

Санкт-Петербургский Государственный университет

ЧИПИЗУБОВА Лидия Витальевна

Выпускная квалификационная работа

**НЕТРАДИЦИОННЫЕ ПОДЕЛОЧНЫЕ КАМНИ: ОСОБЕННОСТИ
ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ**

Основная образовательная программа магистратуры

«Геология»

Профиль «Геммология и экспертиза камня»

Научный руководитель: к.г.-м.н., доцент

ЗОЛОТАРЕВ Анатолий Александрович

Рецензент: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
горный университет»

СМОЛЕНСКИЙ Вадим Валерьевич

Санкт-Петербург

2019

Аннотация

Данная магистерская работа посвящена исследованию минералогического и химического составов, а также особенностей условий образования ряда поделочных камней различных месторождений, на данный момент недостаточно изученных с точки зрения их состава и физико-химических свойств. В работе приведены фазовые и химические составы 8-ми ассоциаций минералов, прослежены влияния примесей, содержащихся в минералах, на окраску и результирующую насыщенность цвета поделочных камней. С помощью традиционных геммологических методов исследования для каждого образца были измерены показатели преломления, плотность, характер флюоресценции. А также предложены рекомендации к выявлению имитаций природных поделочных камней.

Работа выполнена на кафедре минералогии Института Наук о Земле Санкт-Петербургского Государственного Университета.

Ключевые слова: шмелиная яшма, фосфосидерит, камень Тиффани, калифорнийская бирюза, нуумит, фордит, имитация хризопраза, имитации.

Стр. 47, Табл. 7, Рис. 35

Annotation

This master's work is devoted to the study of the mineralogical and chemical composition, as well as the characteristics of the formation conditions of a number of semi-precious stones from various deposits, which are currently poorly described and insufficiently studied in terms of their composition and physicochemical properties. The paper presents the phase and chemical compositions of 8 associations of minerals, traces the effects of impurities contained in minerals on their color and the resulting color saturation of ornamental stones

With the help of traditional gemological research methods for each sample, refractive indices, density, and nature of fluorescence were measured and analyzed. As well as recommendations for the identification of imitations of natural ornamental stones.

The work was performed at the Department of Mineralogy of the Institute of Earth Sciences of St. Petersburg State University.

Key words: bumblebee jasper, phosphosiderite, tiffany stone, California turquoise, nummite, fordite, imitation of chrysoprase, imitation.

47 pages, 7 tables, 35 illustrations

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Теоретическая часть	9
1.1. Поделочные камни. Классификация.....	9
1.2. Нетрадиционные поделочные камни. Определение.	12
1.3. Общие сведения о породах, составляющих коллекцию	13
Глава 2. Практическая часть.....	19
2.1. Методы исследования	19
2.2. Результаты исследования	22
2.2.1. Шмелиная яшма.....	22
2.2.2. Фосфосидерит	26
2.2.3. Камень Тиффани.....	31
2.2.4. Буффало бирюза (White Buffalo Turquoise).....	33
2.2.5 Калифорнийская бирюза.....	36
2.2.6. Хризопраз	38
2.2.7. Нуумит	40
2.2.8. Фордит	42
Заключение.....	45
<i>Список литературы</i>	<i>46</i>

Введение

Геммология (от лат. *gemma* - драгоценный камень, и греч. *Λογος* - наука) - это наука, которая занимается изучением драгоценных и поделочных камней, главным образом их физических свойств, особенностей химического состава, декоративно-художественных достоинств минералов и минеральных агрегатов, использующихся в ювелирном и камнерезном производстве (Киевленко, 1982).

Данная магистерская диссертация посвящена геммологическому исследованию коллекции из восьми различных поделочных камней и их имитаций: шмелиная яшма, фосфосидерит, камень Тиффани, хризопраз, калифорнийская бирюза, буффало бирюза, фордит, нуумит.

Коллекция каменного материала была сформирована на протяжении нескольких лет А. А. Золотаревым (образцы были приобретены на различных выставках или собраны в ювелирных мастерских) и любезно предоставлена автору для исследований в рамках данной квалификационной работы.

Актуальность. В настоящее время, в связи с развитием технологий обработки химического и минерального сырья, преимущественно в Китае и расцветом рыночной экономики в России, проявился новый тренд на рынке камней. Если ранее на ювелирном и камнерезном рынках активно имитировали лишь драгоценные камни, то в настоящее время одной из крупнейших площадок для мошеннических подделок стала ниша поделочных камней. Существует несколько факторов, влияющих на возможность реализации такого рода манипуляций.

Если говорить о драгоценных камнях, то сегодня для их экспертизы существуют стандартные и хорошо проверенные сочетания методов диагностики, индивидуальные для каждого минерала. В РФ официально признаны всего 6 видов драгоценных камней, и стандартный геммологический набор в большинстве случаев позволяет надежно удостовериться в виде, качестве и натуральности камня.

С поделочными же камнями ситуация обстоит совершенно иначе. И проблема заключается не только в том, что количество видов поделочных ювелирных вставок в десятки раз больше, чем драгоценных.

Во-первых, часть поделочных камней является не минеральными индивидами, как драгоценные камни, а ассоциациями минералов, что априори усложняет их диагностику,

расширяя вариации показателей геммологических характеристик (плотность, показатель преломления, цвет, блеск и др.).

Во-вторых, причиной является и структура современного рынка. Глобализация рынка при помощи интернета, позволяющего перекупать и пересылать товары по всему миру из разных точек планеты, дает возможность ввести покупателя в заблуждение как насчет информации о месте добычи камня, так и о соответствии его торгового названия истинному содержанию. Сертификация камня не имеет отточенной мировой правово-нормативной документации, особенно, если дело касается поделочных камней.

В дополнение к сказанному, по статистике лишь 40% геммологических сделок проходят легально, а объем черного рынка превышает половину от суммы всех продаж. Поэтому, если говорить о сбыте официально незарегистрированных изделий, ввезенных контрабандным путем, то в этом случае определение подлинности камня связано с затратами, которые могут значительно превышать его реальную стоимость. Соответственно, и возникает коммерчески обоснованная проблема разработки относительно быстрых и надежных методов идентификации камней.

В-третьих, драгоценные камни всегда были предметами больше роскоши и престижа, нежели красоты. Современный покупатель не богат, но ценит индивидуальность, необычность. Он ищет то, что позволит ему выделиться из толпы, притянет завистливый взор коллег и произведет впечатление на некомпетентную (в геммологическом плане) публику.

Поделочный камень отвечает всем этим запросам, так как имеет широчайший диапазон вариации текстур, цветовой палитры, броскости, популярности и цены. Вместе с ростом спроса на уникальность растет и предложение – создаются новые материалы, выдаваемые за новые, экзотические «чудеса природы», полученные методами пропитки, облучения, прессования и других манипуляций с неприметными малоценными горными породами или же полностью антропогенными. Порой среди них, действительно, можно найти камни-«эндемики», обнаруженные и пущенные в разработку относительно недавно, которые имеют неповторимый запоминающийся рисунок. Но это скорее исключение из правил.

В связи с вышеизложенным и возникает актуальная проблема разработки относительно быстрых, недорогих и, в то же время, надежных методов идентификации поделочных камней в производственном масштабе при условии заведомой недостоверности или полного отсутствия сведений об их происхождении. Частью

решения этой актуальной проблемы и является данное исследование вещественного состава, его особенностей и условий образования поделочных камней на конкретном примере одной из коллекций.

Цели исследования. Первостепенной целью настоящего исследования являлось определение натуральности камня и соответствие его торгового названия реальному минеральному содержанию. При идентификации поделочного камня как имитации – выделение отличительных признаков от имитируемой породы. Как следствие, выявление особенностей образцов коллекции, позволяющих в будущем создать надежную экспресс методику идентификации поделочных камней.

Задачи исследования. Для достижения вышеупомянутых целей было предложено решить следующие задачи:

- анализ литературных источников с целью получения информации о классификациях, диагностике ювелирно-поделочных камней, в частности, конкретных видов, изучаемых в рамках данной ВКР;
- проведение визуального контроля и описания текстурно-структурных особенностей образцов;
- исследование химического и минерального состава поделочных камней, составляющих изучаемую коллекцию;
- измерение геммологических характеристик образцов коллекции (показатель преломления, плотность, твердость, характер люминесценции);
- исследование окраски поделочных камней.

Методы исследования. В данной работе были использованы методы исследования (с помощью следующего оборудования):

- Описательный метод исследования (поляризационный микроскоп Leica DM4500P, снабженный цифровой камерой Leica DFC495)
- Визуально-оптические методы исследования
 - Рефрактометрический метод (геммологический рефрактометр)
 - Люминесцентный метод (УФ-лампа «Ультрамаг»)

- Физическо-химические методы исследования
 - Рентгенодифракционный анализ (настольный дифрактометр Rigaku "MiniFlex II" с медным анодом)
 - Рентгеноспектральный микроанализ (электронный микроскоп Hitachi S-3400N, РЦ «Геомодель»)
 - Метод гидростатического взвешивания в воде
 - Спектроскопия комбинационного рассеяния

Исследования проводились на базе РЦ «Геомодель», «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

Автор выражает благодарность: инженеру РЦ "Геомодель" Власенко Наталии за помощь в проведении микронзондового анализа, М. В. Малашину за консультацию по исследованию нуумита, В. В. Рада за изготовление кабошонов, В. Н. Бочарову за проведение съемки на рамановском спектрометре; а также всем тем, кто так или иначе помогал при обсуждении результатов.

Особую благодарность автор выражает научному руководителю настоящей ВКР Анатолию Александровичу Золотареву, за помощь и консультацию в процессе выполнения магистерского диплома, а также за веру, поддержку и безграничное терпение.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Поделочные камни. Классификация.

