

УДК 553.8

В.М. Сурова

О.Л. Гелета, кандидат геологічних наук

ДГЦУ

О.А. Рибнікова

ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка

Комплексні спектральні дослідження бірюзи та її основних імітацій

С целью усовершенствования методики диагностики бирюзы и создания своеобразной базы данных было проведено исследование 240 образцов природной бирюзы и её имитаций, распространенных на рынке Украины. Исследовались плотность, показатель преломления, микроскопические исследования, РФА, ИК, рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ, шлифы.

There was a research of 240 samples of natural turquoise and its various imitations, which are commonly found on the Ukrainian market in order to improve the diagnostic techniques and to create a database based on such a research: the density, the index of refraction, microscopic studies, XRF, IR spectroscopy, X-ray spectral electron-probe microanalysis, research in thin sections.



Рисунок 1. Бірюза природна

Бірюза – один з коштовних каменів, який використовує людство впродовж багатьох тисячоліть. Історія використання бірюзи з давніх-давен нерозривна зв'язана з історією її облагородження, підробок, імітацій та синтезу [1]. На сучасному світовому ринку і в Україні кількість справжньої природної бірюзи невелика, а більшість каменів є різноманітними імітаціями або синтетичними аналогами.

Об'єкт досліджень: бірюза природна, облагороджена та її імітації, синтетичні аналоги, які наявні на ринку України.

Мета: дослідити за допомогою сучасних методів ідентифікації об'єкти, щодо яких на ринку України застосовують торгову назву «бірюза», і визначити критерії їх діагностики.

Методи дослідження: гідростатичне зважування, оптичні і мікроскопічні дослідження, РФА, ІЧ.

Дослідження виконувались у науково-дослідній лабораторії Державного гемологічного центру України Гаєвським Ю.Д., Суровою В.М., Рибніковою О.А., рентгеноспектральний електронно-зондовий мікроаналіз, дослідження в шліфах проводились у ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка Митрохином О.В. і Рибніковою О.А.

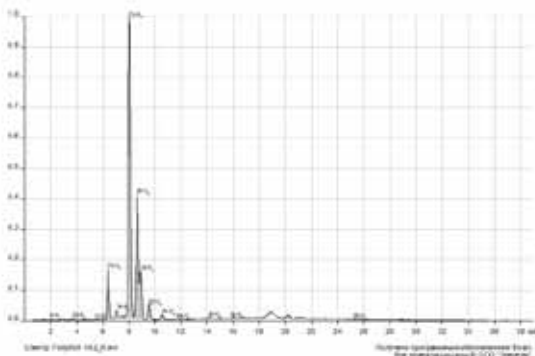


Рисунок 2. Спектри природної бірюзи (РФА)

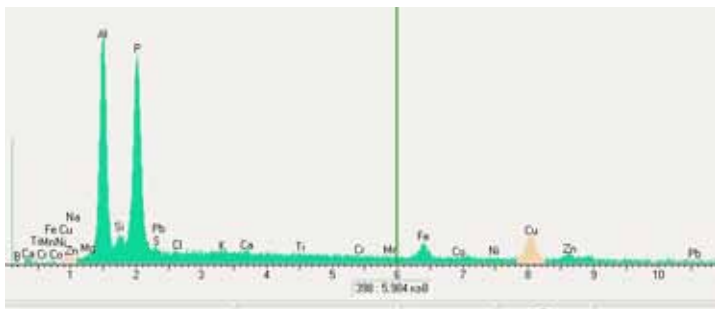
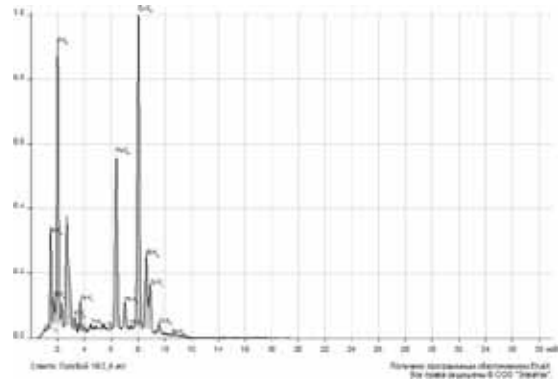


Рисунок 3. Спектр природної бірюзи (електронно-зондовий мікроаналіз)

