

Термолуминесценция и инфрачервена спектроскопия на аметисти от Южна България

Руслан Костов

Лаборатория по експериментална и техническа минералогия,
БАН, 1000 София

R. Kostov — Thermoluminescence and infrared spectroscopy of amethysts from Southern Bulgaria. Amethyst crystals of various genetic types are studied by thermoluminescence and infrared spectroscopy. The distribution of alkaline elements is correlated with AAA data. Trace element content of W, Be, Ga, Pb, Ag, etc. is also discussed. Most of the samples display a thermoluminescent peak due to lithium centers. The infrared bands of H₂O, CO₂ and OH-R (R-alkaline element) with varying intensities are considered related to the different genetic types of amethyst. K⁺ and Li⁺ ions compensate mostly Al³⁺ which substitutes Si⁴⁺ in the SiO₄ tetrahedra. The physico-chemical parameters of these amethysts also differ. Thermoluminescence and infrared spectroscopy are useful for displaying defects in the structure of amethyst which can be used as typomorphic features.

През последните двадесет години изучаването на кварц с различен генезис получи широко разпространение с въвеждането на физични методи за изследване (електронен парамагнитен резонанс, двоен електронноядрен резонанс, инфрачервена спектроскопия, термолуминесценция и др.). Бяха разшифровани редица структурни и неструктурни дефекти, което доведе до получаване на огромна информация върху реалната структура на кварца и обвързването ѝ с генетични и практически задачи.

Изследването на аметист е обусловено както от необходимостта за получаване на данни за физикохимичните параметри на кварцобразуващите разтвори, така и от практическото му значение като съпътстващ полиметални минерализации (Източни Родопи) жилин минерал.

Първо указание за аметист в България се намира в записките на пътешественика от XVIII в. С. Лузинян, на когото подарили аметист от Витоша (Бончев, 1923).

В настоящата работа за изследване са използвани аметисти с различен генезис от всички по-известни находища на този минерал у нас: Пирин (Тешево), Витоша (Владая), Централни Родопи (Могилата, Южна Петровица, Гълъбово) и Източни Родопи (Маджарово, Спахиево, Гледка и др.). Освен в посочените райони единични находки са установени и на други места, например в Сакар и Странджа планина. Бончев (1923) споменава за аметист от Рила (Белия улук²) и Сакар (Каменна могила). Най-широко разпространение аметистът има в Източните Родопи, където изгражда жили, свързани с полиметалната оловно-цинкова минерализация (Маджарово и

Т а б л и ц а 1

Генетична класификация на находища на аметист в Южна България

Генетичен тип	Вместащи скали	Характеристика на аметиста	Главни съпътстващи минерали	Находище
Минерализирани зони в пукнатини	гранити (монзонити)	къспризматични гъсто- до дъволегово оцветени кристали, скелтровидни кристали	кварц, фелдшпат	Тешево (Владая)
„Алпийски тип“ жили	гнайси, амфиболити	бледоволегови кристали, често скелтровидни	кварц, опушен кварц, ортоклаз, адулар, мусковит	Гълъбово
Високо- до среднотемпературни хидротермални находища	гнайси, амфиболити, мрамори	бледо- до умереноволегови друзи и плътни агрегати сред бял кварц	кварц, галенит, сфалерит, пирит, халкопирит, карбонати	Могилата, Осиково, Южна Петровица
Средно- до нискотемпературни хидротермални находища	трахиандезити, андезити, пирокластити	кристали, друзи и аметистови жили с най-разнообразна интензивност на оцветяване; полизо- нални жили с аметист, аметистови „рози“	кварц, халцедон, сулфиди, сулфосоли, спекуларит, хлорит, барит, карбонати	Маджарово, Спакнево, Попско
Минерализирани зони във вулканити	андезити, пирокластити	друзовиден аметист в миндални ахати и прожилки	кварц, халцедон, карбонати, зесолити	Източни Родопи (Гледка и др.)

Спахиево). Останалите находки имат главно частно минералогическо значение.