Для того чтобы раскрыть термин «нетрадиционный» поделочный камень, введенный нами в рамках данной работы, следует уточнить систематизацию поделочного камня в принципе. Попыток создания таковой было несколько. Существуют различные классификации, в зависимости от концепций, положенных в их основу. Одна из наиболее популярны классификаций была предложена академиком А. Е. Ферсманом (Ферсман, 1962). Она основана на ранжировании драгоценных камней в порядке снижения их ценности и использовалась в СССР на протяжении многих лет.

Существует также более однозначная классификация поделочных камней, основанная на генетической природе горных пород. Однако она имеет сугубо теоретический характер и на практике почти нигде не применяется, так как данные характеристики не влияют на цену или качество материала.

Таблица 1. Примеры минералов различной генетической природы

<i>Минералы выветривания</i>	бирюза, малахит, хризоколла, морская пенка
<i>Минералы осадочных пород</i>	селенит, мраморный оникс, каменная соль
<i>Поствулканические минералы эффузивных пород</i>	агат, халцедон, сердолик
<i>Магматические породы</i>	обсидиан, порфирит, лабрадорит, серпентинит
<i>Метаморфические породы</i>	орлец, яшма, хризопраз, агальматолит, стеатит, кварцит, мрамор
<i>Осадочные породы</i>	алебастр, брекчия

В настоящее время обычно пользуются классификацией Е.Я. Киевленко (2000), являющейся по своей сути более современной логической разработкой классификации А.Е. Ферсмана, в которой учтена рыночная стоимость минералов и характер использования в ювелирных изделиях и предметах художественно-камнерезного промысла. Границы таксонов здесь довольно размытые. Точного перечня, задокументированного и доступного как для продавца, так и для потребителя, не существует.

Хорошим примером для оценки систематики в принципе является неудачно введенный исследователями (Клюге, 1860) термин «полудрагоценные камни», активно используемый в повседневной речи, интернете и даже печатных изданиях. Однако термин не имеет под собой точного определения и является собирательным образом декоративных минералов, вводящим в заблуждение простых покупателей по поводу истинной ценности ювелирного камня. Более того, данное словосочетание можно встретить в ряде нормативных актов в российском законодательстве, что говорит об устаревшей и неактуальной системе подразделения ювелирных камней.

Впоследствии в ювелирной и камнерезной отрасли возникла необходимость разработки классификации, пригодной для практической работы. Так была создана Промышленная классификация естественных ювелирных и поделочных камней, созданная Всесоюзным научно-исследовательским институтом ювелирной промышленности.

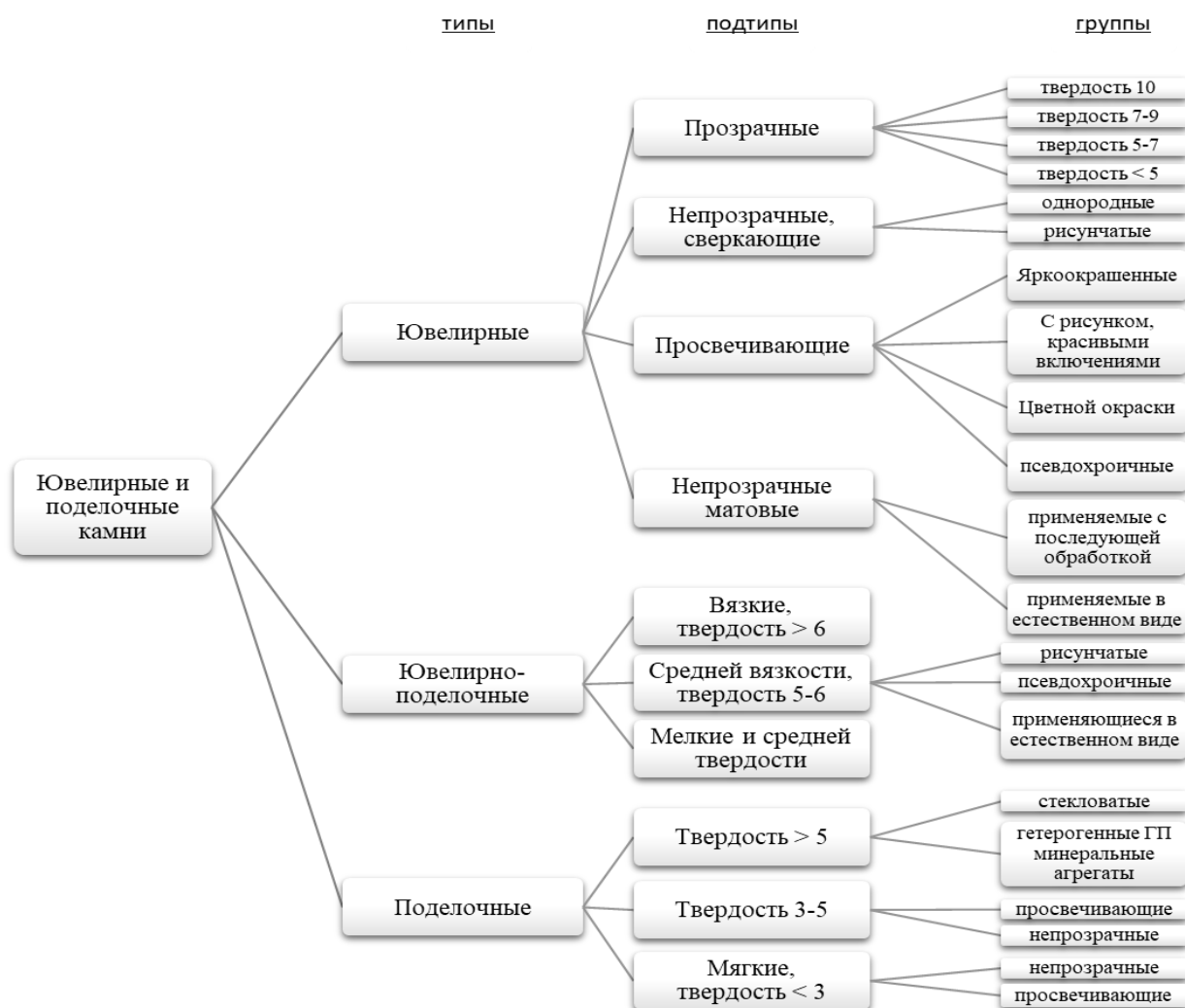


Рис. 1. Классификация ВНИИ ювелирной промышленности

В результате определения промышленного типа, подтипа и группы поделочного камня, ему приписывают индекс, описывающий его место в данной систематике в формате X - Y - Z, где X – римский номер типа, Y – арабский номер подтипа, Z – арабский номер группы.

По данной таблице, имея минимальный набор физических характеристик, можно определить тип-групповую принадлежность камня, но, тем не менее, полного списка представителей конкретной группы не имеется.

1.2. Нетрадиционные поделочные камни. Определение.

Если классификация минералов и горных пород опирается на их генезис и химический состав, т.е. на характеристики вполне объективные, то для определения ценности ювелирного камня, помимо твердости, прочности, цвета и прозрачности, используются довольно субъективные показатели, такие, как изящность узора, привлекательность и красота. В связи с тем, что с каждым годом появляются все новые и новые ювелирные материалы, ввиду своей уникальности быстро заполняющие рынок, которому не особо интересны его физические и химические характеристики, нами было решено ввести термин «нетрадиционный» поделочный камень. Он объединяет в себе относительно новые поделочные камни, которые можно встретить на многочисленных выставках и ярмарках, но которые имеют лишь яркое торговое название, а на вопрос о вещественном составе, генезисе или стране добычи продавец не может дать определенный ответ.

Итак, формулируем наше определение, которым и пользуемся в рамках настоящей работы:

«Нетрадиционные» поделочные камни – это минералы, горные породы и материалы, которые могут входить в состав украшений или объектов декоративно-прикладного искусства, но не входят в список «видов минерального сырья, ограниченных к перемещению через таможенную границу», законодательно установленный ФТС России от 30.12.2013. (среди ювелирных камней этого списка курсивом выделены традиционные поделочные камни, издавна и широко использующиеся в ювелирном деле):

Агат, аметист, берилл (аквамарин, биксбит, воробьевит, гелиодор, гошенит, морганит, ростерит), бирюза, гранаты (альмандин, андрадит, спессартин, гессонит, гроссуляр, демантоид, карбункул, лейкогранат, меланит (шорломит), пироп, родолит, топазолит, уваровит, цаворит), жадеит, кварц-волосатик, кунцит, лазурит, малахит, нефрит, опал, родонит, скаполит, топаз, турмалин (ахроит, верделит, дравит, индиголит, рубеллит, сибирит, тсилазит, увит, шерл, эльбаит), фенакит, хризоберилл, хромдиоксид, хризолит, хризопраз, циркон, цитрин, чароит, шпинель, янтарь (кроме уникальных янтарных образований).

1.3. Общие сведения о породах, составляющих коллекцию

Исследуемая коллекция состоит из 8 поделочных камней различных минеральных ассоциаций. Среди них встречаются как натуральные камни в первозданном виде, так и облагороженные материалы, а также имитации и антропогенные материалы.



Рис. 2. Коллекция кабошонов исследуемых образцов

Среди представленных девяти образцов два поделочных камня содержат в своем торговом названии слово «бирюза», два являются разновидностями опала, а четыре являются уникальными минеральными агрегатами, выделения которых зарегистрированы только на единственном месторождении.

Следует отметить, что представленные горные породы различны не только по химическому составу, условиям образования и декоративным характеристикам, но также имеют широкий диапазон популярности и цен на рынке ювелирных камней (от 1 до 75\$ за ст).

