

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 геммологічні дослідження дорогоцінного каміння групи піроксену

Аворами проведено исследование геммологических, физических и химических диагностических характеристик диопсида, хромдиопсида, кунцита и гидденита. Образцы были исследованы методами ИК-Фурье спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа, проведено изучение их геммологических 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.

Мінерали 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 «Камені дорогоцінні (другого–четвертого порядку) [1].

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

– 18,5 %; SiO – 55,6 %), зазвичай зустрічаються домішки заліза, марганцю, алюмінію, хрому, ванадію, титану.

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

Сподумен – різновид моноклінних лужних піроксенів. Його хімічний склад $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (Li_2O – 8,1 %, Al_2O_3 – 27,4 %, 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]. Пізноманітне 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 «сібирит» (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 огранювання. Вага оброблених каменів рідко перевищує декілька каратів.

Гарні природні зразки мінералу користуються високим попитом у колекціонерів. Декоративні гірські породи, що містять хромдіоксид, 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 СІВЮ, 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 (діоксид, хромдіоксид, 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 діоксидах 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 діоксидах виявлено здатність до намагнічування, що пов'язано з великою кількістю Fe у камені (рис. 2).



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



Рисунок 2. Чорний зірчастий діоксид 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 cm^{-1} . Кількість сканувань у циклі вимірювання – 64–3840, за роздільної здатності 4 cm^{-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 cm^{-1} . Ці піки інтерпретуються дослідниками як валентні коливання типу Si-O [6, 7].

2. У діоксидах виявлено піки в діапазоні 510–470 cm^{-1} , що пов'язують з деформаційним коливанням типу Mg-O-Mg [7].

3. У кунцитах виявлено пік близько 588 cm^{-1} , який інтерпретується як коливання типу Li-O(Si) [8].

4. У сподуменах виявлено піки близько 3496, 3471 cm^{-1} , а також потрібні піки близько 3423, 3409, 3394 cm^{-1} . Ці серії піків пов'язують з коливаннями ОН-груп у структурі мінералів (рис. 3) [9].

5. У деяких кунцитах та діоксидах виявлено пік близько 630 cm^{-1} , який інтерпретується дослідниками як валентні коливання типу O-Si-O [6].

6. Піки поглинань різної ширини виявлені в хромдіоксидах у діапазоні близько 2955, 2923, 2870, 2851 cm^{-1} (рис. 4). Їх появу в ІЧ-спектрі пов'язують з коливаннями типу C-H масел. За інформацією постачальників сировини, такий тип поверхневої обробки (покриття маслом) використовують для запобігання руйнуванню цих каменів під час транспортування [10].

Дослідження зразків методом РФА проводилося відповідно до «Методики діагностики дорогоцінного каміння та його замінників 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 ³
Ру1	Кунцит	Пакистан	блідоружево-фіолетовий	кристал	20,97*12,67*5,14	2,17 g	—	3,19
Ру2	Кунцит	Пакистан	блідоружево-фіолетовий	уламок кристала	24,65*7,12*6,87	2,51 g	1,661–1,669	3,18
Ру3	Кунцит	Пакистан	блідоружево-фіолетовий	уламок кристала	24,17*8,75*8,40	2,42 g	—	3,18
Ру4	Кунцит	Пакистан	блідоружево-фіолетовий	уламок кристала	23,86*13,66*8,18	4,91 g	1,661–1,665	3,18
Ру5	Хромдіопсид	РФ	жовто-зелений	уламок кристала	12,87*15,72*6,09	1,41 g	—	3,28
Ру6	Хромдіопсид	РФ	жовто-зелений	уламок кристала	22,56*13,08*5,96	2,63 g	—	3,28
Ру7	Хромдіопсид	РФ	жовто-зелений	уламок кристала	15,56*14,58*3,70	1,21 g	—	3,28
Ру8	Хромдіопсид	РФ	жовто-зелений	уламок кристала	20,65*13,03*5,09	2,05 g	—	3,29
Ру9	Діопсид	Бразилія	зелений	зросток кристалів	24,02*14,62*8,22	3,26 g	—	3,17
Ру10	Діопсид	Бразилія	зелений	зросток кристалів	19,78*14,59*10,49	3,47 g	—	3,07
Ру11	Діопсид	Бразилія	зелений	зросток кристалів	20,08*13,07*13,19	4,16 g	—	3,29
Ру12	Гіденіт	—	блідоружево-зелений	уламок кристала	9,65*7,57*1,40	0,16 g	1,668–1,680	3,14
Ру13	Гіденіт	—	блідоружево-зелений	уламок кристала	9,83*2,74*0,50	0,02 g	1,667–1,678	—
Ру14	Гіденіт	—	блідоружево-зелений	уламок кристала	7,41*2,68*0,45	0,03 g	—	—
Ру15	Гіденіт	—	блідоружево-зелений	уламок кристала	11,40*5,37*0,95	0,08 g	1,668–1,678	3,15
Ру16/ Гк-19	Діопсид зірчастий	—	чорний	овал, кабошон	7,95*5,56 h 2,53	1,05 ct	1,66	3,30
Ру17/ Ук-41	Діопсид зірчастий	—	чорний	овал, кабошон	8,0*6,37 h 2,78	1,27 ct	1,68	3,31
Ру18/ Ук-58	Діопсид зірчастий	—	чорний	овал, кабошон	8,12*5,40 h 2,58	1,06 ct	1,67	3,30