Аметистът от изучените находища е привързан към минерализирани зони в пукнатини на гранити (Тешево) и монзонити (Владая), „алпийски тип“ жили в метаморфити (Гълъбово), хидротермални високо- до средно-температурни (Мадански и Лъкински район) и средно- до нискотемпературни находища (Маджарово, Спахиево) и минерализирани участъци на лавови потоци и туфи (Източни Родопи). Характерните особености на аметиста и съпътстващите го минерали са отразени в табл. 1. Съществуващите в литературата данни по минералотермометрия на аметисти от наши находища показват, че температурата на хомогенизация варира в широки граници от 290 до 160°C (Атанасов, 1963; Найденова и др., 1971; Димитров и Кръстева, 1974; Вергилов и Петров, 1980). Допълнителните изследвания на газово-течните включения потвърждават получените данни. С най-висока температура на хомогенизация се оказва аметистовидният кварц от Гълъбово — 345—325°C. В много от образците се наблюдават трифазови включения с течен CO₂ (например аметисти от Тешево, Гълъбово, Маджарово), което говори за относително високи температури на минералообразуване.

Морфоложка характеристика на аметистови кристали с различен генезис може да се намери в трудове върху кварца у нас (Костов и др., 1964; Найденова и др., 1971). С най-голямо разнообразие на форми и размери се отличават аметистовите кристали от находище Маджарово. Тук са установени и уникални аметистови „рози“, представляващи скептровидно разцепен аметист върху по-ранен безцветен кварц (Костов, 1982).

Геохимични особености

В табл. 2 са отразени резултатите от атомноабсорбционния анализ за алкални елементи в проби от аметист. Калият, натрият и рубидият са в максимални концентрации в една от пробите на наситено оцветен аметист от Маджарово

Таблица 2

Съдържание на някои елементи-примеси по данни от атомноабсорбционен¹ и полуколи-

№	Образец	Описание	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	Rb ₂ O
1	Тешево — 14	наситеновиолетов	0,013	0,010	0,0093	0,0001
2	Тешево — 15	„	0,005	0,010	0,0010	0,0001
3	Витоша — 3	„	0,006	0,010	0,0035	0,0001
4	Гълъбово — 24	блед	0,005	0,020	0,0039	0,0001
5	Южна Петровица — 87	„	0,009	0,020	0,0075	0,0001
6	Могилата — 88	„	0,018	0,011	0,0022	0,0001
7	Маджарово — 51	тъмновиолетов	0,143	0,120	0,0019	0,0006
8	Маджарово — 58	виолетов	0,009	0,007	0,0021	0,0001
9	Маджарово — 60	тъмновиолетов	0,004	0,013	0,0031	0,0001
10	Маджарово — 70	блед	0,010	0,013	0,0105	0,0001
11	Спахиево — 91	„	0,014	0,010	0,0084	0,0002
12	Гледка — 31	„	0,005	0,020	0,0010	0,0001
13	Гледка — 33	виолетов	0,009	0,009	0,0003	0,0001
14	Горна кула — 38	„	0,008	0,010	0,0006	0,0001

Забележка. Cs₂O във всички проби е под 0,00003 %.

¹ Аналитик Т. Н. Дмитриева (ИГЕМ, АН СССР)