Ниже мы кратко рассмотрим информацию, найденную по каждому из образцов коллекции.

Шмелиная Яшма (Bumble Bee Jasper Stone)

Образец этого яркоокрашенного желто-черного полосатого секреторного агрегата впервые был продан под торговым названием «Затмение» (Eclipse). Первые публикации описывали его как тончайшие слои серы и аурипигментного арагонитового агломерата из Бали/Индонезия (Niedermayer, 2010). Несмотря на то, что после первой волны распространения материала исследователями был выявлен карбонатный состав породы, было введено торговое название, содержащее слово «яшма», для большего привлечения внимания покупателей – «шмелиная яшма», «горчи́чная яшма». Позже уточнилось, что поделочный камень добывается на вулканических полях Фума близ города Гарут индонезийской провинции Западная Ява (Serras-Herman, 2013).



Рис.3. Образцы 1 и 1К. Шмелиная яшма (Ява, Индонезия)

Фосфосидерит (Phosphosiderite)

Минерал фосфосидерит, имеющий химическую формулу $\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, впервые был найден Альфредом Льюисом Оливером Леграном де Клуазо в 1858 году, и идентифицирован как полиморфная модификация гюрсаулита. Современное свое название он получил (Bruhns and Busz, 1890) в соответствии со своим химическим составом, как результат слияния слова «фосфат» с греческим словом «σίδηρος» - железо. Изучаемый нами поделочный камень является мономинеральным массивным скоплением



Рис.4. Образец 2К. Фосфосидерит

указанного выше водного фосфата трехвалентного железа. Судя по статьям и галерее сайта MinDat, фосфосидерит, как правило, образуют мелкие минеральные индивиды, или же скрытокристаллические корки, однако крупными массивными агломератами встречаются редко. Образец был приобретен уже в форме вставок для сережек/кулона. Поэтому следует выяснить, является ли поделочный камень, представленный в нашей коллекции и часто встречающийся на ярмарках, натуральным или не является.

Камень Тиффани (Tiffany stone)

Данный поделочный камень является уникальным не только по своим аттрактивным характеристикам, но и по генезису. Камень Тиффани, являющийся особым видом флюорита CaF_2 , добывают лишь в одном месте в мире - на бериллиевом месторождении горы Спор штата Юта, США. Ошибочно покупатели приписывают название камня Tiffani&Co, связывая его с использованием фиолетового цвета в фирменной декоративной стеклянной посуде этого ювелирного дома. Предположительно камень назвали в честь Тиффани Харриса, первого, кто обнаружил эту необычную ассоциацию шахтах бериллиевых разработок.



Рис.5. Образцы 3 и 3К. Камень Тиффани (штат Юта, США)

Буффало бирюза (White Buffalo Turquoise)

Самый популярный камень, используемый в серебряных украшениях юго-западной Америки. Сами американцы глубоко чтят данный поделочный камень, несмотря на то, что он не является бирюзой как таковой. Буффало бирюза встречается только в одном месте в мире: Тонопа, штат Невада. Шахта принадлежит Дину, Линн и Дэнни Отгесону, которые более 60 лет занимаются добычей бирюзы высокого качества в Неваде и Колорадо. Однако к монетизации и к торгово-промышленному использованию камень привела лишь возникшая мода на бижутерию белых цветов и оттенков. Как и фосфосидерит, камень был приобретен уже в форме кабошона, с той лишь разницей, что этот камень не целый, а-дуپлет.



Рис.6. Образец 4К. Буффало белая бирюза (Невада, США)

Калифорнийская бирюза (Californian Turquoise)

Несмотря на привлекательное название, этот поделочный камень также не является как натуральной бирюзой, так и ее облагороженной версией. По статистике, это вторая по популярности имитация бирюзы, созданная из натурального камня (после говлита). Истинное название минерала, слагающего данную породу, – варисцит, являющийся водным фосфатом алюминия. Минерал назван по географическому местоположению первого месторождения в районе Варисция,



*Рис.7. Образцы 5 и 5К.
Калифорнийская бирюза*

Хризопраз (Chrysoprase)

Поделочный камень является самой ценной разновидностью халцедона – полукристаллического кремнезема SiO_2 . Название минерала происходит от двух греческих слов «χρυσός» - золото и «πράσιον» - лук-порей. Обычно хризопраз имеет изумрудно-, яблочно- и мятно-зеленую окраску, которая определяется примесью никеля. Месторождения хризопразов существуют на территории Калифорнии, Польши, Казахстана, Австралии. Этот поделочный камень хорошо известен и относится к популярному минеральному сырью. Но на ярмарках часто можно встретить хризопраз с сильно заниженной ценой относительно привычных \$ за ст. Следует выяснить причину данного явления – перед нами либо некачественное сырье или контрабанда, либо облагороженный халцедон или имитация.



*Рис.8. Образцы 6 и 6К.
Хризопраз*

Нуумит (Nuumite)

Этот поделочный камень был найден менее 50 лет назад на юго-западном побережье острова Гренландия в устье фьорда Доброй надежды. В честь города Нуук, котором обнаружили камень, и был назван камень – нуумит (Uitterdijk Appel, P.W. и др., 1987). Камень в срезе очень напоминает лабрадорит из-за похожих цветов иризации в темном минерале. Цветные всполохи выигрышно подчеркивают текстуру поделочного камня. Таким образом камень быстро завоевал популярность среди ювелиров, коллекционеров и эзотериков. Нуумит состоит из двух видов амфиболов– жедрита $Mg_2(Mg_3Al_2)(Si_6Al_2O_{22})(OH)_2$ и антофиллита $(Mg,Fe)_7(Si_8O_{22})(OH)_2$. Между собой два амфибола

имеют ряд непрерывной смесимости, поэтому образуют совместные сростания, как на макро, так и на микроуровне – отсюда и появляется явление иризации (наподобие лабрадориту). Аналогичные породы встречаются в Нью-Гэмпшире и Массачусетсе, США. Образец исследуемой коллекции также является иризирующим амфиболитом, но добытым на месторождении Дядина Гора в Северной Карелии, близ железнодорожной станции Чупа.

Фордит

До того момента, как окраска автомобилей превратилась в полностью автоматизированную процедуру, машины окрашивались из распылителя вручную. Аэрозоль в процессе окраски постепенно покрывал эстакады и полы цехов. За довольно продолжительное время ручной покраски, десятки тонких слоев осадившегося аэрозоля различных цветов перекрывали друг друга, образуя своеобразную антропогенную "осадочную породу". В результате, конечный пласт накопившейся краски



*Рис.9. Образцы 7 и 7К.
Иризирующий амфиболит (Дядина гора, Карелия)*



Рис.10. Образец 8. Фордит

становился слишком толстым и тяжелым, и удалить его обычной химически-бытовой уборкой уже не представлялось возможным.

При переходе на автоматизированную покраску цехи начали отчищать, сколачивая пласты краски. В этот момент рабочие обратили внимания на красоту слоистого узора фордита (Fordite - от названия заводов Ford) и не стали его утилизировать. В начале рабочие-ремесленники стали изготавливать из него украшения для своих жен, и мода на него настолько распространилась, что камень по достоинству оценили знаменитые дизайнеры и ювелиры. Фордит стал брендом, олицетворением импрессионизма декоративно-прикладного искусства того времени. В связи с переходом на автоматическую окраску, фордит больше не образуется. Поэтому его высокая цена обуславливается уникальностью антикварной направленности. Но на различных интернет-аукционах можно встретить редкие образцы пород.

Глава 2. Исследовательская работа

2.1. Методы исследования

Изучение нетрадиционных поделочных камней проводилось в несколько этапов. В первую очередь была составлена коллекция исследуемых образцов (Рис.2) и ее каталог (приведен в Приложении 1). Затем была произведена тщательная *пробоподготовка*:

- для измерения оптических показателей были изготовлены кабошоны (образцы №№ 3К, 5К, 6К, 7К): заготовки образцов различного размера подвергались резке, шлифовке и полировке. Шлифовка осуществлялась на металлических планшайбах шлиф-порошками от самого грубого до более мягких: №40, №28, №10. После на специальной основе будущие кабошоны полировали алмазными пастами 7/5 и 2/1 (разница алмазных зерен в пасте), а затем – алмазным порошком на бюелеровском кругу.
- для определения фазового состава пород методом порошковой рентгеновской дифракции несколько граммов от каждого образца было измельчено в корундовой ступке до пудрообразного состояния. После чего порошок был распределен по круглому предметному стеклу с помощью капли этилового спирта и куска медной проволоки (для равномерного осаждения фаз из суспензии на стекло) и просушен под лампой накаливания. Полученное предметное стекло помещалось в железную кювету.
- для проведения количественного химического анализа изготавливались одинаковые цилиндрические образцы (образцы №№1ш-8ш) диаметром 25 мм и толщиной 12 мм, путем заливки исследуемого камня, помещенного в форму, компаундом. В качестве компаунда использовалась эпоксидная смола в стандартной концентрации с отвердителем 1:10. Образцы полировались с одной стороны, которая непосредственно перед проведением измерений напылялась графитом.

Для целесообразности автором было принято решение разбить главу не по методам исследования, а по каждому поделочному материалу, представляя в одном разделе работы сумму всех исследований, сделанных по нему, а также обсуждение результатов.

Рентгенофазовый анализ. Исследование минерального состава образцов проводилось в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования». Съемка проводилась на настольном дифрактометре Rigaku «Miniflex II» с медным анодом. Параметры рентгеновского пучка – 30кВ, 15 мА. Диапазон углов 2Θ – от 5 до 70 градусов, шаг – 3 градуса в минуту. Эталонирование не проводилось. В результате были получены 10 таблиц отражений и наглядные рентгенограммы, выражающие зависимость относительной интенсивности отраженных лучей от двойного угла отражения. Данные в дальнейшем были обработаны в программе PDXL-2. Сравнение экспериментальных пиков с эталонными проводилось на базе карточек библиотеки International Crystal Diffraction Database (ICDD).