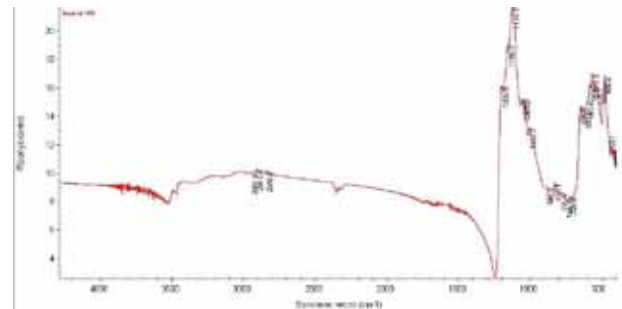


Рисунок 4. Спектр природної бірюзи (ІЧ-спектроскопія)

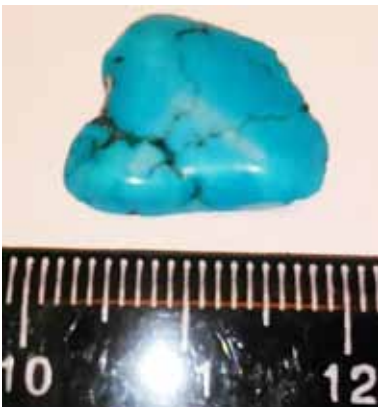


Рисунок 5. Імітація бірюзи на основі магнезиту

В рамках роботи було досліджено 240 зразків бірюзи та її імітацій, що широко представлені на ринку України та визначені основні критерії діагностування за допомогою різних методів. Отримані данні було проаналізовано і, на основі аналізу, підібрані спектри, що наведено нижчі, які можна враховувати в якості еталонів при дослідженні на вітчизняному ринку.

На рисунку 2, 3 і 4 наведено спектри РФА, ІЧ, електронно-зондового мікроаналізу природної бірюзи, зображеної на рисунку 1.

На спектрах РФА чітко спостерігаються піки Cu, P, Fe з присутністю Al, Zn та Ca (рис. 1). Спектри електронно-зондового мікроаналізу показують вміст Al, P, Cu, Fe, Zn, що корелюється з формулою $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2). На ІЧ-спектрах природна бірюза характеризується депресією в районі 1250, та чітким піком 1126,9. Також на українському ринку дуже поширена облагороджена бірюза, яка на ІЧ спектрах характеризується піками 2918 і 2850 (для парафінованої бірюзи) і від 797 до 3200 (залежно від стабілізуючої речовини) [2].

Найпоширенішим варіантом імітації бірюзи на вітчизняному ринку є композитний матеріал на основі карбонатів, переважно магнезиту, який фарбують у різні кольори (рис. 5). Спектри такої імітації наведено на рис. 6, 7, 8.

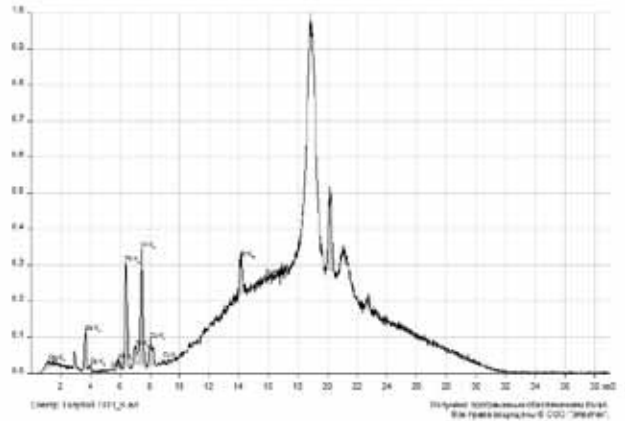
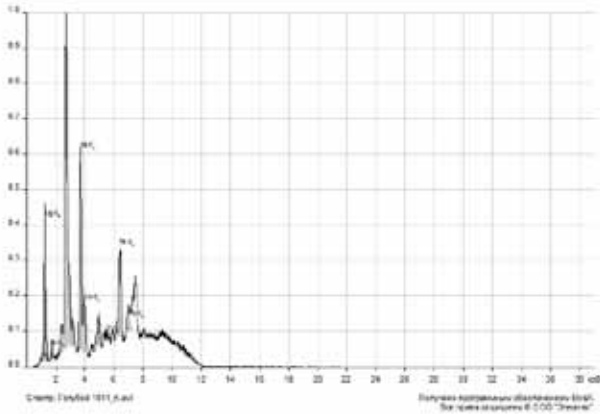


Рисунок 6. Спектри композитного матеріалу на основі карбонатів (магnezиту) (РФА)