(№ 51), докато за лития се отбелязват повишени стойности в проби № 14 (Тешево), № 87 (Ю. Петровица), № 60 (Маджарово) и № 91 (Спахиево). Данните от полуколичествения спектрален анализ показват известни закономерности в разпределението на някои елементи-примеси (табл. 2). Така например волфрам се среща само в аметисти, които се намират в интрузивни комплекси, и тук явно съществува връзка с химизма на вместващите скали (гранити за Тешево и монзонити за Витоша). Берилият се оказва типоморфен елемент за аметистите от останалите находища. Средното му съдържание е $1-3 \cdot 10^{-4}\%$, като на порядък повече се отбелязва в проби № 88 (Могилата) и № 58 (Маджарово). Интересен е фактът, че докато при кварца от Централнородопските находища берилий се съдържа само в аметиста от Могилата, то в различните кварцови разновидности от Източните Родопи той е постоянен спътник. Галият е свързан с аметистите от средно- и нискотемпературните хидротермални находища. Максималното му съдържание ($4-6 \cdot 10^{-4}\%$) се отбелязва в проби от Маджарово (№ 51 и № 60) с наситено виолетово оцветяване. Оловото е от порядъка на $10^{-4}\%$ за повечето проби, а съдържания на един порядък по-високи подчертават металогенната специализация на образците от оловно-цинковите находища. Среброто се съдържа като примес с концентрации $1-3 \cdot 10^{-4}\%$ в аметистите от оловно-цинковите находища, така че този елемент заедно с оловото също може да се използва като индикаторен признак при търсене на нови минерализации. Лантанът е отбелязан в проби № 14 (Тешево), № 24 (Гълъбово) и № 88 (Могилата) в количества $4-6 \cdot 10^{-3}\%$. Бор е открит в две проби — № 51 (Маджарово) и № 38 (Горна кула), с концентрации $7-9 \cdot 10^{-4}\%$. Той е характерен елемент за кварцовите разновидности (без аметист) от миңдалните ахати. Чрез спектралния полуколичествен анализ се потвърдиха високите съдържания на натрий ($3 \cdot 10^{-1}\%$) в проба № 51 (Маджарово) и на литий ($3 \cdot 10^{-3}\%$) в проба № 70 (Маджарово). Единствено в проба № 31 (Гледка) е установен цирконий ($3 \cdot 10^{-3}\%$), а в № 3 (Владая) — фосфор ($4-6 \cdot 10^{-2}\%$).

ествен спектрален² анализ (‰)

W	Be	Ga	Pb	Ag	La	B
—	—	—	$4-6 \cdot 10^{-4}$	—	$4-6 \cdot 10^{-3}$	—
$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—	—
$1-3 \cdot 10^{-3}$	—	—	$4-6 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
—	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	$4-6 \cdot 10^{-3}$	—
—	—	$1-3 \cdot 10^{-4}$	$7-9 \cdot 10^{-4}$	$1-3 \cdot 10^{-4}$	—	—
—	$1-3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—	$3 \cdot 10^{-4}$	$4-6 \cdot 10^{-4}$	—
—	$4-6 \cdot 10^{-4}$	$4-6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—	$7-9 \cdot 10^{-4}$
—	$1-3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1-3 \cdot 10^{-3}$	$1-3 \cdot 10^{-4}$	—	—
—	$3 \cdot 10^{-4}$	$4-6 \cdot 10^{-4}$	$1-3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—
—	$1-3 \cdot 10^{-4}$	$1-3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
—	$4-6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$7-9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—
—	$1 \cdot 10^{-4}$	$1-3 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—
—	—	—	$1-3 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
—	$1 \cdot 10^{-4}$	$1-3 \cdot 10^{-4}$	$4-6 \cdot 10^{-4}$	—	—	$7-9 \cdot 10^{-4}$

² Аналитик А. И. Галудзина (ИГЕМ, АН СССР)

Термолуминесценция

За изследване на термолуминесцентните свойства на аметиста бяха използвани 15 проби (60 mg), които бяха нагривани равномерно при скорост $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ до температура 350°C . В получените криви на природна термолуминесценция (ТЛ) на повечето аметисти се наблюдават слаби максимуми при 280°C , а в отделни образци се отбелязват максимуми на термолуминесценция при $230, 245, 310$ и 320°C или отсъствие на естествена ТЛ (табл. 3). Началото на ТЛ на аметиста е при 200°C , а интензивността на пиковите на термоизлъчване е съвсем слаба (до 2 условни единици). Температурното положение на всеки пик е свързано с определени центрове на захващане в кварца (Серенников, 1977). Така например високотемпературният максимум при 320°C отговаря на изоморфно заместващ силиция титан в структурата на кварца, а при 310°C — на изоморфно заместващ силиция алуминий. Повечето аметисти имат крива на ТЛ с един максимум при 280°C , отговарящ на литиев компенсатор при изоморфното заместване на силиция от алуминия. Спахиевската група аметисти се засебява с максимуми при 245°C , които също вероятно се отнасят към литиеви компенсатори. Максимумът при 230°C се свързва с натриев компенсатор на заряда (Крашилъщиков и др., 1976). За нискотемпературните аметисти от андезитовите миндални ахати и прожилки е характерно отсъствие на природна ТЛ. Пик при 380°C , който се наблюдава при някои аметисти (Серенников, Тарашан, 1973), не се отчита поради припокриване от поглъщането на червеното топлинно излъчване. Тъй като спектралният състав на пиковите при 280 и 380°C е еднакъв (ивица при 520 nm , отговаряща на център FeO_4^-), счита се, че центрите на светене в аметиста са свързани с Fe^{3+} (Серенников, Тарашан, 1973). Интензивността на ТЛ на аметистите вероятно е в зависимост от примесния състав и съответно от наситеността на виолетовото оцветяване. При сравняване на аметисти с различна наситеност на цвета от находище Маджарово се установи, че най-тъмните разновидности имат минимални интензивности на пиковите на термоизлъчване.