Сканирующая электронная микроскопия. Исследование количественного химического состава образцов проводилось под руководством Н. С. Власенко в Научном Парке СПбГУ, РЦ «Геомодель» на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S3400N с энергодисперсионным спектрометром Oxford X Max-20. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20кВ, ток 1,5 нА, экспозиция на точку 30 сек. В качестве стандартов использовались аттестованные природные и синтетические материалы. Аналитическая приставка позволяет определить любые элементы, начиная от бериллия, обеспечивает стабильный результат при скорости счета до 100000 импульсов в секунду, гарантирует стабильность положения пика ± 1 эВ. Гарантированное разрешение: на линии $K\alpha$ Mn 127 эВ на линии $K\alpha$ C 56 эВ. Точность анализа – 1 весовой процент.

Анализ характера флуоресценции. Анализ проводился визуальный и фотографический при подсветке двумя типами УФ-ламп «Ультрамаг» мощностью 8 Вт: 365 нм (длинноволновый УФ) и 254 нм (коротковолновый УФ). При анализе внимание обращалось на наличие люминесценции и характер ее распределения.

Рефрактометрический метод. Определение показателя преломления производилось методом «дистанционного наблюдения», «методом пятна» (Бенсон, 1950) на рефрактометре KRUSS ER601. В качестве иммерсионной жидкости был использован (α -бромнафталин). Следует отметить, что большинство поделочных камней коллекции являются полиминеральными агрегатами, поэтому данным методом показатель преломления для них измеряется среднестатистический и принимается с возможными поправками.

Описательный метод. Для изучения структуро-текстурных особенностей поделочных камней, а также для их фотографирования был использован микроскоп Leica

DM4500 с приставкой-камерой Leica DFC450, подключенной к компьютеру. Обработка получившихся изображений проводилась в графическом редакторе Adobe Photoshop. Для образца №7 также было сделано петрографическое описание.

Метод гидростатического взвешивания в воде. Плотность образцов измерялась по методу Архимеда. Сначала была измерена масса поделочного камня на аналитических весах Sartorius CPA64 в воздушной среде (m_1), затем – в водной (m_2), путем подвешивания на тонкую проволоку и опускания камня в наполненную водой ($\rho_2 = 1\text{г/см}^3$) колбу, установленную на весы. Из этих данных была рассчитана плотность образца (ρ_1) по формуле:

$$\rho_1 = \frac{\rho_2 m_1}{m_1 - m_2}$$

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Образцы хризопраза, нуумита и фосфосидерита были исследованы с помощью данного метода для подробного анализа микровключений. Анализ проводился В. Н. Бочаровым в РЦ «Геомодель». Рамановские спектры были зарегистрированы на спектрометре Horiba LabRam HR800, совмещенным с микроскопом с 10х и 50х объективами. Источником излучения служит ионный Ar+ лазер с длиной волны 514нм и мощностью до 40мВт. Локальность метода - 2мм в диаметре. Использовалась дифракционная решетка 1800 штр/мм, диаметр конфокального отверстия 300 мкм. Время накопления данных от 2 до 10 сек. с количеством повторов от 2 до 15. Для улучшения отношения сигнал/шум время регистрации было 5с с 10 повторениями. Снятые спектры изучались на программе Crystal Sleuth для идентификации минералов.

2.2. Результаты исследования

2.2.1. Шмелиная яшма

Этот поделочный камень окрашен в настолько насыщенные цвета, что создает полное впечатление искусственного материала. Для шмелиной яшмы характерны яркие цветные вихри, в смеси желтого, белого и различных темных оттенков. При рассмотрении шмелиной яшмы в натуральном виде, можно заметить явную полосчатую текстуру. Оттенки и ширина слоев различна, разноцветные слои комбинируют друг друга, имея четкую, резкую границу раздела.

Из каждого контрастного слоя (желтый, темный и белый) были взяты пробы на РФА (обр.1.1, 1.2 и 1.3 соответственно). Несмотря на явное визуальное различие частей, все три анализа были идентичны - указывали лишь на фазу кальцита $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (Рис.12). Количество карбоната настолько преобладает в породе, что пики кальцита на рентгенограмме не дали возможность наблюдать менее интенсивные пики примесных минералов, окрашивающих поделочный камень.

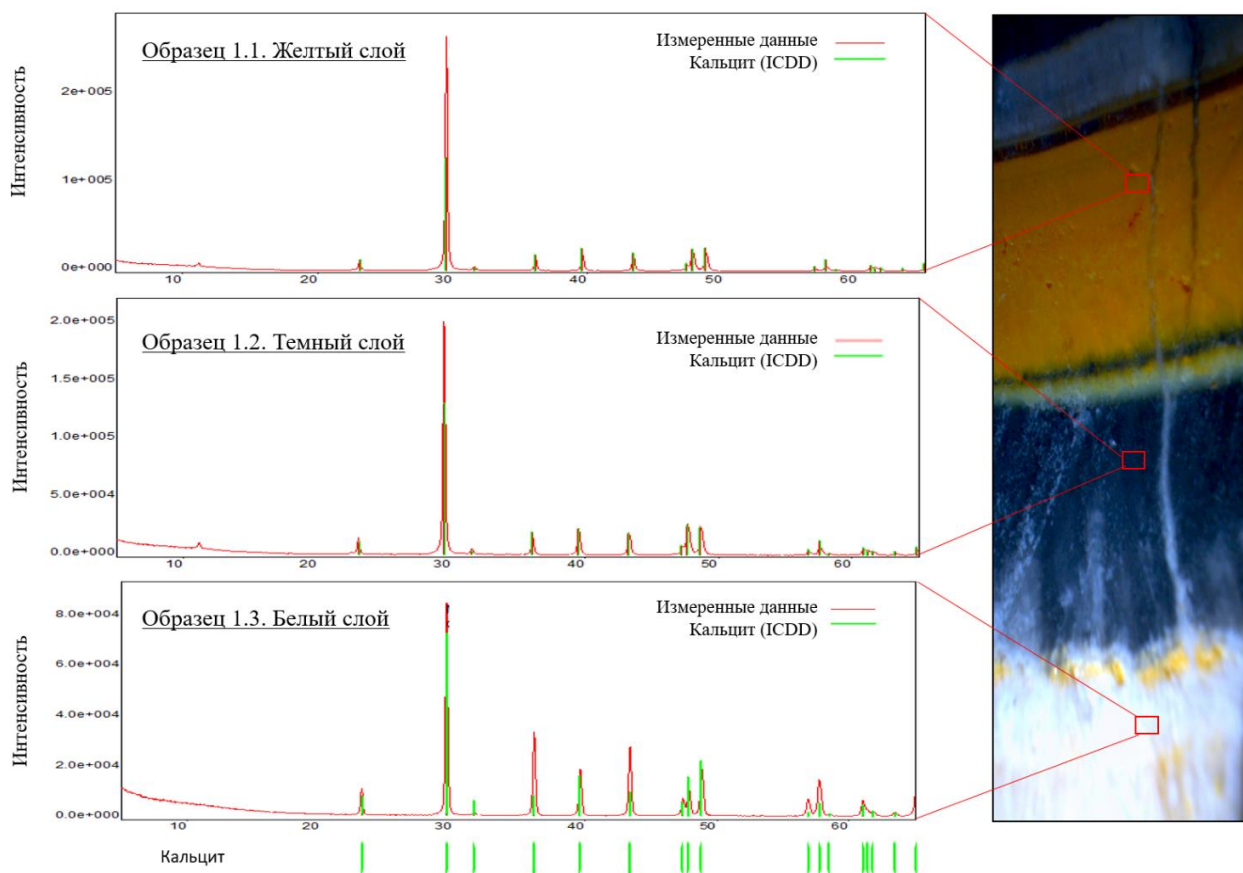


Рис.12. Фазовый состав образца 1 по результатам РФА. Пробы взяты из трех различных по цвету зон.

При рассмотрении отполированного образца под электронным микроскопом выявлены и проанализированы два вида минеральных включений в общей массе кальцита (Рис.14). В желтоокрашенном слое (Рис.14А) кальцит пронизывается разноориентированными микроиголками сульфида мышьяка (33-45 спектр). Иглы настолько тонки, что глубина пучка электронов зонда не дала возможности захватить химический состав одной фазы – кальцит фоном присутствует во всех полученных спектрах. В темноокрашенном слое (Рис.14Б) наблюдаются шарообразные массивные скопления кубических кристаллов размерами менее 2 микрон. Микроагрегаты распределены неравномерно, по всему слою также расположены несформированные шлейфы микрокристаллов.