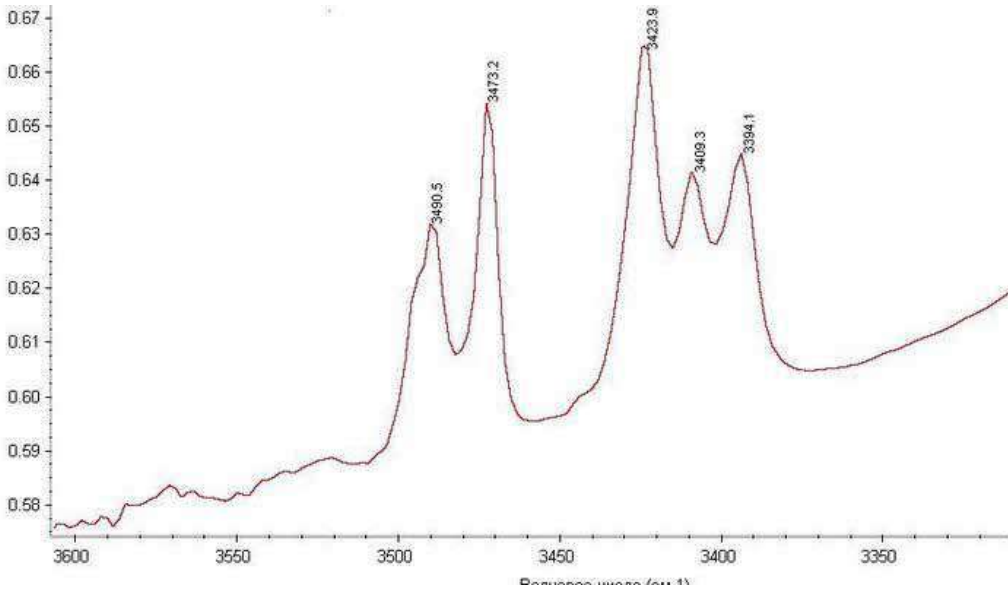


Рисунок 3. Піки близько 3496, 3471 cm^{-1} , потрійні піки близько 3423, 3409, 3394 cm^{-1} у блідо-фіолетовому кунциті (Пакистан, зразок Ру4), що пов'язані з коливаннями ОН-груп