Някои от образците бяха облъчени на гама-източник Co^{60} с доза 10^8 p, след което бяха записани криви на индуцирана (изкуствена) термолуминесценция (ИТЛ). След облъчването в кривите на термоизлъчване на аметистите се наблюдава широка вариация на температурното положение на пиковите (от 150 до 320°C) и на тяхната интензивност, която се увеличава средно с един порядък (табл. 3). Началото на ИТЛ се наблюдава около 60°C . Отсъствието на връзка между параметрите на ИТЛ на аметиста и неговите генетични, структурни и цветови разновидности показва, че обяснението на различията трябва да се търси в геоложката история на всеки отделен образец (наложени процеси, радиационен фон и др.). Наличието на множество пикове на ИТЛ показва, че в резултат на облъчването светосумата се разпределя по нови нива на захващане, свързани с най-различни примесни и радиационни дефекти. Това се потвърждава от факта, че нискотемпературните аметисти от Източните Родопи, които нямат природна ТЛ, притежават криви на ИТЛ с контрастно различаващи се максимуми и брой на пиковите, а също така и различна интензивност на пиковите.

Спектрите на рентгенолуминесценция на наситено оцветения аметист (№ 60 — Маджарово) фиксират слаби ивици от ултравиолетовата област — 410 и 480 nm , и по-интензивни ивици към видимата област — 590 и 740 nm . Тези ивици се приписват на центрове на светене, свързани с галий?, алу-

миний, желязо? и кобалт?, съответно съобразно данните на С е р е б р е н и и к о в (1978). Интересно е, че в този случай не се наблюдава ивицата 520 nm, свързана с желязния център в аметистите, но вероятно тя е отместена към дълговълновата област (590 nm), обяснението на което трябва да се търси в структурното положение на този център. Високото съдържание на галий и косвено на алуминий (по алкалните елементи) се потвърждава от спектралните анализи.

Инфрачервена спектроскопия

Десет проби от аметист под формата на полирани пластинки с дебелина до 0,5 mm бяха използвани за получаване на инфрачервени спектри при 298 и 77 K (апарат UR-10). За интерпретация на получените ивици на поглъщане са използвани работите на K a t s (1962) и П а в л и ш и н и с ъавт. (1978). В табл. 4 са нанесени честотите на ивиците на поглъщане при 77K. Дублетът при $2350\text{--}2380\text{ cm}^{-1}$, както е известно, е привързан към газообразен CO_2 и водния му разтвор. Той се проявява при повечето аметисти (без тези от Маданския район и Гледка), като максималната му интензивност се отбелязва за аметистите, свързани с рудния стадий от Маджарово и Спахиево. Широката дифузна ивица, отговаряща на вода в структурата на кварца с максимум при 3400 cm^{-1} , при ниски температури се изменя с максимум при 3240 cm^{-1} (поглъщане на леда). Наблюдава се намаляване на интензивността на поглъщането на водата при ниски температури при средно- и нискотемпературните образци и обратната тенденция при относително по-високотемпературните образци от Тешево, Витоша и Гълбово (намаляване на интензивността на ивицата на поглъщане на водата при стайна температура). Максимално е количеството на водата в аметистите от Маджарово и Спахиево, а минимално (почти отсъства) в пробата от Гледка. Ивиците на поглъщане при 3310 и 3370 cm^{-1} се приписват на хидроксилни групи, свързани директно с алуминий, който замества силиция в силиций-кислородния тетраедър. Такива ивици на поглъщане са установени в проби № 15, 3, 24, 70 и 91 и, както се вижда от табл. 4, тези аметисти притежават в спектрите си още множество ивици на поглъщане, свързани основно с литиеви и калиеви компенсатори на алуминия, намиращи се близо до хидроксилни групи, върху които оказват влияние. Така ивиците на поглъщане при 3414 , 3550 , 3578 , 3585 и вероятно 3620 cm^{-1} се привързват към хидроксилни групи, свързани с калий; 3396 , 3440 , 3478 и 3510 cm^{-1} — към хидроксилни групи, свързани с литий; 3534 cm^{-1} — към хидроксилни групи, свързани с натрий. Само в две проби (№ 3 и № 15) се отбелязват ивици на поглъщане при 3600 cm^{-1} , съответстващи на хидроксилни групи, свързани директно със силиция. В областта $3620\text{--}3680\text{ cm}^{-1}$ почти във всички образци се отбелязват множество ивици на поглъщане, които се приписват на присъствието на флуор (Б а л и ц к и й и др., 1974).

