

داده‌های نوین از کاربرد طیف‌سنجی شکست القایی لیزر (LIBS) در گوهر شناسی و منشأشناسی یاقوت و زمرد و مقایسه این روش با دیگر روشهای تجزیه نقطه‌ای

طاهره هاشم‌زاده*، کارشناسی ارشد پترولوژی دانشگاه تربیت مدرس، t.hashemzadeh@modares.ac.ir

امیر امام جمعه، دانشجوی دکترای پترولوژی دانشگاه تبریز، کانون کارآفرینی علوم گوهر دانشگاه تبریز، شرکت تحقیق و توسعه علوم گوهر ارس AGS.R&D

چکیده

شناسایی و تعیین هویت گوهرها در کنار شناخت بهسازی و تعیین منشأ آنها هدف اصلی گوهرشناسی است. به دلیل محدودیتهای روشهای مشاهده‌ای کلاسیک، استفاده از تجزیه‌های عنصری غیر تخریبی یا با تخریب بسیار کم در حال گسترش است. روشهای تجزیه‌ای نقطه‌ای غیر تخریبی (ED-XRF و EMPA) به دلیل محدودیتهای تشخیص عناصر سبک، حد تشخیص بیشتر از ۱۰۰ گرم در تن و نیازمندی به آماده‌سازی در دستگاه EMPA برای تشخیص گوهرهایی مانند بریل‌ها (که دارای عناصر سبک هستند) و برای تشخیص بهسازی‌هایی مانند پخش برلیوم در یاقوتها کاربردی ندارند. این مقاله با تمرکز بر روش طیف‌سنجی شکست القایی لیزر (LIBS) در تشخیص منشأ گوهرهایی مانند زمرد و تشخیص بهسازی پخش برلیوم، این روش را با دیگر روشهای تجزیه عنصری غیر تخریبی (با تخریب بسیار جزئی) مانند SIMS و LA-ICP-MS مقایسه می‌نماید. روش LIBS می‌تواند با اندازه‌گیری برلیوم تا میزان ۲ گرم در تن و بیشتر، بهسازی پخش برلیوم را (که باعث ایجاد رنگهای غیر طبیعی در یاقوتهای طبیعی و مصنوعی می‌شود) تشخیص دهد. کاربری آسان و قیمت مناسب این دستگاه در کنار عدم نیاز به استاندارد های داخلی، مانند آنچه که در LA-ICP-MS نیاز است، استفاده از این دستگاه را در گوهر شناسی مدرن گسترش داده است. این دستگاه در منشأشناسی زمردها نیز استفاده شده است. با اندازه‌گیری میزان عناصر Sc, Mg, Li و در زمردهای طبیعی با دقت خوبی می‌توان تفکیک منشأ نمود. تفاوت در میزان Fe و V, Cr نیز می‌تواند به کشف روش ساخت زمردهای مصنوعی منجر شود.

کلیدواژه: گوهر شناسی، تجزیه غیر تخریبی، یاقوت، زمرد، طیف‌سنجی شکست القایی لیزر (LIBS)، بهسازی پخش برلیوم، منشأشناسی.

مقدمه

بدست آوردن میزان دقیق عناصر فرعی و نادر در گوهرهای مختلف، کاربردهای فراوانی در گوهرشناسی دارد. کاربرد استفاده از داده‌های عنصری در منشأشناسی گوهرها، تفکیک گوهرهای مصنوعی از نمونه‌های طبیعی و شناسایی انواع آنها [۲] و حتی تشخیص بهسازی‌های عنصری روز به روز در حال گسترش است. آنالیزهای غیر تخریبی نظیر EMPA ED-XRF، SEM-EDS و PIXE به دلیل عدم توانایی در شناسایی عناصر سبک نظیر Be، نمی‌توانند آنچنان که شایسته است در مطالعات گوهرشناسی بویژه منشأشناسی مفید واقع گردند [۱]. تکنیک پیشرفته و دقیقی مانند SIMS علاوه بر اینکه بسیار گران است به ندرت در اختیار آزمایشگاه‌های گوهرشناسی قرار دارد و در تشخیص میزان کم عنصر برلیوم با مشکلاتی مواجه است [1]. روش تلفیق لیزر و طیف سنجی جرمی LA-ICP-MS نیز با وجود دقت بالا به دلیل گران بودن دستگاه و نیاز به حضور تکنسین‌های حرفه‌ای در محیط آزمایشگاه، به نسبت دستگاه LIBS کاربرد کمتری در گوهر شناسی دارد [9,10]. از این‌رو، طیف‌سنجی شکست القایی لیزر (LIBS)، که موضوع اصلی این مقاله است، تکنیکی سریع، ارزان و با کاربری آسان است که در مقام مقایسه با ابزارهای دیگر کاربرد وسیعی در علوم گوهر پیدا کرده است [9]. این ابزار همپای LA-ICP-MS در شناسایی و منشأشناسی گوهر های رنگی و شناخت بهسازی ها به کار می رود با این تفاوت که دستگاه