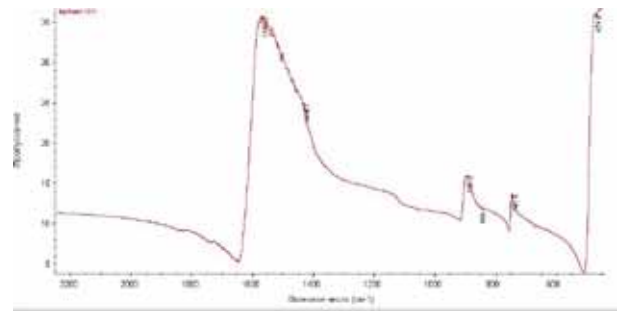
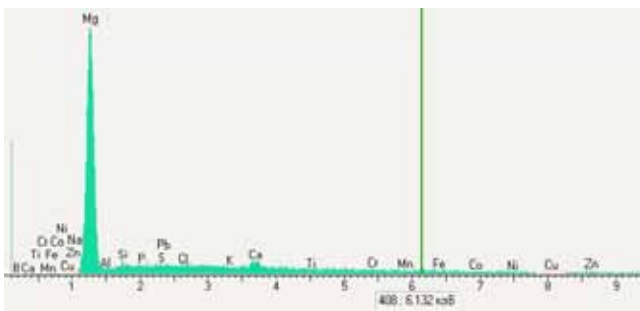


Рисунок 7. Спектр композитного матеріалу на основі карбонатів (електронно-зондовий мікроаналіз)

Рисунок 8. Спектр композитного матеріалу на основі карбонатів (ІЧ-спектроскопія)

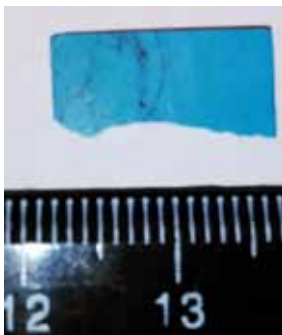


Рисунок 9. Синтетичний композитний матеріал

Результати проведеного РФА демонструють, що у складі присутній карбонат Mg-Ca складу з домішкою Cu, Fe, Ti та Ni, які є барвниками для надання карбонатам блакитного, синього та жовто-зеленого кольору (рис. 6). Спектр на рисунку 7 демонструє домінуючий вміст Mg. На ІЧ-спектрі явний максимум зміщено до 1573,3, а мінімум відповідає 1650 (рис. 8).

Наступними за поширеністю матеріалами для імітації бірюзи є синтетичні композитні матеріали рис. 9).

На спектрах РФА (рис. 10) спостерігається чіткий пік Al, який корелюється зі спектром електронно-зондового мікроаналізатора (рис. 10). Можна припустити, що основою цього матеріалу є сполука AlOH, а блакитне забарвлення зумовлене присутністю в складі Ti. На ІЧ-спектрах характерні мінімуми – 1100, 900 та чіткий максимум між ними – 1034,3 (рис. 12).

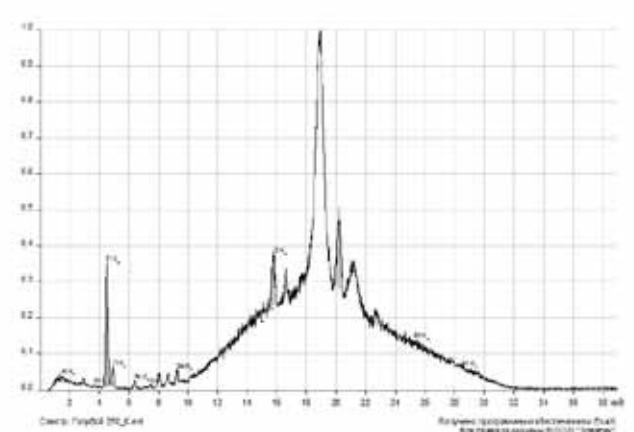
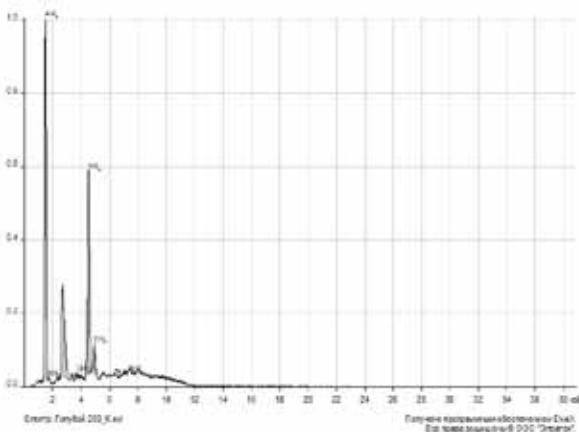


