

УДК 548.32:549:550.41

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АМЕТИСТОВ В ОБЛАСТИ 3000–3700 см^{-1} И ПРОБЛЕМА ИХ РАСПОЗНАВАНИЯ

© 2004 г. В. С. Балицкий, Г. В. Бондаренко, О. В. Балицкая, Д. В. Балицкий

Представлено академиком А.А. Маракушевым 17.09.2003 г.

Поступило 18.09.2003 г.

В последнее время нами детально изучены соотношения между условиями образования и оптическим поглощением кристаллов природного и синтетического аметиста в области 3000–3700 см^{-1} с целью оценки возможностей использования ИК-спектроскопии для их распознавания. В общей сложности записаны и проанализированы ИК-спектры 580 кристаллов аметиста, выращенных в стандартных условиях [1–3]. Кроме того, для сопоставления исследовано незначительное количество (52 обр.) природных аметистов из месторождений Бразилии, Уругвая, Боливии, России, Болгарии и Африки. ИК-спектры записывали на приборе Avatar 320 FTIR (Nicolet) при комнатной температуре в неполяризованном свете с пластинок, параллельных граням $\{c\}$, $\{x\}$ и реже других ориентаций, толщиной, как правило, 2–3 мм. Появление и поведение полос поглощения изучено в зависимости от состава растворов, температуры, давления, кристаллографического направления и скорости роста, а также ионизирующего облучения (дозы до 7 Мрад, источник ^{60}Co) и отжига при температурах от 300 до 700°C.

Проведенные исследования в целом подтвердили данные [1–4 и др.] о том, что природные и синтетические аметисты, выращенные в щелочных растворах, характеризуются близкими ИК-спектрами в области 3000–3700 см^{-1} (рис. 1). В них наряду с широкой диффузной полосой с максимумом вблизи 3400 см^{-1} , связанной с присутствием в кварце кластерной (молекулярной) воды, всегда обнаруживаются две типичные полосы поглощения – интенсивная при 3585 см^{-1} и более слабая – вблизи 3612 см^{-1} , обязанные наличию в кварце ОН-дефектов [5]. Последние возникают при изоморфном замещении Si(IV) трехвалентным алюминием с привлечением в качестве зарядового компенсатора протона, расположенного в интер-

стиции вблизи дефектного тетраэдра. ИК-спектры природного и, в меньшей мере, синтетического аметиста могут быть усложнены дополнительными ОН-полосами, связанными с влиянием на ОН-дефекты различных щелочных ионов (Li^+ , Na^+ , K^+) [4, 5].

Среди полос поглощения особое значение при определении происхождения аметиста (природного или искусственного) придается полосам вблизи 3595 и 3543 см^{-1} . В частности, указано [4], что полоса вблизи 3595 см^{-1} иногда появляется в спектрах природного аметиста, но никогда не обнаруживается в спектрах его синтетического аналога. В то же время полоса вблизи 3543 см^{-1} очень редко присутствует в ИК-спектрах природного аметиста [6], но практически всегда проявлена в спектрах синтетического аметиста [4, 7, 8, 10]. Наши исследования показали, что полоса поглощения вблизи 3595 см^{-1} присутствует не только в спектрах природного аметиста, но также может проявляться в спектрах бесцветного и дымчатого природного и синтетического кварца. В то же время полоса вблизи 3543 см^{-1} обнаруживается в ИК-спектрах природного аметиста не так редко, как на это указывалось ранее. Это подтверждает недавнее сообщение о присутствии упомянутой полосы в ИК-спектрах не менее, чем в половине изученных аметистов из месторождения Цаксараи Майн (Бразилия) [9]. Вместе с тем наши исследования полностью подтвердили данные о наличии полосы вблизи 3543 см^{-1} в ИК-спектрах подавляющего большинства синтетического аметиста. Именно этой полосе придается наибольшее значение при распознавании их происхождения [10]. В связи с этим наибольшее внимание мы уделили выяснению основных закономерностей и условий появления указанной полосы в ИК-спектрах синтетического аметиста.

В результате исследований выяснилось, что полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} практически всегда присутствует в ИК-спектрах секторов роста отрицательного ромбоэдра $\langle z \rangle$ (рис. 2в) и, как правило, отсутствует в спектрах секторов роста

Институт экспериментальной минералогии
Российской Академии наук,
Черноголовка Московской обл.