LIBS نیازمند کاربر حرفه‌ای نیست و نیازی به استانداردهای داخلی ندارد. جدول یک سه دستگاه آنالیز نقطه ای غیر تخریبی (با تخریب جزئی) مورد استفاده در گوهر شناسی را با یکدیگر مقایسه می کند [1]. لازم به ذکر است که فقط روشهای ED-XRF، EMPA و SEM-EDS به صورت کامل غیر تخریبی هستند که به دلیل محدودیت‌های آنالیزی و آماده سازی در برخی از این دستگاه‌ها، کاربردشان در گوهرشناسی مدرن روز به روز کمتر می شود. دستگاههای جدول ۱ همگی حفره‌های بسیار کوچک در نمونه ایجاد می کنند.

در روش LIBS یک اشعه لیزر Nd با انرژی بالا YAG 1064 بر روی نمونه متمرکز می شود و یک بخش کوچک از نمونه را برای آنالیز تبخیر می کند. ماده فرادما و جدا شده (ablated) به حالت پلاسما تبدیل می شود [10]. این لیزر ذرات را به مخلوط شکسته اتم، یون ها، و الکترون تبدیل می کند [1]. به علت دمای بالای پلاسما (تا ۱۰۰۰۰ کلوین) الکترون‌ها به اوربیتالی با سطح انرژی بالاتر برانگیخته می شوند. با سرد شدن پلاسما، هر الکترون به اوربیتالی با سطح انرژی پایین تر تنزل می کند، در نتیجه تفاوت سطح انرژی به صورت فوتونی با طول موج مجزا (که برابر است با تفاوت انرژی بین اوربیتال‌ها) ساطع می شود. مطابق شکل (الف) فوتون‌ها به وسیله دو لنز متمرکز شده و به سمت هفت فیبر نوری هدایت می شوند. یک طیف‌سنج که نور را به طول‌موج‌های مجزا تقسیم می کند، به هر یک از فیبرهای نوری متصل شده است. طیف‌های هر هفت طیف‌سنج گردآوری می شوند تا یک طیف متوالی منفرد را شکل دهند [9]. این طیف بازه نور فرابنفش، مرئی و نزدیک به مادون قرمز را تحت پوشش قرار می دهد [10].

تخریب در LIBS به صورت نقاطی کوچک با قطر کمتر از ۱۰۰ و حداکثر عمق ۳۰ تا ۵۰ میکرومتر است (شکل ۱ ب). این اندازه مشابه اندازه حفره ایجاد شده با روش LA-ICP-MS است. این حفره‌ها با بررسی دقیق نمونه توسط لوپ 10X قابل رویت اند اما تاثیر چندانی بر روی ظاهر کلی گوهر ندارند [10]. استفاده از استانداردهای خارجی می تواند نتایج کاملاً کمی را در اختیار قرار دهد [1].

بحث

در این مقاله، جهت روشن شدن کاربرد این دستگاه و مقایسه آن با دیگر روشها، موضوعات زیر مورد بررسی قرار می گیرد.