Рисунок 10. Спектри композитного матеріалу (РФА)

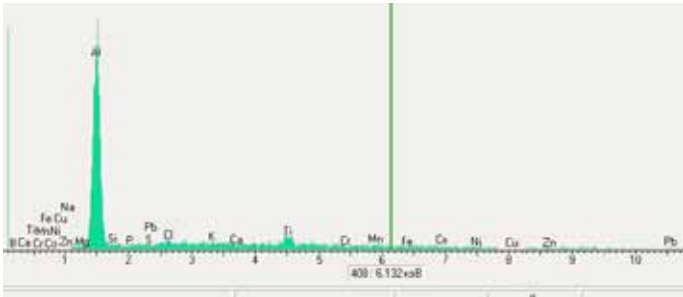


Рисунок 11. Спектр композитного матеріалу (електронно-зондовий мікроаналіз)

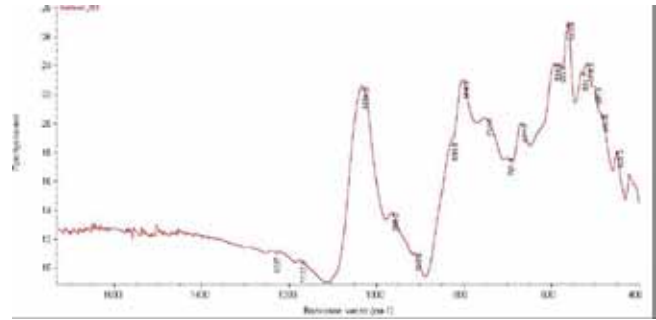


Рисунок 12. Спектр композитного матеріалу (ІЧ-спектроскопія)



Рисунок 13. Синтетичний ауріхальцит

Рідше на ринку зустрічається синтетичний ауріхальцит, який іноді продають як синтетичну бірюзу (рис. 13). Від бірюзи він відрізняється за структурно-текстурними особливостями і хімічним складом, що відображається на спектрах, наведених на рис. 14, 15, 16.

Спектри РФА (рис. 14) та електронно-зондового мікроаналізу демонструють суцільно Cu-Zn склад, що відповідає емпіричній формулі ауріхальциту $(Zn,Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6$ (рис. 15). На ІЧ-спектрі спостерігається мінімум 1600, та декілька максимумів: 1506,1; 1406,9; 1380,5; 841,1 (рис. 16).

Говліт $(Ca_2V_5SiO_9(OH)_5)$, який у багатьох літературних та Інтернет-джерелах називають основною імітацією бірюзи, на українському ринку не зустрічається або є в одиничних кількостях. Цей мінерал більш притаманний ринку США, рідше Канади, де знаходяться його основні родовища. Більшість мінералів, які продаються на нашому ринку під торговою назвою «говліт», за фізичними властивостями та хімічним складом є магнезитом.

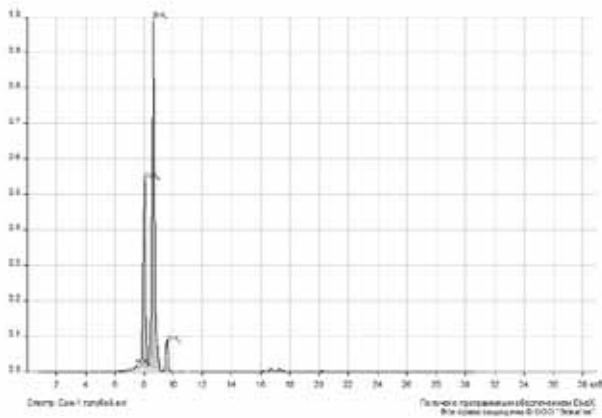


Рисунок 14. Спектри синтетичного ауріхальциту (РФА)