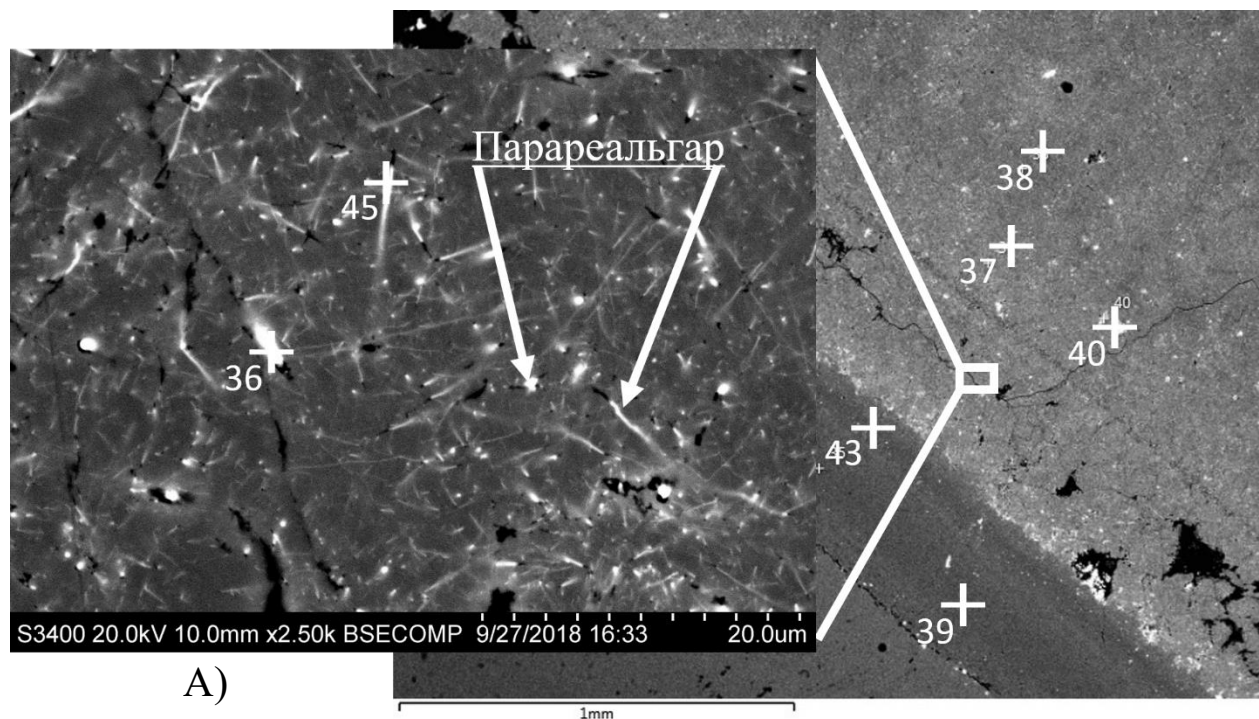
Таблица 2. Химический состав образца 1

№ спектра	Содержание компонентов, масс. %				
	O	S	Ca	Fe	As
36	3,39	27,65	4,13		64,84
40	5,98	26,98	2,85		60,75
45	17,55	19,77	17,44		45,24
48		52,46	0,95	46,59	
51		52,92	0,92	46,16	

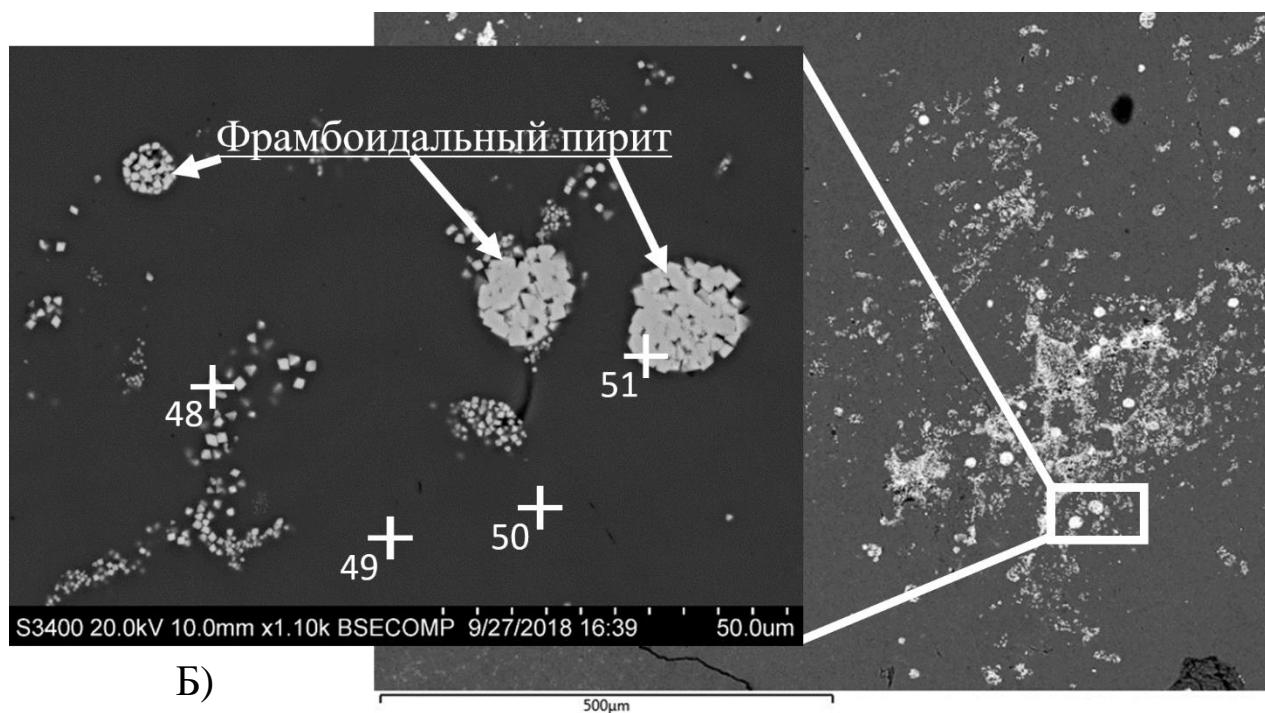
При расчете данных (Табл.2) было выяснено, что игольчатые кристаллы являются сульфидом мышьяка As_nS_n , а не аурипигментом As_2S_3 , как было предположено ранее по типичному ярко-желтому цвету. Стандартный реальгар не образует кристаллы такого габитуса и цвета, поэтому, анализируя литературные данные, было решено, что минерал, отвечающий за ярко-желтый оттенок кальцита - парареальгар. Выделения похожего цвета, формы и генезиса были изучены на вулканических полях кальдера Узон, Камчатского края.



Рис.13. Шмелиная яйма и ошибки в тексте этикетки, фото витрины поделочных камней ЦНИГР музея ФГБУ «ВСЕГЕИ»



А)



Б)

Рис.14. Изображение образца 1Ш, полученное в отраженных электронах (BSE). А,Б – различные слои шмелиной яшмы: А) желтый слой Б) темный слой

Обсуждение результатов. Образец шмелиной яшмы, безусловно, является натуральным камнем. Сульфидная минерализация является типичной для ассоциаций вторичных минералов постэруптивной деятельности, в особенности fumarольной.

В конкретном случае густую желтую окраску кальцит получает за счет вростков парареальгара. Фрамбоидальный пирит, дающий плотный серый цвет темному слою «яшмы», является аутигенным минералом донных осадков и продуктов эксгальции.

Минеральный агрегат образован в условиях вторичной минерализации продуктов извержений.

Рекомендации. Довольно пористая структура натурального образца и наличие в нем сульфида мышьяка говорит о важности принятия мер по стабилизации вставок в украшения из шмелиной яшмы путем пропитки органическими укрепителями. Это крайне важно, потому что если говорить о реальгаре (в чистом виде он плохо растворим в воде, не токсичен и трудно растворяется в кислотах, поэтому не опасен при проглатывании), его пыль и порошки токсичны при вдыхании. При повреждении украшения следует сдать обломки в пункт приема токсичных отходов.

2.2.2. Фосфосидерит

Один из двух экземпляров коллекции, предоставленный для изучения уже в форме кабошона. Поделочный камень плотного светло-сиреневого оттенка. Цвет однородный, при ближайшем рассмотрении наблюдаются еле заметные потемнения, дающие общему виду рябоватую текстуру и глубину. На срезе кабошона выглядит как скрытокристаллическая массивная порода. При рассмотрении под микроскопом в скрытокристаллической массе проявляются мелкие точечные кристаллы.

Рентгенофазовый анализ показал, что исходный образец – действительно фосфосидерит $\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Чистейший, без включений других фаз. Рентгенограмма почти эталонная ICDD (Рис.15).

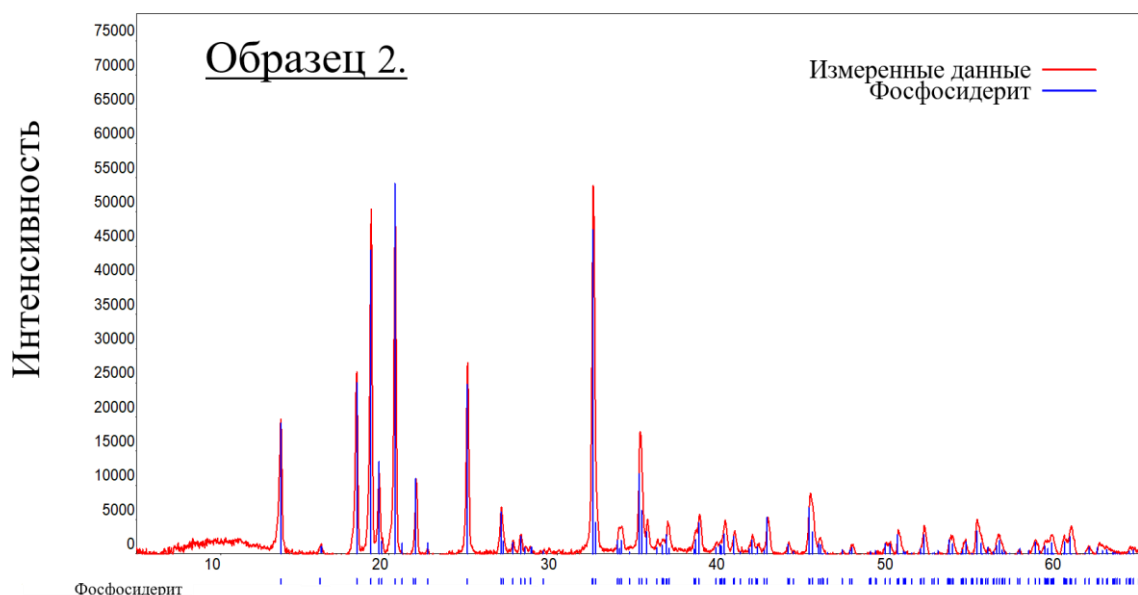


Рис.15. Фазовый состав образца 2 по результатам РФА.