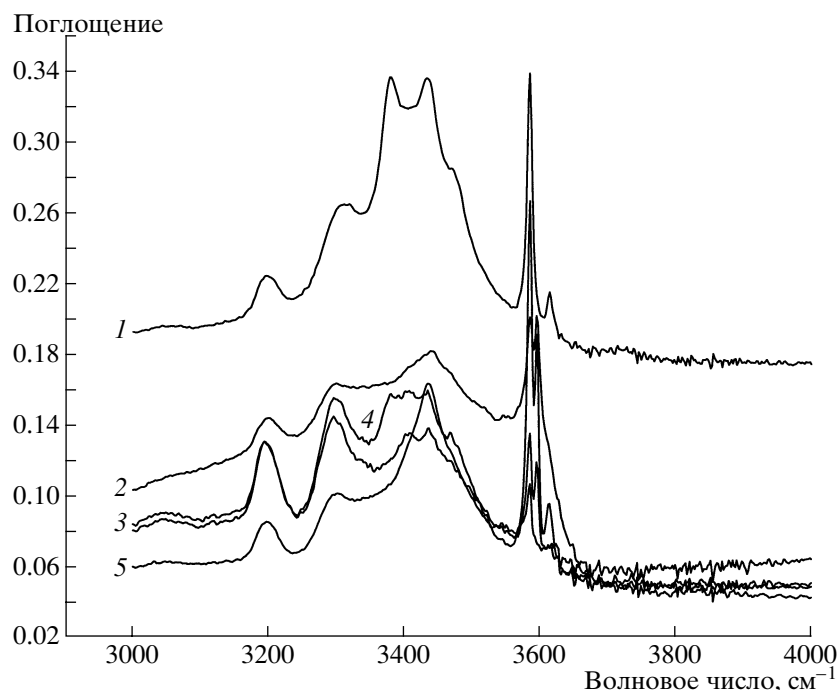


Рис. 1. Типичные ИК-спектры поглощения природного аметиста из различных месторождений. 1 – Ватиха, Средний Урал; 2, 4 – Хасаварка, Приполярный Урал; 3, 5 – Рио Гранде до Сул (Бразилия).

положительного ромбоэдра $\langle r \rangle$ тех же кристаллов (рис. 2г). В промышленности, как известно [1–3], синтетический аметист выращивается на затравках, параллельных грани отрицательного ромбоэдра $\{z\}$. Деловая часть подобных кристаллов практически полностью представлена секторами роста $\langle z \rangle$; на долю секторов роста положительного ромбоэдра $\langle r \rangle$ в них приходится не более 3–7 мас. %. Из-за очень низких скоростей роста на затравках, параллельных грани $\{r\}$, предопределяющих преимущественное развитие в кристаллах сектора роста $\langle r \rangle$, синтетический аметист практически не выращивается. Все это в целом отвечает на вопрос, почему именно полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} присутствует в ИК-спектрах подавляющего большинства синтетического аметиста. Тем не менее эта полоса все-таки иногда может одновременно присутствовать в спектрах как секторов роста $\langle z \rangle$ (рис. 2а), так и секторов $\langle r \rangle$ (рис. 2б). Кроме того, отмечаются редкие случаи, когда полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} отсутствует в спектрах обоих секторов роста (рис. 2д, е). Выявленная неоднозначность поведения указанной полосы в ИК-спектрах синтетического аметиста связана, как удалось установить, прежде всего со скоростями роста граней $\{z\}$ и $\{r\}$, которые, в свою очередь, обнаруживают прямую зависимость от состава и концентрации растворов, их температуры, давления и пересыщения. Вместе с тем скорости роста указанных граней, так же как форма и размеры выбранных

затравочных пластин определяют особенности зонально-секториального строения выращенных кристаллов и захвата ими различных типов примеси Fe(III). Ранее нами показано [11], что при скоростях роста, ниже критических, грани $\{z\}$ и $\{r\}$ захватывают только структурную аметистобразующую примесь. В этом случае полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} присутствует в ИК-спектрах обоих ($\langle z \rangle$ и $\langle r \rangle$) секторов роста синтетического аметиста. Однако по мере приближения скоростей роста к критическим значениям грани $\{z\}$ и $\{r\}$, помимо аметистобразующей примеси, начинают захватывать цитринообразующую примесь, причем критическая скорость для грани $\{r\}$ достигается при существенно меньших значениях, чем для грани $\{z\}$. Это приводит к тому, что грань $\{z\}$ захватывает только аметистобразующую примесь, а грань $\{r\}$ одновременно аметист- и цитринообразующую примеси. Полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} в этом случае проявляется в спектрах секторов роста $\langle z \rangle$ и отсутствует в спектрах секторов роста $\langle r \rangle$. В тех редких случаях, когда по тем или иным причинам скорость роста грани $\{z\}$ становится близкой к критическому значению, эта грань также начинает одновременно захватывать оба типа примеси. В результате полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} в ИК-спектрах секторов роста $\langle z \rangle$ также исчезает, подобно тому, как это имеет место в спектрах секторов роста $\langle r \rangle$. При этом показано, что с падением температуры значения критических скоростей роста граней $\{z\}$