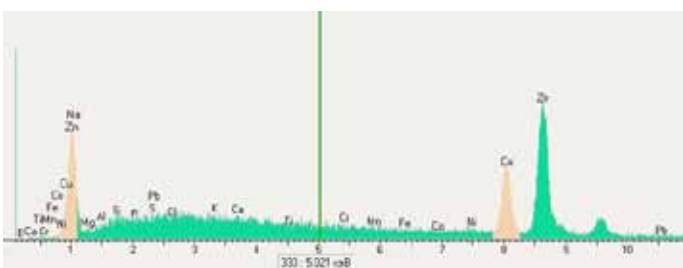
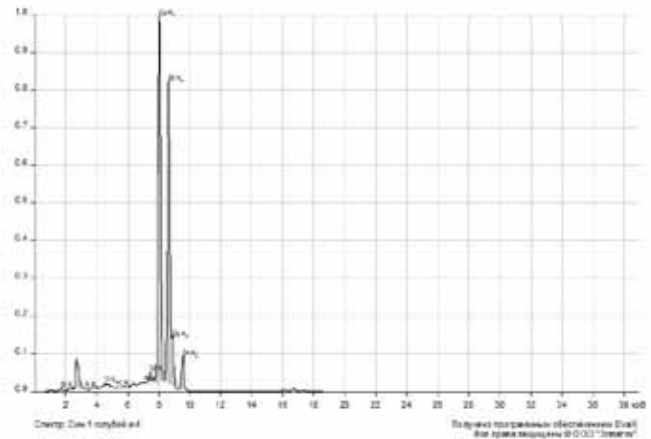


Рисунок 15. Спектр синтетичного ауріхальциту (електронно-зондовий мікроаналіз)

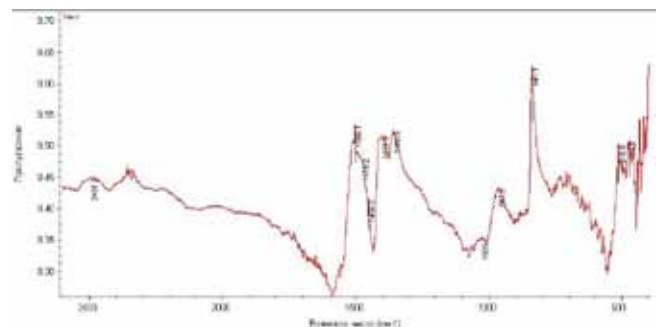


Рисунок 16. Спектр синтетичного ауріхальциту (ІЧ-спектроскопія)

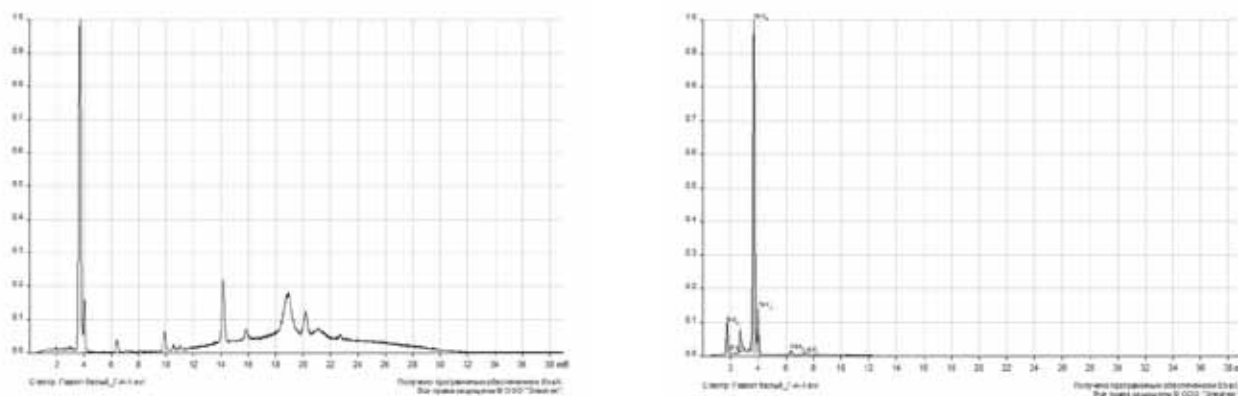
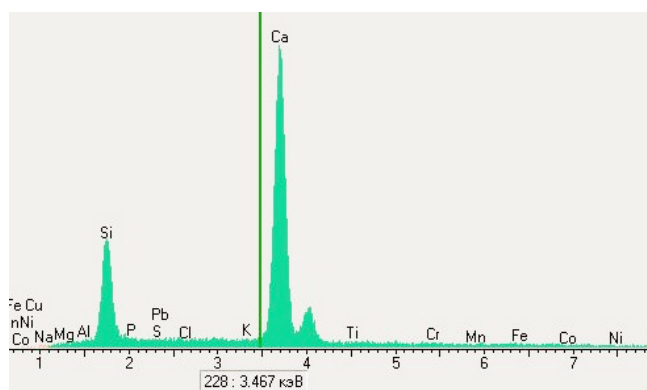


Рисунок 17. Спектри говліту (РФА)

Рисунок 18. Спектр говліту
(електронно-зондовий мікроаналіз)

Говліт за текстурно-структурними особливостями схожий на бірюзу, але відрізняється за кольором та хімічним складом (рис. 17, 18).