۱- شناسایی یاقوت‌های بهسازی شده با روش پخش برلیوم (Be diffusion)

یاقوت‌های بهسازی شده به روش پخش برلیوم، در میانه سال ۲۰۰۱ وارد بازار گوهر شدند. این نوع بهسازی نمونه‌های کرنوم با رنگ‌های مختلف را به نمونه‌هایی با رنگ‌های بسیار جذاب تر تبدیل می کند. به‌طور مثال یاقوت‌های زرد یا نارنجی را به رنگ قرمز مایل به نارنجی درمی آورد. یاقوت‌های با چنین رنگ‌های طبیعی یا انواع گرماداده شده به روش سنتی بسیار کم‌یاب هستند. مطالعات بسیاری نشان داده است که حضور میزان اندکی از برلیوم (حدود ۵ تا ۱۰ پی‌پی‌ام) در شبکه بلوری کرنوم، باعث ایجاد رنگ واضح زرد تا نارنجی در آن می شود [3,7,14,15]. در مقابل یاقوت‌های طبیعی بهسازی نشده یا انواعی که به روش سنتی حرارت‌دهی بهسازی شده‌اند و دارای رنگ مشابه می‌باشند، فاقد Be هستند و یا تنها مقادیر بسیار ناچیز (minute) از این عنصر سبک را دارند (در حد ppb) [3,6]. هرچند مشاهده حاشیه (rim) نارنجی متمایل به زرد به روش غوطه‌ورسازی (immersion) در برخی از یاقوت‌هایی که تحت پخش برلیوم قرار گرفته‌اند، عامل شناسایی این نوع بهسازی است [3,7,12,14]، اما چنین شاخصه‌هایی اغلب قابل رویت نیستند.



در سال ۲۰۰۴ برای بررسی عملکرد LIBS در تشخیص یاقوت‌های بهسازی شده به روش پخش برلیوم، Krzemnicki و همکاران در آزمایشگاه SSEF پژوهشی انجام دادند. SSEF اولین آزمایشگاهی بود که دستگاه LIBS که اختصاصاً برای آنالیز نمونه‌های گوهری طراحی شده بود را نصب کرد. کاربرد LIBS در صنعت گوهر تا آن زمان محدود به آنالیز ترکیب فلزات بکار رفته در جواهرات بوده است [5]. در طی این پژوهش ۲۱ نمونه کربنوم طبیعی (۶ نمونه دیفیوژ شده با Be، ۹ نمونه بهسازی شده با حرارت‌دهی به روش سنتی و ۶ نمونه بهسازی نشده) و ۳ نمونه مصنوعی (تغذیه شده با Cr، Be و V) مورد مطالعه قرار گرفت [10]. در بررسی طیف حاصل از آنالیز این نمونه‌ها، طیف‌های حاصل از نمونه‌های دیفیوژ شده با برلیوم، پیک Be متوسط تا شاخصی را با مرکزیت ۳۱۳،۰۸ نانومتر نشان می‌دهند. نمونه مصنوعی flame fusion که با Be تغذیه شده است، پیک کوتاهی در همین نقطه نشان می‌دهد. به منظور مقایسه با داده‌های حاصل از آنالیز LIBS، تمام نمونه‌ها به وسیله LA-ICP-MS نیز مورد آنالیز قرار گرفته‌اند. با مقایسه داده‌های حاصل از این دو نوع آنالیز، یک همبستگی مثبت واضح بین ارتفاع پیک ۳۱۳،۰۸ نانومتر و تمرکز برلیوم اندازه‌گیری شده، قابل مشاهده است. طیف دو نمونه مصنوعی فاقد برلیوم هیچ پیکی در ۳۱۳،۰۸ نانومتر نشان نمی‌دهد ولی پیک‌های متعددی در محدوده ۳۱۰ تا ۳۱۴ نانومتر مشاهده می‌شوند که مربوط به کروم و وانادیوم هستند (شکل ۲الف). در نمونه‌های طبیعی بهسازی نشده و یا حرارت داده شده به روش سنتی هیچ خط انتشاری از Be در محدوده ۳۱۳ نانومتر مشاهده نمی‌شود (شکل ۲ب). در مطالعه ای که در سال ۲۰۰۶ توسط Abduriyim & Kitawaki انجام شد، دستگاه SIMS توانایی تشخیص برلیوم در یاقوت‌های بهسازی شده با برلیوم را نداشت. ایشان در نمونه‌های از یاقوت‌های بهسازی شده با برلیوم میزان این عنصر را کمتر از یک گرم در تن تشخیص دادند که در این صورت روش و دستگاه LIBS قادر به تشخیص آن نخواهند بود. خلاصه مطلب این است که اگر یاقوتی با روش پخش برلیوم بهسازی شده باشد بهترین روش تشخیص، تجزیه میزان عنصر برلیوم با دستگاه LIBS یا LA-ICP-MS است. به دلیل گرانی دستگاه LA و نیاز به استانداردهای داخلی و کاربر حرفه‌ای، اگر استاندارد خارجی مناسبی برای دستگاه LIBS در اختیار باشد، این روش بیشتر یاقوت‌های بهسازی شده با روش پخش برلیوم (Be Diffusion) را تشخیص خواهد داد.