Измеренный показатель преломления 1,72 идентичен эталонному.

Измеренная плотность изучаемого минерального агрегата значительно ниже типовой плотности фосфосидерита ($2,76 \text{ г/см}^3$) и составляет $2,24 \text{ г/см}^3$. Данный факт указывает либо на высокую микропористость материала, либо на облагораживание поделочного камня путем пропитки эпоксидной смолой, так как вторая фаза меньшей плотности и сильно влияющая на суммарную плотность, отразилась бы в РФА. Решение данного и других вопросов рассмотрим с помощью методов исследования, как электронная микроскопия и рамановская спектроскопия.

При исследовании фосфосидерита рентгеноспектральным анализом было отмечено несколько особенностей породы.

В первую очередь, исследуемый объект является мономинеральным поликристаллическим агрегатом. Кристаллы фосфосидерита (средним диаметром 50-60 мкм) неоднородны, встретились индивиды с хорошо проявленной зональностью (Рис. 16Б). Небольшое количество зёрен резко выделяются среди основной массы контрастно светлым цветом. Они разбросаны хаотично: сростками или же отдельными индивидами (Рис. 16А).

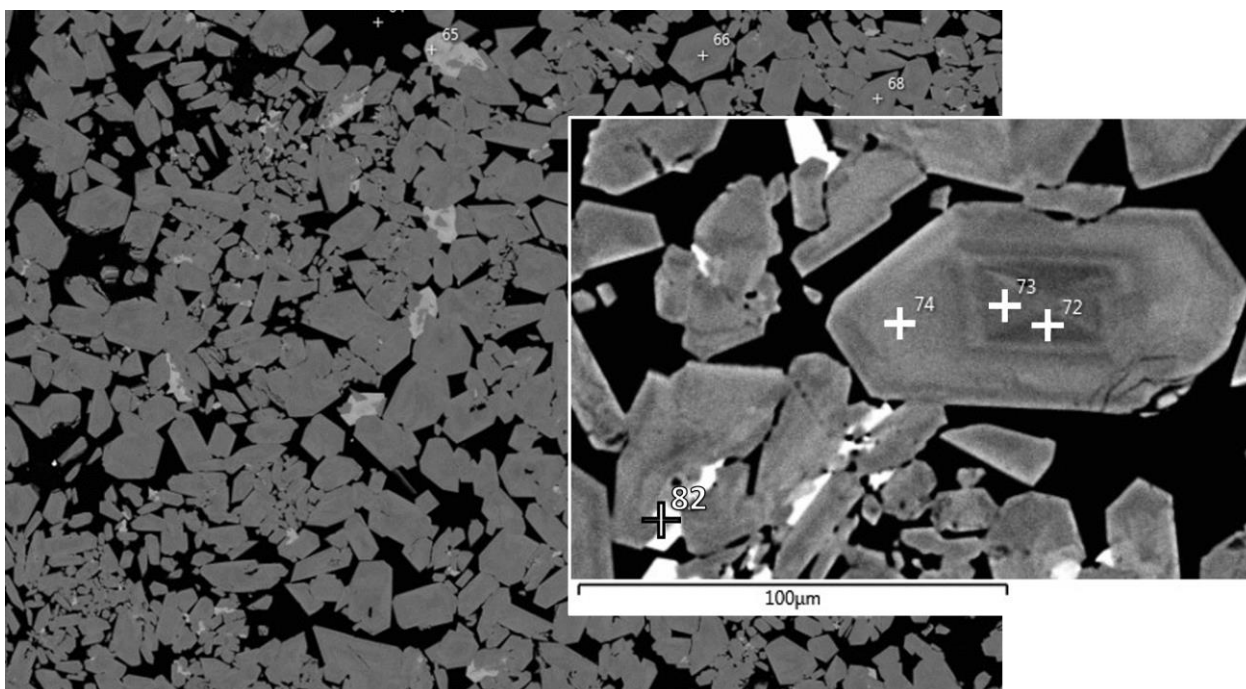


Рис.16. Изображения со сканирующего микроскопа образца 2Ш. А, Б – различные масштабы: А – общий вид взаимоположения кристаллов (SE), Б – изображение представительного зонального кристалла (BSE)

Выяснилось, что кристаллы фосфосидерита с типовой формулой $Fe(PO_4) \cdot 2H_2O$ имеет более сложный химический состав. Наблюдаются слабые изовалентные замещения в катионной и сильные в анионной части $(Al,Fe)((As,P)O_4) \cdot 2H_2O$ до водного арсената железа скородита:

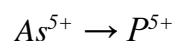
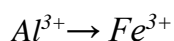


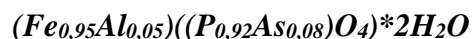
Таблица 3. Химический состав образца 2.

№№ спектра	Содержание компонентов, масс. %			
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	As ₂ O ₅
72	5,43	41,23	48,81	4,98
73	3,32	44,44	47,27	4,98
74	0,86	47,13	44,99	7,44
83	1,67	38,94	17,66	41,73

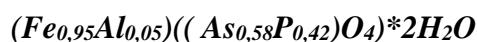
Таблица 4. Рассчитанные формульные единицы для кристаллов фосфосидерита и скородита

№№ спектра	Рассчитанные стехиометрические индексы			
	Al	Fe	P	As
72	0,15	0,85	0,95	0,05
73	0,09	0,9	0,94	0,06
74	0,03	0,97	0,92	0,08
83	0,05	0,95	0,41	0,59

Среднестатистическая рассчитанная формула для кристаллов фосфосидерита:



Средний состав нашего образца был рассчитан по всем анализируемым точкам (22 спектра), без учета индивидов с аномальной концентрацией мышьяка минерала скородита:



Пространство, заполняющие пустоты между микрокристаллами минерала (около 20% поверхности шайбы) не дает спектра. Для определения наличия органического скрепителя был проведен анализ методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

Во избежание попадания эпоксидного клея, которым мог быть пропитан лишь приповерхностный слой готового кабошона, исследование проводилось с продольного среза ювелирной вставки. По результатам рамановской спектроскопии был обнаружен органический материал в межкристаллическом пространстве. (Рис.17).

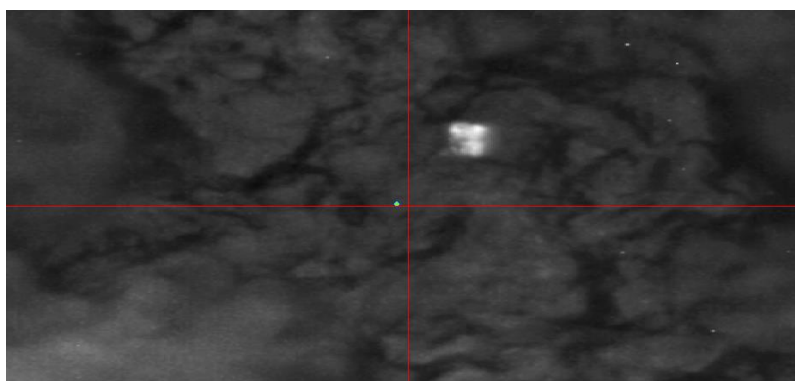


Рис.17. Место взятия спектра рассеивания со среза ювелирной вставки (межзерновое пространство)

Обсуждение результатов

На мой взгляд, полученные данные дают основание утверждать, что кристаллы фосфосидерита для данного кабошона спрессованы, а затем стабилизированы с применением органического соединительного материала (эпоксидной смолы, часто применяющейся при изготовлении украшений).

Но генезис самого кристаллического порошка открыт для обсуждения: были ли они добыты на природном месторождении или же выращены в лабораторных условиях.

Изначально было предположено, что камень является искусственно выращенным. Характер взаиморасположения кристаллов, осколки, физические деформации кристаллов, хаотичное расположение кристаллов с сильноразнящимся изоморфным составом внутри мономинерального агрегата – эти признаки указывают на прессовку кристаллического порошка. Рамановский спектр разреза кабошона и обнаруженная в нем органическое вещество также говорит не о пропитке камня, а именно о прессовке.

Добыча фосфосидерита в качестве коллекционного материала или поделочного материала осуществляется лишь в двух странах: Аргентина и Перу (<http://www.catalogmineralov.ru/deposit/>). В перечнях минералов, добываемых в этих странах для розничной торговли, встречаются минералы мышьяка (Табл. 5). На розничную продажу фосфосидерит поступает из Чили. Но в Чили нет месторождений фосфосидерита, даже мелких проявлений по данным Mindat (Рис.18).