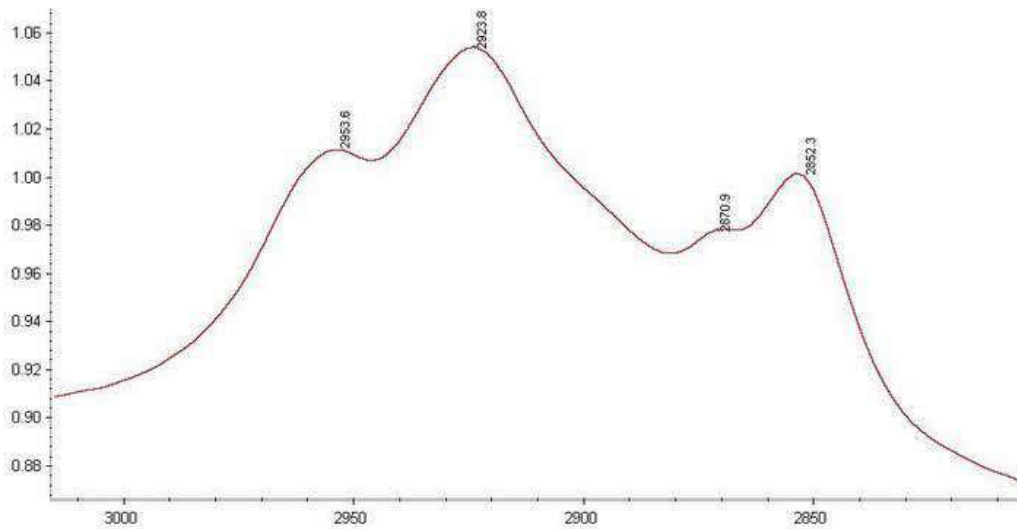


Рисунок 4. Піки близько 2955, 2923, 2870, 2851 cm^{-1} у хромдіоксиді, що пов'язані з коливаннями типу С-Н масел

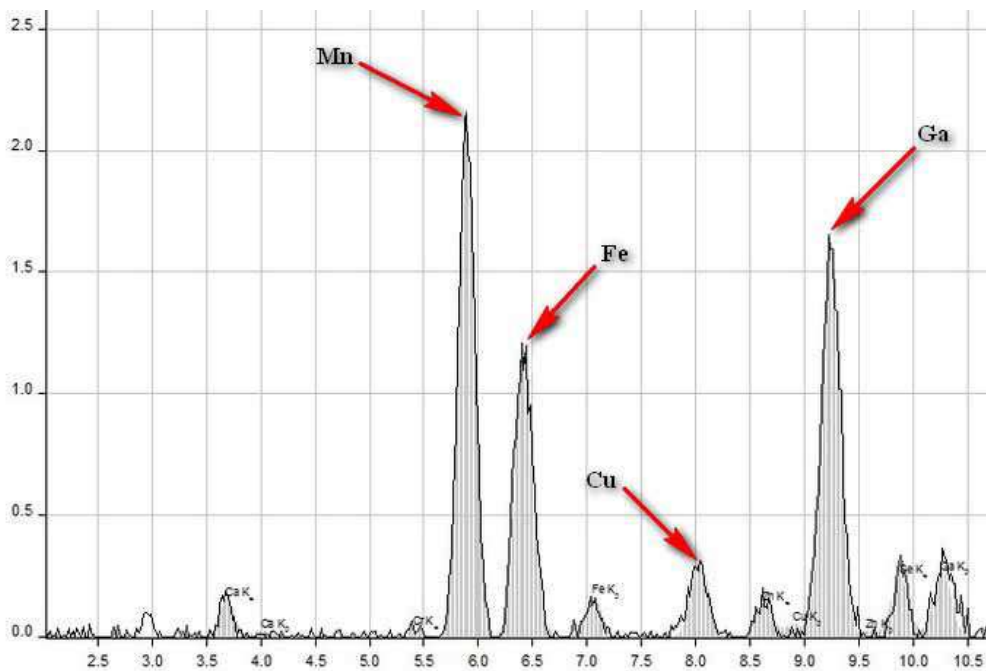


Рисунок 5. Mn у блідо-фіолетовому кунциті (Пакистан)

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 визначити 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 «Каміні 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., Chalais 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
Fe	21,0-23,5	71,5-104,5
Cr	3,0-5,6	1,0-2,2
Sr	49,4-63,4	1,1-1,5
Si	88,0-92,4	54,0-69,0
Mg	5,0-5,8	2,5-3,7