۲- تفکیک انواع مصنوعی سازی در زمرد

از نظر شیمیایی، زمردهای مصنوعی با مقادیر نسبتاً کمی از عناصر خارجی مثل کلسیم، منیزیم، مس، نیکل، روی و آهن شناخته می‌شوند. عناصر رنگ‌زای کروم و وانادیوم در مقادیر متغییر موجود هستند. علاوه بر این، تفکیک زمردهای مصنوعی از انواع طبیعی بر اساس مقادیر Si، Al و Be امکانپذیر است. در زمردهای مصنوعی تمرکز این عناصر نزدیک به مقادیر ایده‌آل است، در حالی که در انواع طبیعی این مقادیر بسیار متغییر هستند [۱].

مصنوعی سازی زمرد به دو روش انجام می‌شود. مصنوعی سازی فلاکس (Flux)، روشی است که در آن اجزاء ماده گوهری تمایل به شکل دادن بلورهای منفرد محلول در یک حلال (flux) دارند. در دمای زیر نقطه ذوب، حلال به جسم حل شده (Solute phase) اجازه ادامه فرآیند رشد را می‌دهد. این کاهش دما مزیت اصلی روش فلاکس در مقایسه با رشد از مذاب خالص است. روش Chatham (یکی از انواع فلاکس) همچنان یک راز صنعتی محسوب می‌شود. با این حال، داده‌های حاصل از مقالات علمی نشان می‌دهد که این روش نتیجه استفاده از فلاکس (محلول) لیتیم- مولیبدات- وانادات است که با بریل طبیعی یا ترکیب BeCO_3 ، Al_2O_3 و SiO_2 به همراه Cr_2O_3 یا LiCrO_4 به اضافه Fe_2O_3 به عنوان عناصر رنگزا، تغذیه می‌شود. تکنیک هیدروترمال روشی برای رشد دادن بلور از یک محلول در آب در دما و فشار بالا در یک اتوکلاو گردان است که با طلا اندود و به دقت مهر و موم شده است. معمولاً یک قطعه بریل بی‌رنگ به وسیله یک سیم پلاتینیومی



در تلاشی مشابه، با واکاوی نتایج آنالیز LIBS ۵۰۰ نمونه زمرد از ۱۸ معدن واقع در ۷ منطقه کلمبیا، پژوهشگران موفق به تفکیک ۹۰ درصدی منشأ این نمونه‌ها شدند [13].

در آزمایشگاه SSEF نیز با استفاده از مقادیر بدست آمده عناصر Li, Sc و Mg از ۶۵ نمونه زمرد (۱۳ معدن مختلف دنیا) که هر یک در ۲۰ نقطه مورد آنالیز LIBS قرار گرفته بودند، نمودارهایی ترسیم شد (شکل ۵). محدوده‌های مشخص شده در نمودارهای منیزیم در مقابل لیتیوم و اسکاندیوم در مقابل لیتیوم تا حدی تفکیک منشأ زمردهای افغانستان، پاکستان، زیمبابوه، کلمبیا و زامبیا را ممکن می‌سازند [11].