Таблица 5,6. \Минералы, встречающиеся в Чили и Аргентине. (Жирным выделены As-минералы, курсивом – минералы, в которых изоморфно присутствует As)

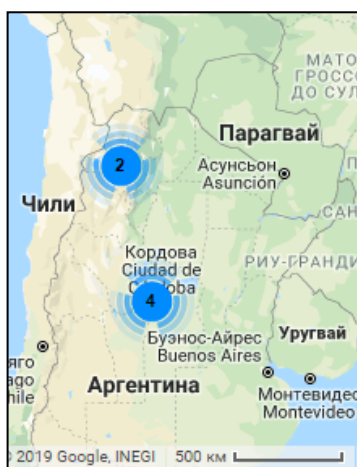


Рис.18. Часть карты месторождений фосфосидерита

<i>Минералы Перу</i>	
Аметист	Пирит
Ангидрит	Реальгар
Аргентит	Родонит
Аугелит	Родохрозит
Аурипигмент	Рутил
Барит	Сфалерит
Гюбнерит	Тетраэдрит
Кальцит	Фосфосидерит
Кварц	Хризоколла
Клиноцоизит	Штольцит
	Эпидот

<i>Минералы Аргентины</i>	
Апатит	<i>Пирит</i>
Либетенит	Пиролозит
Фосфосидерит	

Можно предположить, что мелкие рассыпчатые агрегаты фосфосидерита, неподходящие для использования в декоративно-художественной сфере, поставляются из стран Южной Америки в Чили, где материал проходит стабилизацию.

В то же время, мышьяк часто используется как технологическая добавка в различных производственных процессах. Например, при синтезе оптических стекол соединения мышьяка добавляют чисто в технологических целях для получения лучшей бесцветности, прозрачности и меньшей пузырности (см. Таблицу 6), а также с целью модификации окраски (<https://chem21.info/tabs/167211/>).

Таблицы 7,8. Примеры составов оптических стекол из Справочника Химика (2017), где используется мышьяк, как примесь, для достижения различных характеристик.

Тип, марка стекла	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	PbO	BaO	ZrO ₂	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	F ₂ O ₃	SO ₃	As ₂ O ₃
Оптическое стекло:														
К7	69,7	—	10,7	—	—	—	—	—	2,1	10,3	6,7	—	—	0,3
КФ3	67,5	—	—	—	—	12,3	—	—	—	15,4	—	—	—	2,2
Ф1	47,6	—	—	—	—	45,7	—	—	—	—	6,4	—	—	0,3
ТК5	32,7	4,8	13,2	—	—	—	45,9	—	3,5	—	—	—	—	1,6

Составы цветных стекол, окрашенных в массу, %																	
Цвет	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO	K ₂ O из поклаша	Na ₂ O из соли	Na ₂ O из сульфата	K ₂ O из селитры	Сверх 100%						Режим варки
											CuO	Cr ₂ O ₃	CoO	Se	CdS	CdCO ₃	
Зеленый	71,2	—	1,8	7,5	3,5	—	—	14,5	0,5	1	2,5	0,4	—	—	—	0,3	Окислительный
Синий	71,2	—	1,8	7,5	3,5	—	—	14,5	0,5	1	—	—	0,5	—	—	—	
Голубой	71,2	—	1,8	7,5	3,5	—	—	15	0,5	1	1—2	—	—	—	—	0,3	
Розовый	71,2	—	1,8	7,5	3,5	—	—	14,7	0,3	1	—	—	—	0,05	—	0,3	

Подытоживая вышесказанное, исследуемый кабошон является заведомо искусственным в силу значительного отличия его плотности (2,24 г/см³) от плотности фосфосидерита, характерной для минералов указанных месторождений: 2,76 г/см³, и это различие обусловлено не природной пористостью, а обильным наличием эпоксидного клея, скрепляющим кристаллический порошок.

И для целей геммологической экспертизы этого различия вполне достаточно, чтобы уверенно признать данный образец минеральным агрегатом не природного происхождения. Кроме того, размер нашего образца в 2,5 см и отсутствие в нем включений материнской породы, в свете того факта, что даже необработанный фосфосидерит размером более 2 см является минералогической редкостью, также свидетельствует об имитации природного агрегата. Данные внешние признаки можно считать диагностическими.

2.2.3. Камень Тиффани

Непрозрачный поделочный камень по цветовой палитре состоит из фиолетовых и белых сегментов молочных оттенков. Пастельные цвета камня Тиффани прерывают темные пятна и штрихи. Переходы от фиолетового к белому постепенные, резких границ нет, за исключением трещин из темноцветного минерала. Порода массивная, скрытокристаллическая, с восковым блеском.

Методом порошковой дифракции было установлено три минеральные фазы: флюорит $\text{Ca}(\text{F}_2)$, бертрандит $\text{Be}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$ и тридимит SiO_2 .

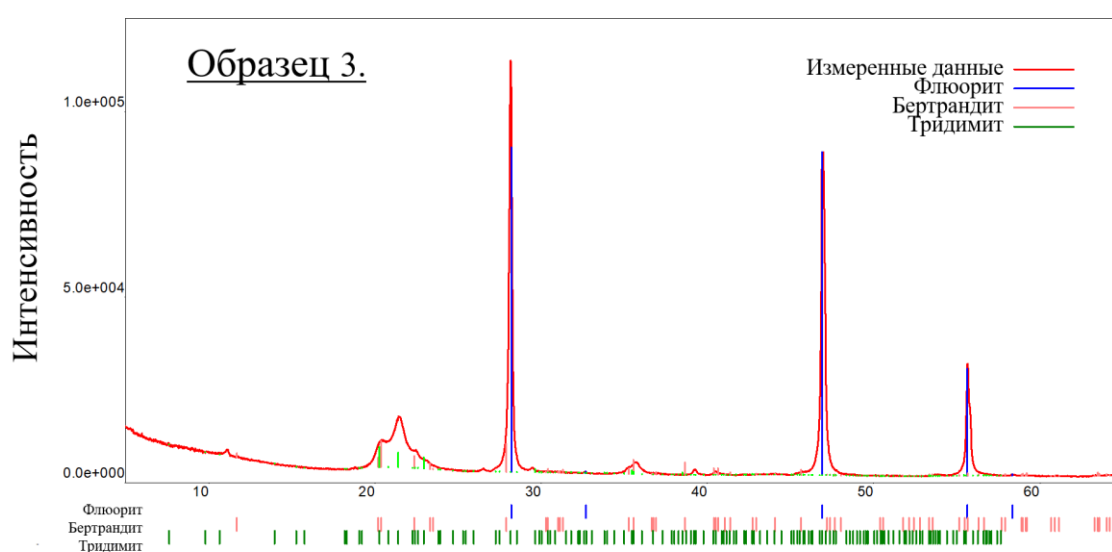


Рис.19. Фазовый состав образца 3 по результатам РФА.

Стоит отметить, что данная модификация диоксида кремнезема довольно редка по сравнению с кварцем, встречается как правило в условиях вторичной минерализации эффузивных пород (заполнение трещин и пустот изверженных магматических пород).

Для определения характера взаимодействия минералов друг с другом и проведения химического анализа породы был использован сканирующий электронный микроскоп. При микроскопическом исследовании наблюдается две зоны поделочного камня в поле видимости микроскопа, которые разделены границей между собой. Нижняя часть представлена массивным скоплением гипидиоморфных минеральных индивидов, остановившие свой рост на начальном этапе опализации (темные пятна тридимита посреди белых островов флюорита). В верхней части опализация уже прошла полностью, превратив первоначальные флюоритовый кристаллы, форму которых еще можно проследить, в некую дисперсную массу скрытокристаллического флюорита и кремнезема.

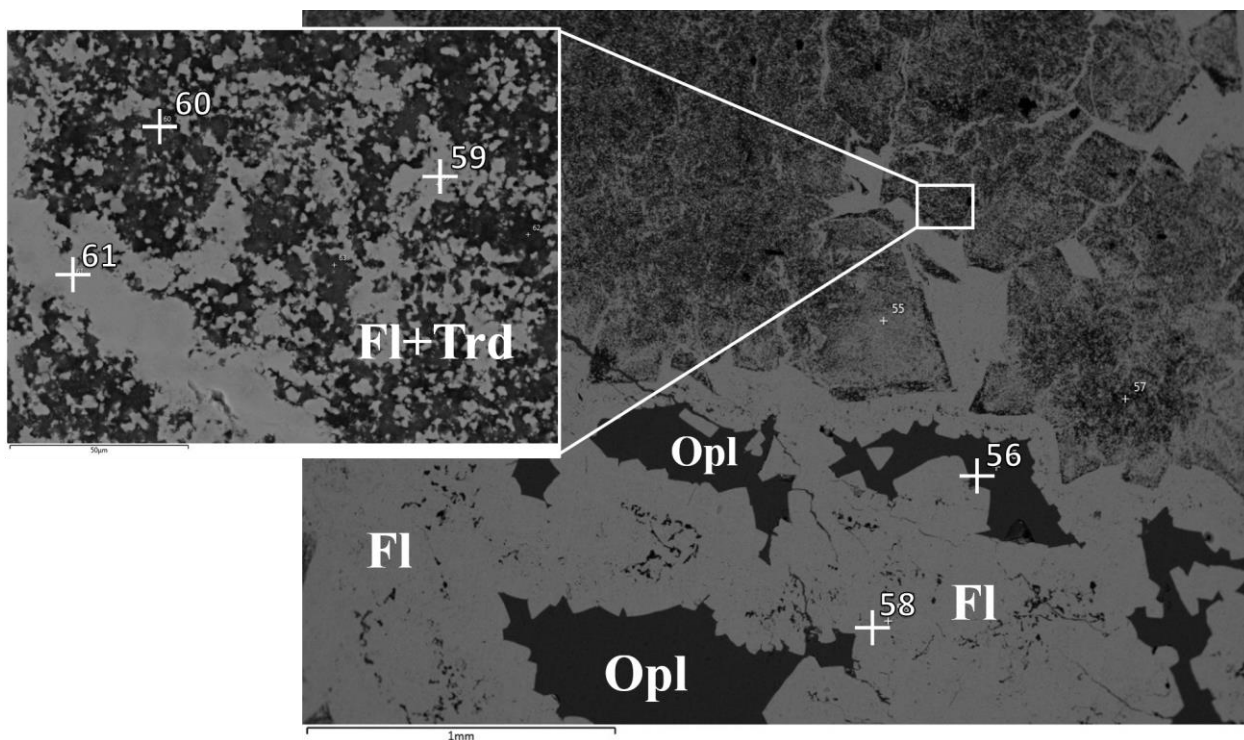


Рис.20. Фазовый состав и изображения образца 3Ш, зафиксированный сканирующим электронным микроскопом

Таблица 6. Химический состав образца 3

№.№ спектра	Содержание компонентов, масс. %			
	Ca	F	Si	O
54	52,41	45,52	0	0
56	0	0	43,36	43,86
58	49,11	41,45	0	0
59	50,96	40,04	0	0
60	5,57	2,24	34,01	40,59
61	51,14	39,8	0	0

Обсуждение результата. Большинству людей флюорит известен как друзы прозрачных фиолетовых кристаллов. Но эта порода также является флюоритом, более изысканным, редким и опализированным. Интенсивность фиолетового оттенка обусловлена величиной замещения кристаллов флюорита кремнезем (полная или частичная). Внешние текстурные характеристики, отсутствие флуоресценции и показатель преломления являются диагностическими признаками данного поделочного камня.