Спектри РФА (рис. 17) та електронно-зондового мікроаналізу (рис. 18) відповідають суто кальцієвому складу.

Часто на українському ринку під торговою назвою «бірюза» або «говліт» продають природний штучно забарвлений магнезит, який за своїми фізичними властивостями і хімічним складом суттєво відрізняється від бірюзи чи говліту (табл. 1 і 2).

Таблиця 1. Діагностичні ознаки бірюзи та її основних імітацій, що зустрічаються на ринку України

№	Назва об'єкта	Густина, г/см ³	Показник заломлення (метод краплі)	Реакція кипіння з кислотою (HNO ₃)	Блиск	Текстурний малюнок
1	Бірюза природна	2,4-2,7	1,60-1,61	відсутня	порцеляновий	однорідний, сітчастий, вкраплений
2	Композитний матеріал на основі карбонатів	2,65	залежить від складу	слабка	тьмянний	однорідний, сітчастий
3	Синтетичний композитний матеріал	2,09	залежить від складу	відсутня	тьмянний	сітчастий
4	Синтетичний ауріхальцит	3,51	не вимірювався	слабка	тьмянний	однорідний
5	Говліт	2,49	1,59	відсутня	тьмянний	однорідний, сітчастий
6	Магнезит	2,7-3,0	1,49-1,70	слабка	тьмянний	однорідний, сітчастий

Таблиця 2. Хімічні властивості бірюзи та її основних імітації, що зустрічаються на ринку України

№	Назва об'єкта	РФА	ІЧ-спектроскопія	Електронно-зондовий мікроаналіз
1	Бірюза природна	Cu, P, Fe з присутністю Al, Zn та Ca	1126,9	Al, P, Cu, Fe, Zn
2	Композитний матеріал на основі карбонатів	Mg, Ca з домішкою Cu та Fe	1573,3	Mg, Ca
3	Синтетичний композитний матеріал	Al	1034,3	Al
4	Синтетичний ауріхальцит	Zn, Cu	1506,1; 1406,9; 1380,5; 841,1	Zn, Cu
5	Говліт	Ca	не вимірювалось	Ca, Si
6	Магнезит	Mg, Ca	не вимірювалось	не вимірювалось

Таким чином, за отриманими результатами можемо зробити певні висновки.

Показник заломлення природної бірюзи чітко можна побачити в діапазоні 1,60–1,61 у разі виміру його методом краплі. Під час дослідження на РФА виділяються піки Cu, Fe та P. Ці критерії є головними для діагностування природної бірюзи методом РФА.

Композитні матеріали на основі карбонатів не мають піків, які входять до складу природної бірюзи, натомість виділяється чіткий пік магнію, який дозволяє припустити, що як основу для імітації використовують магнезит ($MgCO_3$). Водночас густина таких матеріалів відповідає густині природної бірюзи, але

показник заломлення дуже високий (за межею виявлення рефрактометра).

Маркером для синтетичного композитного матеріалу буде домінуючий пік алюмінію. Такий матеріал різко вирізняється за густиною (2 г/см^3), у ньому не можливо визначити показник заломлення та характерну зернисту внутрішню будову.

Синтетичні імітації мають суттєво мідно-цинковий склад, а також відрізняються за густиною (3 г/см^3), яка відповідає максимуму з поданої вибірки.

Говліт діагностується за піками кальцію і кремнію, які не повинні зустрічатися у природній бірюзі, але наближаються до неї за показниками густини.

Використана література

1. Сурова В. Бірюза та її імітації. // Коштовне та декоративне каміння. – № 4 (54). – 2008. – С. 7–11.
2. Pavese A. Use of IR-spectroscopy and diffraction to discriminate between natural, synthetic and treated turquoise, and its imitations, Australian Gemologist (2005) 22. – P. 366-371.
3. <http://www.mindat.org/>