Обсъждане на резултатите

Основна роля при разпределението на алкалните елементи в кварца играе алуминият, който замества изоморфно силиция. В някои случаи компенсация на заряда се извършва от протон. За отчитането на съдържанието на алкалии като структурна примес трябва да се имат пред вид както резул-

Таблица 3

Температурно положение (°С) и относителна интензивност (отн. ед.) на пиковите на ТЛ и ИТЛ на аметисти

№	Образец и номер	ТЛ					ИТЛ						
		230	245	280	310	320	150	185	230	250	280	320	
1	Тешево — 14			0,3									
2	Владая — 3			0,2									
3	Гълъбово — 24					2,2							
4	Южна Петровица — 87	1,1											
5	Могилата — 88		0,4	0,6									
6	Маджарово — 58				0,9		4,2					8,5	
7	Маджарово — 70			0,1						6,7	10	28	
8	Маджарово — 60			0,1									
9	Маджарово — 123			0,2				1,6		2,4			3,7
10	Маджарово — 125			0,3			1,7			2,9	3,9		
11	Спахиево — 91		0,6										
12	Спахиево — 120		1,9	1,4				5,8	5,9	4,9			3,6
13	Гледка — 33			1,4									
14	Гледка — 142						0,1					0,4	
15	Груево — 143						5,8		9,5			5,2	5,3

татите от атомноабсорбционния анализ, така и данните от термолуминесценцията и инфрачервената спектроскопия, с които те взаимно се допълват. Спектроскопските методи и термолуминесценцията отчитат само структурни примеси и в това се състои главното им предимство пред количествените и полуколичествените химични анализи.

При съпоставяне на резултатите от табл. 2, 3 и 4 могат да се направят следните изводи: а) съдържанието на структурен алуминий се установява по кривите на термолуминесценция (директно и косвено чрез компенсаторите на заряда) и по инфрачервените спектри (ивиците на поглъщане при 3310 и 3370 cm^{-1} и косвено чрез всички ивици на поглъщане, свързани с хидроксилни групи, смущавани от алкален елемент); б) високите съдържания на натрий от химичните анализи се потвърждават от инфрачервените спектри за № 24 и от кривата на термоизлъчване за № 87; в) високите концентрации на литий се фиксират от инфрачервените спектри и кривите на термоизлъчване едновременно (според Комов (1982) ОН — Li ивици на поглъщане отговарят на съдържания $1.10^{-3}\%$); г) наличието на калий се потвърждава от инфрачервените спектри и този елемент се фиксира чрез ОН — К ивици на поглъщане само в природни аметисти. Прави впечатление отсъствието на ОН — К ивици на поглъщане в проби № 87 и № 60, където главна роля вероятно играят натриеви и литиеви компенсатори съответно. Тези проби имат и визуално най-слабо оцветяване. Досега не е ясно защо в инфрачервените спектри не се проявяват всички ивици на поглъщане, свързани с дадена ОН — R (R — алкален йон) група.