نتیجه‌گیری

روش‌های گهرشناسی کلاسیک در پاره‌ای موارد نمی‌توانند در منشأشناسی، شناخت انواع بهسازی‌ها، تفکیک گوهرهای مصنوعی از طبیعی و شناخت انواع آن‌ها حرف‌نهایی را بزنند و تلفیق این داده‌ها با داده‌های عنصری و طیف‌سنجی غیر تخریبی ضروری است. این دلایل باعث افزایش نیاز به استفاده از روش‌های مدرن گهرشناسی تجزیه‌ای و طیف‌سنجی شده است. روش‌های نوین SIMS، LA-ICP-MS و LIBS می‌توانند داده‌های عنصری مناسبی در اختیار قرار دهند. هرچند هر سه روش فوق به صورت جزئی تخریبی می‌باشند. نتایج حاصل از مطالعات نشان می‌دهد که روش SIMS علیرغم حد تشخیص بسیار خوب و توانایی شناسایی بسیاری از عناصر، در شناسایی برخی از عناصر مانند Be در یاقوت‌های بهسازی-شده کاستی‌هایی دارد. گرانی این دستگاه و کاربری دشوار از دیگر علل کاربرد کمتر آن در گهرشناسی است. روش LA-ICP-MS نیز حد تشخیص خوب و توانایی شناسایی همه عناصر را دارد، اما گرانتز بودن این دستگاه نسبت به دستگاه LIBS، نیاز به استانداردهای دقیق داخلی، نیاز به کاربر حرفه‌ای و مجهز بودن تعداد اندکی از آزمایشگاه‌های معتبر گهرشناسی دنیا به این دستگاه، باعث شده که کمتر مورد استفاده گهرشناسان قرار گیرد (جدول ۱). استفاده سیستماتیک از روش LIBS در گهرشناسی، نخستین بار در سال ۲۰۰۴ در آزمایشگاه SSEF صورت گرفت. قیمت مناسب، کاربری آسان، حد تشخیص خوب، توانایی شناسایی عناصر سبکی نظیر Be و در اختیار قرار دادن داده‌های کاملاً کمی با کمک استانداردهای خارجی باعث متداول شدن استفاده از این روش در گهرشناسی شده است. در سال‌های اخیر، استفاده از روش LIBS در گهرشناسی و منشأشناسی گوهرهای مختلف از جمله یاقوت و زمرد، نتایج قابل قبولی را در برداشته است. از جمله این نتایج می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- شناسایی یاقوت‌های بهسازی شده با Be، به وسیله تشخیص مقادیر Be بیش از ۲ گرم در تن.
 - شناسایی انواع مصنوعی سازی زمرد (فلاکس و هیدروترمال) با بدست آوردن مقادیر عناصر رنگ‌زای Cr، V و Fe.
 - منشأشناسی یاقوت، با به کارگیری مقادیر تعداد زیادی از عناصر در تکنیک‌های مدل سازی آماری چند متغییره.
 - تفکیک ۹۰ درصدی معدن منشأ زمردهای کلمبیا با استفاده از داده‌های کمی عنصری.
 - تفکیک منشأ زمردهای افغانستان، پاکستان، زیمبابوه، کلمبیا و زامبیا تا میزان قابل قبولی با استفاده از داده‌های عنصری Sc، Li و Mg زمردهای ۱۳ معدن مختلف دنیا.
- با توجه به وجود دو دستگاه LIBS در دانشگاه‌های کشور، با ساخت استانداردهای ویژه گوهر در این زمینه یا واردات این استانداردها می‌توان از این دستگاهها برای مطالعات گهرشناسی نیز بهره برد.

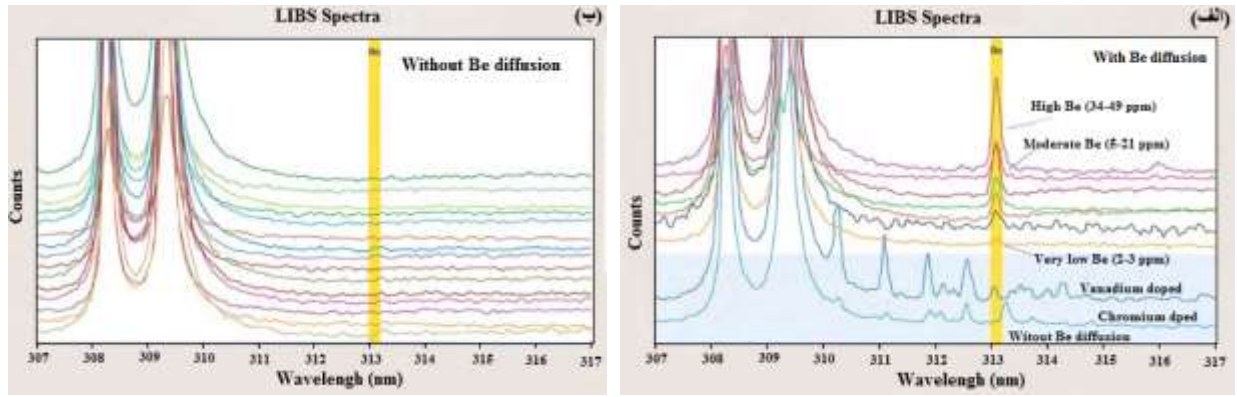


جدول ۱: مقایسه دو دستگاه پیشرفته آنالیز نقطه ای LA-ICP-MS، SIMS، LIBS با [1] با تغییرات.

