювання 16 зразків природного нефриту. Усі досліджувані зразки мали форму кабошона.

У процесі роботи було отримано ІЧ-спектри нефриту (табл. 2). Спектральна об-



Рисунок 4. Нефрит природний

ласть для діагностування нефриту збігається з аналогічною областю жадеїту (рис. 5).

У смугах поглинання 1160–900 см^{-1} піки 1162 см^{-1} , 1094 см^{-1} , 1040 см^{-1} , 1032 см^{-1} , 999 см^{-1} , 932 см^{-1} пов'язані з Si-O-Si-коливаннями міжтомних відстаней. Піки поглинання в діапазоні від 700 до 400 см^{-1} належать до деформаційних коливань O-Si-O. Також, як і в ІЧ-спектрі жадеїту, присутній пік 663 см^{-1} , який відповідає коливанням тетраедра $[\text{SiO}_4]^{4-}$. З'являються також смуги поглинання в діапазоні від 3400 см^{-1} до 3700 см^{-1} , які пов'язані з валентними коливаннями OH-груп [9].

Завдяки тому, що мінерали нефриту і жадеїту належать до класу силікатів, на перший погляд, існує подібність спектрів. Але при детальному вивченні спостерігаємо суттєву відмінність між ними (рис. 6).

В ІЧ-спектрі нефриту відзначено більше піків, ніж у спектрі жадеїту. Спектр жадеїту має суттєве поглинання в області 1100 см^{-1} , яке не помічено у спектрі нефриту. Це пов'язано з різними кремнієво-кисневими режимами розтягнення в мінералах [9]. Однією з характерних ознак спектру нефриту є наявність двох піків 756 см^{-1} та 685 см^{-1} , які відсутні у спектрі жадеїту (рис. 7). Також є розбіжності в діапазоні 600–400 завдяки різним валентним M-O-зв'язкам.

Одним з основних завдань гемології є ідентифікація мінералів, у тому числі неруйнівними методами. Це актуально для діагностування як стародавніх ювелірних прикрас, предметів культу, побутових виробів, так і сучасних виробів з нефриту та жадеїту. За допомогою ІЧ-спектроскопії можна швидко і якісно шляхом зіставлення ІЧ-спектрів провести діагностику цих напівдорогоцінних каменів.



Рисунок 5. ІЧ-спектри природного нефриту, отримані в лабораторії ДГЦУ

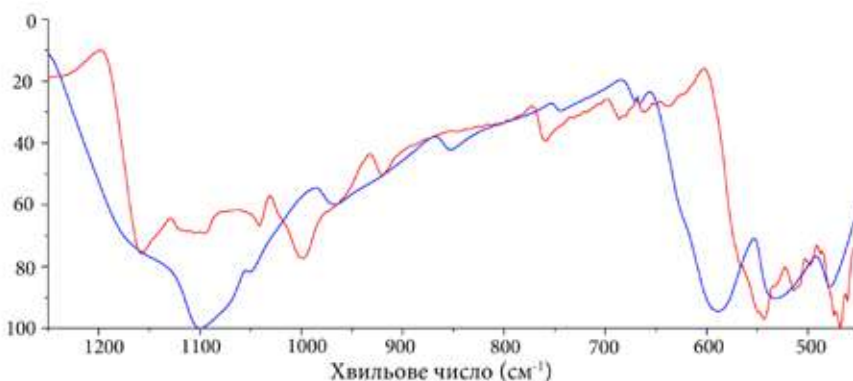


Рисунок 6. ІЧ-спектри природного нефриту і жадеїту (синій колір – жадеїт природний, червоний колір – нефрит природний), отримані в лабораторії ДГЦУ

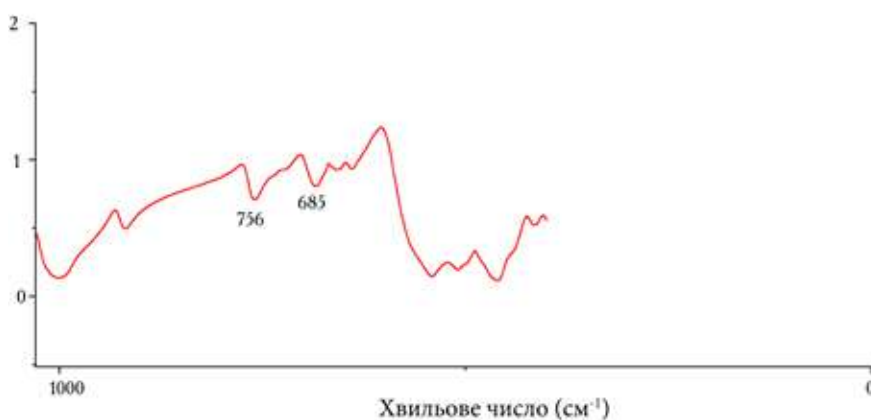


Рисунок 7. ІЧ-спектри природного нефриту, отримані в лабораторії ДГЦУ

Використана література

1. Андерсон Б. Определение драгоценных камней. – М.: Мир камня, 1996. – 456 с.
2. Балицкий В.С., Лисицина Е.Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. – М.: Недра, 1981. – 158 с.
3. Годовиков А.А. Минералогия. – М.: Недра, 1983. – 647с.
4. Киевленко Е.Я., Сенкевич Н.Н. Геология месторождений поделочных камней. – М.: Недра, 1976. – 280 с.
5. Лазаренко Е.К. Курс минералогии. – К.: Государственное издательство технической литературы Украины, 1951. – 687 с.
6. Миллер Анна М. Оценка драгоценных камней и ювелирных изделий. – М: Квинто-Консалтинг, 2010. – 440 с.
7. Сурова В.М. Атестація та експертна оцінка напівдорогоцінного каміння / Методичний посібник до навчального курсу. 3-є видання, перероблене і доповнене. – К.: Вид-во ДГЦУ, 2008. – 56 с.
8. Шишелова Т.И., Созинова Т.В., Коновалова А.Н. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах. – Изд-во "Академия Естествознания", 2010.
9. H.F.Shurvell L. Rintoul, P.M. Fredericks Infrared and Raman spectra of jade and jade minerals/ The internet journal of vibrational spectroscopy Vol 2 № 5. 2001 <http://www.ijvs.com/volume5/edition5/section2.html>
10. Kim Be Howard, A.G. Jadeite <http://www.cigem.ca/pdf/jadeite.pdf>
11. Gemological Institute of America. Gem reference guide/ Copyright 1995
12. Gemological Institute of America. Gem reference guide/ Copyright 1995.
13. <http://him.1september.ru/articlef.php?ID=200202101>
14. <http://ruff.info/all/>