От гореприведените данни става ясно, че като главни компенсатори на заряда в структурата на аметистите заедно с алуминия влизат литий и калий. Указаните особености показват, че по инфрачервените спектри аметистите се различават от другите кварцови разновидности в противовес на схващането на Вергилов и Петров (1980) и в потвърждение на фундаменталната работа на Kats (1962).

За отчитане на физикохимичните параметри на минералообразуване по данни от инфрачервената спектроскопия на кварц Комов (1982) използва отношенията между площите на различен тип ивици на поглъщане.

Таблица 4
Иници на поглъщане (cm^{-1}) от инфрачервените спектри на аметист

№	Образец	2350	2900—3700	3310	3370	3396	3414	3440	3478	3510	3534	3550	3578	3585	3600	3620	3665	3680
1	Тешено — 15	++	++	++	++		+	++	++					+	++	++	++	+
2	Влада — 3	++	++	++	++			++	++				+	+	++	++	++	+
3	Гълъбово — 24	++	++	++	++			++	++		+	+	+	+	++	++	++	+
4	Южна Петровица — 87	++	++	++	++		+	++	++				+	+	++	++	++	+
5	Могилата — 88	++	++	++	++			++	++						++	++	++	+
6	Маджарово — 58	++	++	++	++	+		++	++				+		++	++	++	+
7	Маджарово — 60	++	++	++	++			++	++						++	++	++	+
8	Маджарово — 70	++	++	++	++			++	++	+					++	++	++	+
9	Спахиево — 91	++	++	++	++			++	++						++	++	++	+
10	Гледка — 31	++	++	++	++			++	++						++	++	++	+

+ — слабо проявена ивица на поглъщане.
++ — силно проявена ивица на поглъщане.

Така за температурата на образуване се съди по отношението $\frac{\text{OH}-\text{Li}}{\text{OH}-\text{Al}}$ и тъй като концентрацията на H^+ зависи от температурата, то с увеличение на температурата на образуване ще се намалява указаното съотношение. По този начин като относително най-високотемпературни могат да се посочат аметистите от интрузивите и „алпийския тип“ жили, а като най-нискотемпературни — тези от ахатите, което съвпада с данните от температурите на хомогенизация и с парагенетичните отношения. Скоростта на растеж се определя от отношението на площите на ивиците на поглъщане $\frac{\text{OH дифузна}}{\text{OH общи}}$. С относително бавен растеж се отличават аметистите от Тешево, Гълъбово, Ю. Петровица и Маджарово (№ 60). Увеличаването на отношението на площите на ивиците на поглъщане $\frac{\text{OH } 3600}{\text{OH}-\text{Al}}$ се свързва с увеличение на алкалността на разтвора. Тъй като ивицата при 3600 cm^{-1} се наблюдава само при аметистите от интрузивните тела, то се приема, че те са образувани в по-слабо кисели среди в сравнение с аметистите от останалите находища.

Заклучение

По своите генетични особености аметистите от изучените находища се разпределят в следните групи: свързани с гранити (монзонити), с „алпийски тип“ жили, с високо- до среднотемпературни хидротермални жили, със средно- до нискотемпературни хидротермални жили и с ахати и други образувания в ефузия.

Типоморфен елемент за аметистите от първите две групи е волфрамът, а за всички останали — берилият и галият. Оловото (цинкът) и среброто се срещат в аметистите от оловно-цинковите полиметални находища и са белег за тяхната металогенна специализация. Установена е пряка връзка между интензивността на аметистовото оцветяване и съдържанието на галий.

За изследваните аметисти са характерни пикове на термоизлъчване, свързани с литиеви центрове на захващане ($245\text{--}280^\circ\text{C}$) и в редки случаи — с натриеви (230°C) или алуминиеви (титанови?) ($310\text{--}320^\circ\text{C}$) центрове. Аметистите от Спахиево се отличават с най-ниско температурно положение на среднотемпературния максимум (245°C). Аметистите от ахатовите геоди и минерализираните зони във вулкански терени не притежават естествена (природна) термолуминесценция. Наситено оцветените аметисти имат минимална по интензивност термолуминесценция. Кривите на ИТЛ отразяват вероятно геоложката история на всеки образец.