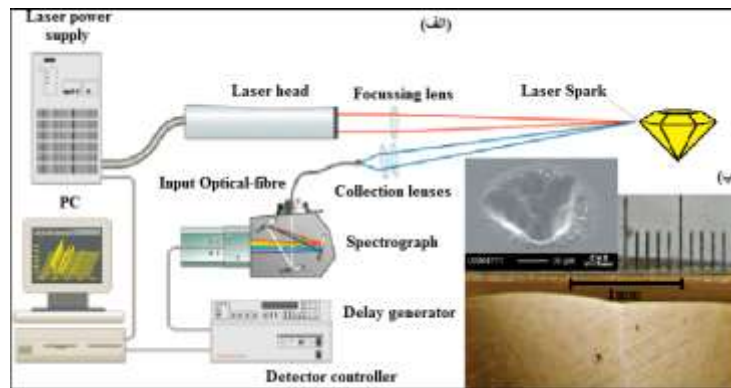
LA-ICP-MS	SIMS	LIBS	ویژگیها
بسیار حساس (۱ گرم در تن و بیشتر)	بسیار حساس (میکرو گرم در تن)	حساس (گرم در تن)	حساسیت (رزولوشن)
کاربر حرفه‌ای	کاربر حرفه‌ای	آسان	کاربری
حدود چهارصد هزار دلار	حدود ۱ میلیون دلار	حدود پنجاه هزار دلار	قیمت دستگاه
He تا U (کمی و نیمه کمی)	H تا U (کاملاً کمی)	همه عناصر، کمی تا نیمه کمی (با توجه به محدوده طیفی ۲۰۰ تا ۹۸۰ نانومتر)	تشخیص عناصر
بله	بله	خیر	تعیین نسبت‌های ایزوتوپی درجا
۱۹۸۵ توسط Grey	۱۹۸۷ توسط Benninghoren et al	۲۰۰۲ توسط Garcia Ayuso et al	سال اختراع و معرفی
فوکوس اتوماتیک CCD با میکروسکوپ	فوکوس اتوماتیک CCD با میکروسکوپ	دستی	روش فوکوس
۱۰۰ میکروگرم در تن	۱۰ میکروگرم در تن	۲ گرم در تن	حد تشخیص برلیوم
۵ تا ۱۶۰	۱ تا ۳۰۰	۱۰۰ و گاهی تا ۵۰۰	قطر نقطه (میکرومتر)
۱ و بیشتر	از ۵ تا ۱۰۰۰	۳۰ تا ۵۰	عمق تخریب (میکرومتر)
استاندارد خارجی یا داخلی	استاندارد خارجی یا داخلی	فقط استاندارد خارجی	استاندارد سازی و کالیبراسیون

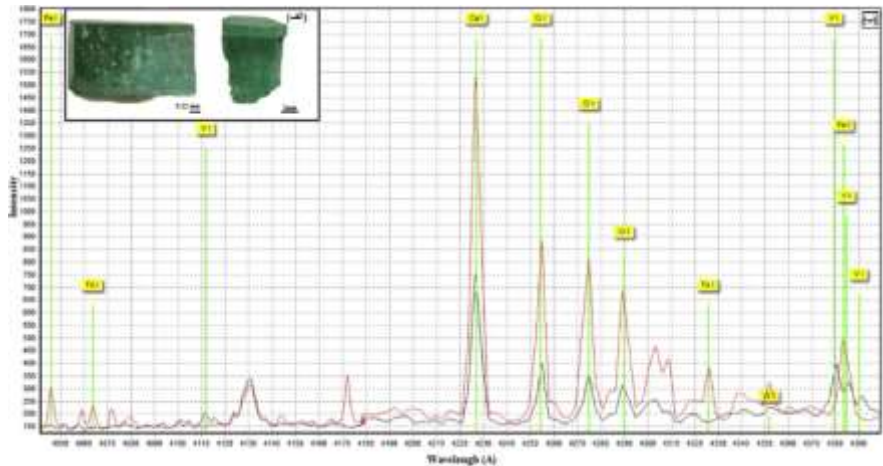


شکل ۱- الف: تصویر شماتیک سیستم طیفسنجی شکست القایی لیزر، ب: تصویر بزرگ شده و SEM از حفره ناشی از لیزر در سطح گوهر.