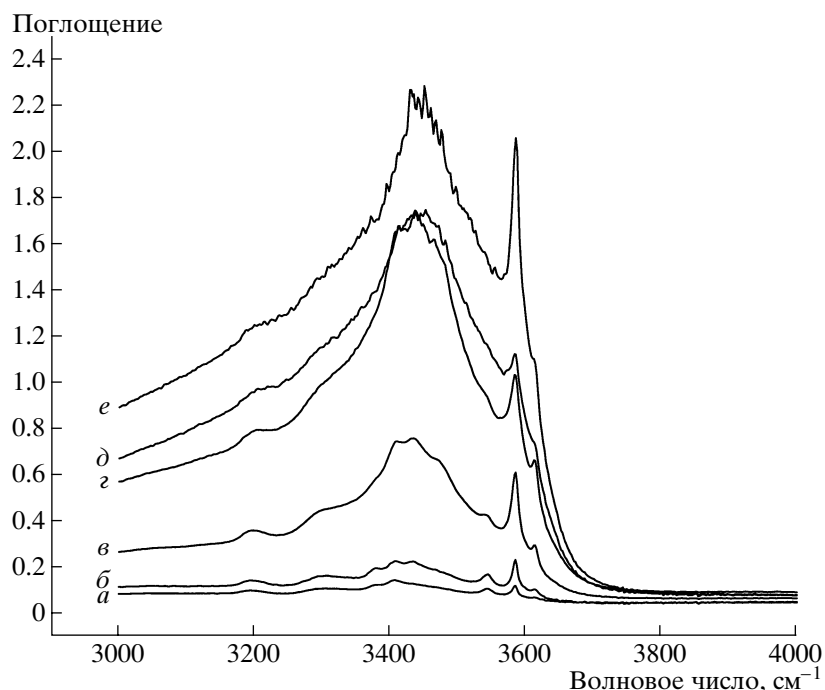


Рис. 2. ИК-спектры поглощения секторов роста $\langle r \rangle$ и $\langle z \rangle$ одного и того же кристалла синтетического аметиста, выращенного в щелочных растворах. Случай первый: полоса вблизи 3543 см^{-1} присутствует в обоих секторах роста, $\langle z \rangle$ (*a*) и $\langle r \rangle$ (*b*); случай второй: полоса вблизи 3543 см^{-1} присутствует в секторе роста $\langle z \rangle$ (*c*) и отсутствует в секторе $\langle r \rangle$ (*d*); случай третий: полоса вблизи 3543 см^{-1} отсутствует в обоих секторах роста $\langle z \rangle$ (*d*) и $\langle r \rangle$ (*e*).

и $\{r\}$ уменьшаются. Это хорошо согласуется с наблюдениями по соотношению скоростей роста зон с аметистой и цитриновой окраской в природном двуцветном аметист-цитриновом кварце и аметисте [12, 13].

Выяснена также связь полосы поглощения вблизи 3543 см^{-1} с ионизирующим облучением кристаллов, которое необходимо для проявления потенциальных центров аметистой окраски [1–3]. До γ -облучения указанная полоса поглощения отсутствует как в ИК-спектрах секторов роста $\langle z \rangle$, содержащих только аметистобразующую примесь, так и в спектрах секторов роста $\langle r \rangle$, содержащих обе примеси – аметист- и цитринообразующую. После γ -облучения подобные кристаллы приобретают аметистовую окраску, но полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} появляется только в спектрах секторов роста $\langle z \rangle$. При нагревании кристаллов до $400\text{--}420^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов указанная полоса и аметистовая окраска полностью исчезают, но после повторного облучения появляются вновь. При этом следует отметить, что полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} и аметистовая окраска связаны только опосредованно. Об этом, в частности, свидетельствует появление указанной полосы в спектрах синтетического дымчатого кварца, выращенного в содовых растворах в отсутствие железа.