По данни от инфрачервената спектроскопия максимални количества на H_2O и CO_2 се отбелязват в аметистите, свързани с продуктивните стадии в полиметалните оловно-цинкови находища от Източните Родопи. Минимално е съдържанието на H_2O в аметистите от интрузивите и „алпийския тип“ жили, а също така и от ахатовите геоди. За почти всички аметисти са характерни ивиците на поглъщане в интервала $3620\text{--}3680 \text{ cm}^{-1}$, които се приписват на флуор. При изоморфното заместване на силиция от алуминия като компенсатори на заряда участвуват литий и калий.

Указаните геохимични и спектроскопско-геохимични зависимости могат успешно да се прилагат при минералогическото картиране в известни и нови райони на аметистова минерализация.

Авторът изказва благодарност на д.г.м.н. А. Н. Таращан (ИГФМ, АН УССР) и н. с. Т. А. Зиборова (ИГЕМ, АН СССР) за съдействие при експериментите и за обсъждане на резултатите.

Л и т е р а т у р а

- А т а н а с о в, А. 1963. Минералотермометрични изследвания на полиметалното месторождение Маджарово. — *Год. СУ, ГГФ, 56, 2, геол.*, 261—274.
- Б а л и ц к и й, В. С., И. Б. М а х и н а, Л. И. Ц и н о б е р. 1974. О вхождении фтора в кристаллы синтетического кварца. — *Геохимия, 3*, 487—491.
- Б о н ч е в, Г. 1923. Минералите в България. — *Год. СУ, 19, 1—204*.
- В е р г и л о в, И. В., П. П. П е т р о в. 1980. Инфраредна спектроскопия и минералотермометрия на хидротермален кварц. — *Год. СУ, ГГФ, 71, 1, геол.*, 41—47.
- Д и м и т р о в, Д., М. К р ъ с т е в а. 1974. Температура на образуване на оловноцинковите находища в Спахиевското рудно поле. — *Изв. ГИ, сер. рудни и нер. пол. изк., 23*, 157—171.
- К р а с и л ь щ и к о в а, О. А., В. И. П а в л и ш и н, А. Н. Т а р а щ а н, А. Н. П л а т о н о в. 1976. Термолюминесцентные особенности жильного кварца Донецкого бассейна и их геологическое значение. — *Геол. журнал, 36, 2*, 65—76.
- К о м о в, И. Л. 1982. *Радиационная минералогия*. М., Энергоиздат, с. 174.
- К о с т о в, И., В. Б р е с к о в с к а, Й. М и н ч е в а - С т е ф а н о в а, Г. Н. К и р о в. 1964. *Минералите в България*. С., БАН, 347—356.
- К о с т о в, Р. 1982. Аметистови „рози“ от находище Маджарово, Източни Родопи. — *Природа, 6*, 50—52.
- Н а й д е н о в а, Е., А. А т а н а с о в, И. К о с т о в. 1971. Морфологични изследвания на кварц от различни генетични типове находища в България. — *Год. СУ, ГГФ, 63, 1, геол.*, 107—131.
- П а в л и ш и н, В. И., С. В. Г е в о р к ъ я н, Д. К. В о з н ѝ я к. 1978. Типоморфные особенности кварца Украины по данным ИК спектроскопии. — *Рег. и ген. минер., 1*, 26—47.
- С е р е б р е н н и к о в, А. И. 1977. Экспериментальные исследования электронно-дырочных центров в кварце. Часть I. Центры захвата. — *Минерал. сб., 31, 2*, 40—45.
- С е р е б р е н н и к о в, А. И. 1978. Экспериментальные исследования электронно-дырочных центров в кварце. Часть II. Центры свечения. — *Минер. сб., 32, 1*, 15—20.
- С е р е б р е н н и к о в, А. И., А. Н. Т а р а щ а н. 1973. Люминесцентные свойства аметиста. — В: *Конституция и свойства минералов, 7*, 111—117.
- К a t s, A. 1962. Hydrogen in α -quartz. — *Philips Res. Report, 17, 2*, 133—195, 201—279.

(Постъпила на 12. VIII. 1983 г.)