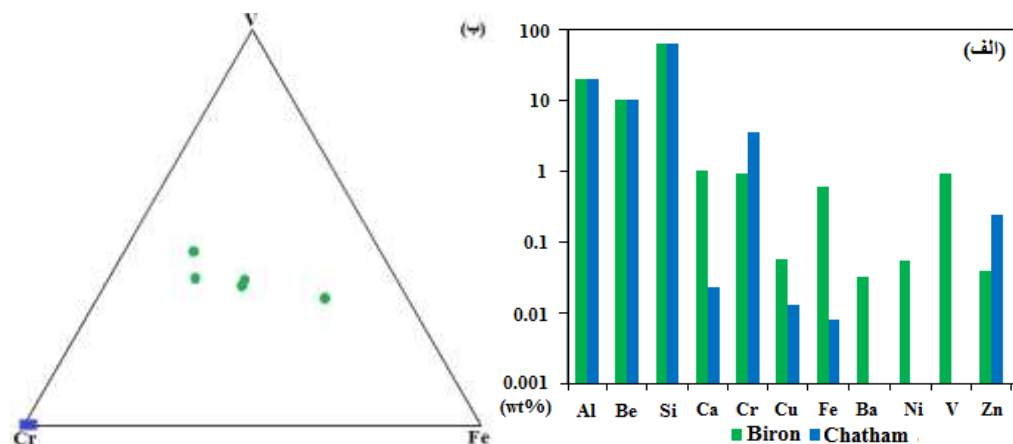


شکل ۲- الف: پیک Be در ۳۱۳,۰۸ نانومتر طیف LIBS نمونه‌های بهسازی شده به وسیله Be، (ب): در نمونه‌های بهسازی نشده هیچ پیکی در ۳۱۳,۰۸ نانومتر مشاهده نمی‌شود.



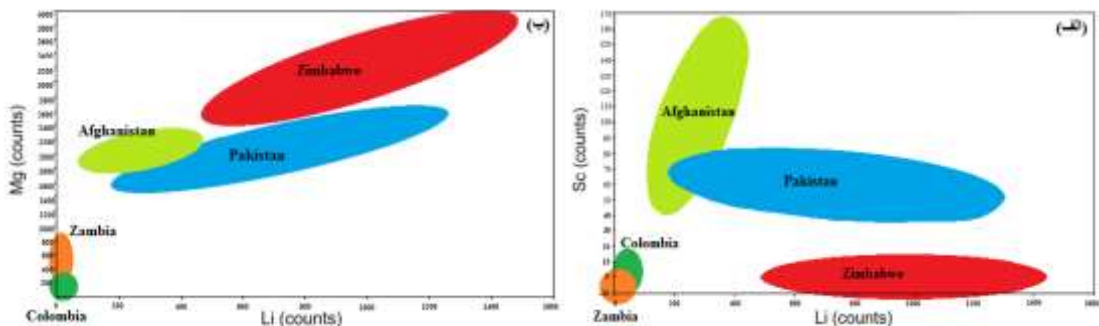


شکل ۳- الف: دو نمونه مصنوعی هیدروترمال (راست) و فلاکس (چپ)، ب: تفاوت در طیف نمونه هیدروترمال (قرمز) و فلاکس (سیاه).



شکل ۴- الف: نمودار میله‌ای مقایسه مقادیر برخی از عناصر در زمردهای مصنوعی تولید شده به روش هیدروترمال و فلاکس، داده‌ها از [2]، ب: دیاگرام مثلثی Cr/V/Fe، دایره‌های سبز ترکیب نمونه هیدروترمال و مربع‌های آبی ترکیب نمونه فلاکس رو نشان می‌دهند.





شکل ۵- الف: نمودار Sc در مقابل Li، ب: نمودار Mg در مقابل Li، در این دو نمودار محدوده‌های منشأ کلمبیا، زامبیا، افغانستان، پاکستان و زیمباوه برای زمرد بدست آمده است.