Рассмотренные выше результаты относятся, главным образом, к синтетическому аметисту, выращенному в щелочных калиевых растворах. Что касается кристаллов аметиста, выращенных во фторидных средах, то их ИК-спектры поглощения имеют в области $3600\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ три специфические полосы вблизи 3630 , 3665 и 3680 см^{-1} (рис. 3), которые никогда не встречаются в спектрах как природного, так и синтетического аметиста, выращенного в щелочных калиевых растворах [2, 3].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что однозначно по ИК-спектрам поглощения можно определить только синтетический аметист, выращенный в растворах фторида аммония. Хотя полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} и характерна для подавляющего большинства синтетического аметиста, выращенного в щелочных растворах, ее присутствие в ИК-спектре отражает всего лишь один из случаев реализации таких условий роста, при которых кристаллы захватывают только аметистобразующую примесь. В том случае, когда одновременно с последней начинает захватываться цитринообразующая примесь, полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} в ИК-спектрах аметистов исчезает. Поэтому появление этой полосы в ИК-спектрах аметистов является только косвенным указанием на возмож-

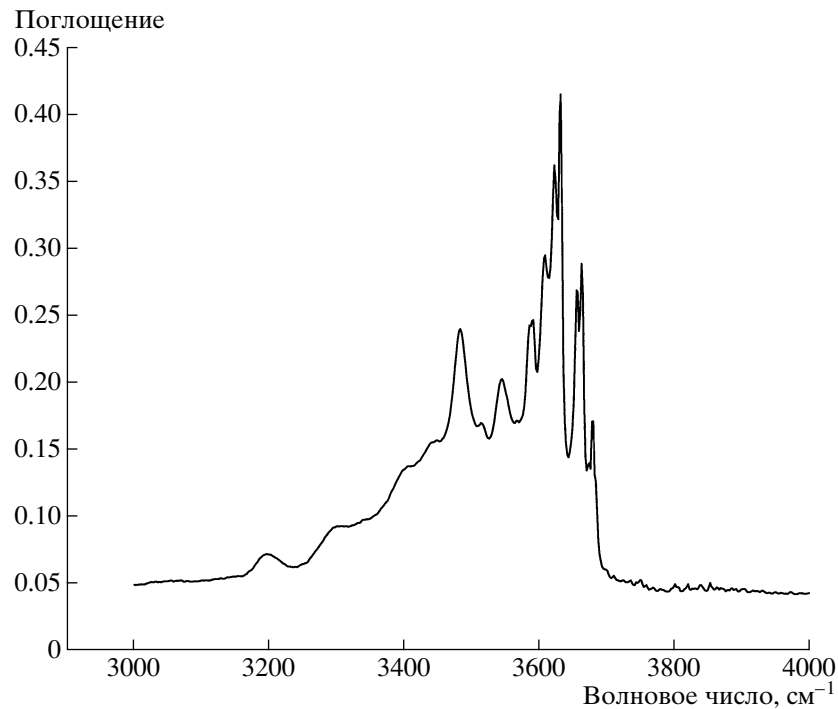


Рис. 3. Типичный ИК-спектр поглощения аметиста, выращенного во фторидных растворах.

ное их искусственное происхождение. Для однозначного решения этой проблемы необходимо проведение комплексных исследований аметиста, включающих, помимо ИК-спектроскопии, детальное изучение их внутреннего строения, твердых и флюидных включений.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 03-02-16613 и 03-03-32950).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балакирев В.Г., Киевленко Е.Я., Никольская Л.В. и др. Минералогия и кристаллофизика ювелирных разновидностей кремнезема. М.: Недра, 1979. С. 147.
2. Balitsky V.S. // Z. Dtsch. gemmol. Ges. 1980. Bd. 29. № 1/2. S. 5–16.
3. Балицкий В.С., Лисицина Е.Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. М.: Недра, 1981. С. 160.
4. Zecchini P. // Rev. gemmol. a.f.g. 1979. № 60. P. 14–18.
5. Kats A. // Philips Res. Rep. 1962. V. 17. P. 279.
6. Frisch E., Koivila J.I. // Jeweler's Circular Keystone. 1987. V. 23. № 1. P. 322–324.
7. Lind T., Schmetzer K. // J. Gemmol. 1980. V. 17. № 5. P. 411–420.
8. Balitsky V.S., Lu T., Rossman G.R. et al. // Gems and Gemol. 1999. V. 35. № 2. P. 122–134.
9. Kitawaki H. // J. Gemmol. 2002. V. 28. № 2. P. 101–108.
10. Fritsch E., Rossman G.R. // Gems and Gemol. 1990. V. 26. № 1. P. 64–75.
11. Balitsky V.S., Balitskaya O.V. // Phys. Chem. Miner. 1986. № 13. P. 415–421.
12. Леммлейн Г.Г. Труды института кристаллографии АН СССР. М.: Наука, 1951. Т. 6. С. 255–268.
13. Nassau K. Gemstone Enhancement: History, Science and State of the Art. Second Ed. Oxford: Butterworth – Heinemann, 1994. P. 252.