منابع فارسی

- ۱- امام جمعه، ا.، هاشم‌زاده، ط.، سجادی آلهاشم، ف.، همتی، ج. (۱۳۹۴) امکان سنجی استفاده از روش پروب نقطه‌ای اشعه ایکس (XPMA) در تشخیص و منشأشناسی زمرد. مطالعه موردی زمردهای کلمبیا، افغانستان، برزیل و زامبیا. دومین کنگره بین‌المللی تخصصی علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی، تهران.
- ۲- هاشم‌زاده، ط.، امام جمعه، ا. (۱۳۹۴) بحثی پیرامون روش‌های مدرن در تفکیک و منشأشناسی زمرد با بهره‌گیری از تجزیه شیمیایی غیر تخریبی و طیف‌سنجی رامان. دومین همایش ملی گهرشناسی و بلورشناسی ایران، دانشگاه بیرجند.

References

- 1- Abduriyim, A., Kitawaki, H. (2006) Application of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) to gemology, *Gems & Gemology*, Vol. 42, No. 2, pp. 98-118.
- 2- Agrosi G., Tempesta G., Scandale E., Legnaioli S., Lorenzetti G., Pagnotta S., Mangone A., Lezzerini M., Palleschi V. (2014) Application of Laser Induced Breakdown Spectroscopy to the identification of emeralds from different synthetic processes. *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 102, pp. 48-51.
- 3- Emmett J.L., Scarratt K., McClure S.F., Moses T., Douthit T.R., Hughes R., Novak S., Shigley J.E., Wang W., Bordelon O., Kane R.E. (2003) Beryllium diffusion of ruby and sapphire. *Gems & Gemology*, Vol. 39, No. 2, pp. 84-135.
- 4- Esbensen, K.H. (2012) *Multivariate Data Analysis-in practice: An introduction to multivariate data analysis and experimental design*, 598 p. CAMO process AS, Oslo.
- 5- García-Ayuso L.E., Amador-Hernández J., Fernández-Romero J.M., Luque de Castro M.D. (2002) Characterization of jewellery products by laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 457, No. 2, pp. 247-256.



- 6- Günther D., Frischknecht R., Heinrich C.A. (1997) Capabilities of an argon fluoride 193 nm excimer laser for a laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 12, pp. 939–944.
- 7- Hänni H.A., Pettke T. (2002) Eine neue Diffusionsbehandlung liefert orangefarbene und gelbe Saphire. *Gemmologie: Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, Vol. 51, No. 4, pp. 137–152.
- 8- Kane R.E., Liddicoat R.T. (1985) The Biron: hydrothermal synthetic emerald. *Gems & Gemology*. Vol. 21, pp. 156–170.
- 9- Kochelek A. K., McMillan N.J., McManus C.A., Daniel D.L. (2015) Provenance determination of sapphires and rubies using laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate analysis. *American Mineralogist*. Vol. 100. pp.1921-1931.
- 10- Krzemnicki M.S., Hänni H.A., Walters R.A. (2004) A new method for detecting Be diffusion-treated sapphires: Laser- Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Gems & Gemology*, Vol. 40, No. 4, pp. 314–322.
- 11- Krzemnicki M.S., Pettke T., Hänni H.A. (2006) Perspectives of LIBS in gemstone testing Analysis of light elements such as beryllium, boron, lithium. The 1st GIT International Gem & Jewelry Conference (GIT 2006). December 5-9, 2006 at Maneechan Resort and Sport Club, Chanthaburi, Thailand.
- 12- McClure S., Moses T., Wang W., Hall M., Koivula J.I. (2002) Gem News International: A new corundum treatment from Thailand. *Gems & Gemology*, Vol. 38, No. 1, pp. 86–90.
- 13- McManus, C. E., McMillan, N. J. (2013) Precisely identifying the mines from which gemstones were extracted: a case study of colombian emeralds. 12th anniversary annual meeting & expo. October 27-30, Denver, Colorado, USA.
- 14- Peretti A., Günther D. (2002) Colour enhancement of natural fancy sapphires with a new heat-treatment technique (Part A). *Contributions to Gemmology*, Vol. 1, pp. 1–48.
- 15- Pisutha-Arnoud V., Häger T., Wathanakul P., Atichat W. (2004) Yellow and brown coloration in beryllium treated sapphires. *Journal of Gemmology*, Vol. 29, No. 2, pp. 77–103.