2.2.4. Буффало бирюза

Полиминеральный непрозрачный камень. Основной белый матрикс имеет текстуры натечности, спутанной волокнистости. Многочисленные крупные включения темных минералов разрывают белую массу визуально по трещинам. Кабошон представлял собой душет, для измерения плотности нижнюю часть аккуратно спилили.

При проведении рентгенофазового анализа были выявлены основные породообразующие минералы: арагонит, доломит, кварц (Рис 21.)

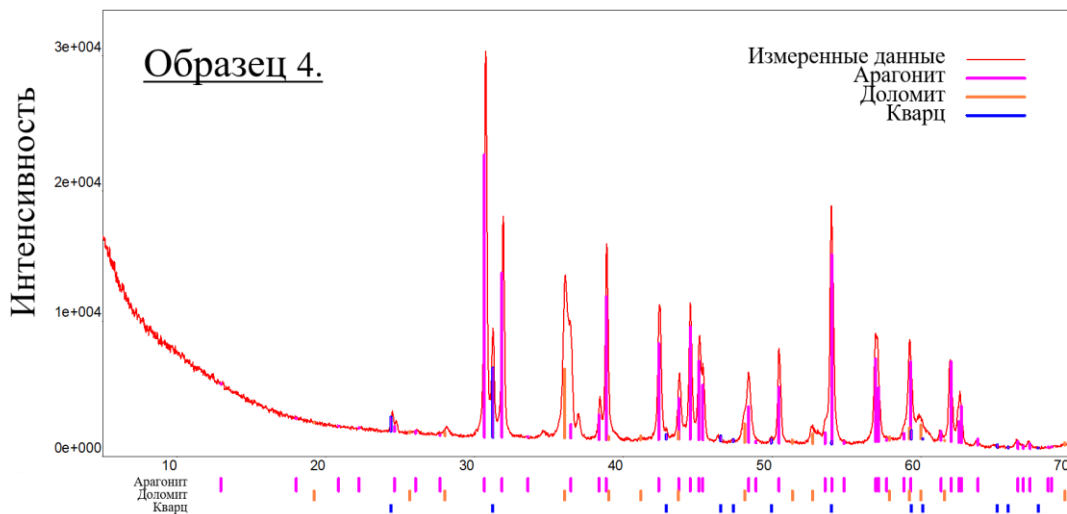


Рис.21. Фазовый состав образца 4 по результатам РФА.

При проведении микрозондового анализа был уточнен химический состав и изучены места распределения флюоресценции.

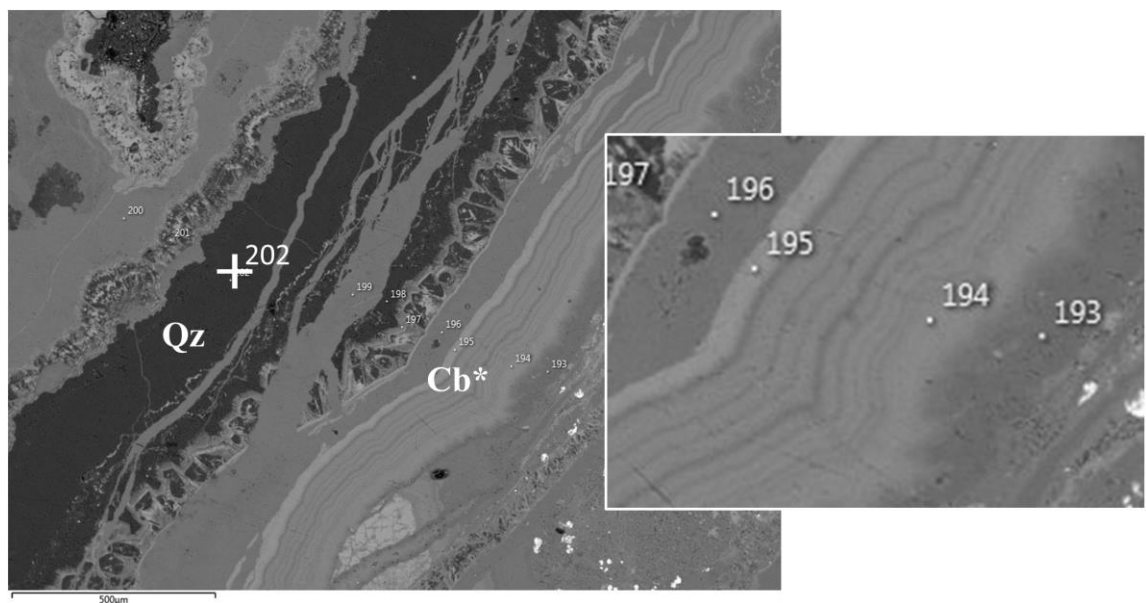
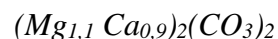
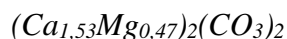


Рис.22. Изображения со сканирующего микроскопа образца 4Ш.

Темноцветным минералом является кварц. Доломит, указанный в результатах РФА, имеет более сложный химический состав: потемнение карбоната на изображении BSE прямо пропорционально степени изоморфного замещения кальция магнием в доломите, постепенно переходящего в более магниезный агрегат (Рис.22).

Переслаивание карбонатов, различных по отношению Са и Mg, было проанализировано с получением рассчитанных формул преимущественно кальциевого и магниезного доломитов соответственно.



Таблицы 11,12. Химический состав карбонатов и рассчитанные формульные единицы

№№ спектра	Содержание компонентов, масс. %		
	MgO	CaO	CO ₂
193	29,49	33,35	37,15
194	15,84	48,79	35,38
195	11,74	53,42	34,84
196	25,9	37,41	36,68
199	17,2	47,25	35,55

№№ спектра	Стехиометрические коэффициенты		
	Mg	Ca	CO ₂
193	1,1	0,9	2
194	0,62	1,38	2
195	0,47	1,53	2
196	0,98	1,02	2
199	0,66	1,34	2

Изучив породу с помощью сканирующего электронного микроскопа мы также пришли к выводу, что распределение флуоресценции не имеет ничего общего с картой взаиморасположения минералов.

В случае, если флуоресцирующие компоненты входят состав горной породы при его росте или при его формировании, то, как правило, эти компоненты распределены в камне равномерно. Если же интенсивность флуоресценции повторяет не только распределение трещинок и различным образом окрашенных включений, как в нашем случае, то это означает, что флуоресцирующая добавка была введена уже после формирования камня (Рис.23). Если



Рис.23. Флуоресценция кабошона (Обр.4)

флуоресцирующие компоненты входят в камень при его росте или при его формировании, то, как правило, эти компоненты распределены в камне равномерно (исключение составляют флюоритсодержащие горные породы). В нашем же образце наблюдается

пятнистая бессистемно распределенная флюоресценция рыжеватого и голубоватого оттенков.

Таким образом, есть основания полагать, что камень был стабилизирован полимерными смолами, отбеленными флуоресцирующей «оптической синькой».

Обсуждение результатов. Несомненно, камень натуральный. Данный поделочный камень добывают в одном месте, текстуры таких уникальных материалов и особенности читаются сразу – волокнистость, микрокавернозность, текстуры натечности и перекристаллизации наблюдаются как в на микро, так и на макроуровне – достаточно изучить сайты штатов Невада, Юта и Колорадо по продаже White Buffalo (Рис.24).



Рис.24. Примеры сертифицированных украшений и кабошонов брендового камня «White Buffalo Turquoise» (изображения взяты с сайта <https://nativeamericanjewelrytips.wordpress.com>)

Пропитка отбеливателем объясняется просто: цена на кабошоны буффало варьируется от 3 до 75\$ за карат. Разброс цен зависит от качества, в основном именно от контраста составляющих узор минералов и белизны кальцито-магнезитовой составляющей.

Отбеленный кабошон можно приобретать - он почти не уступает по красоте своим истинно-белым собратьям. Но руководствоваться фактом облагораживания во время купли-продажи с целью снижения цены на порядок - вполне уместный шаг.

2.2.5 Калифорнийская бирюза

Матовый почти непрозрачный поделочный камень. Чрезвычайно плотная изумрудно-зеленая окраска с часто встречающимися белыми всполохами, редко трещиноватостью. В тонком срезе пропускает блеклый зеленоватый свет, рассеянный по всему объему камня. Измеренная плотность 2,33 г/см³, показатель преломления – 1,56.

Методом порошковой рентгеновской дифракции был определен минералогический состав. Основной фазой является варисцит $\text{Al}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рис.25).

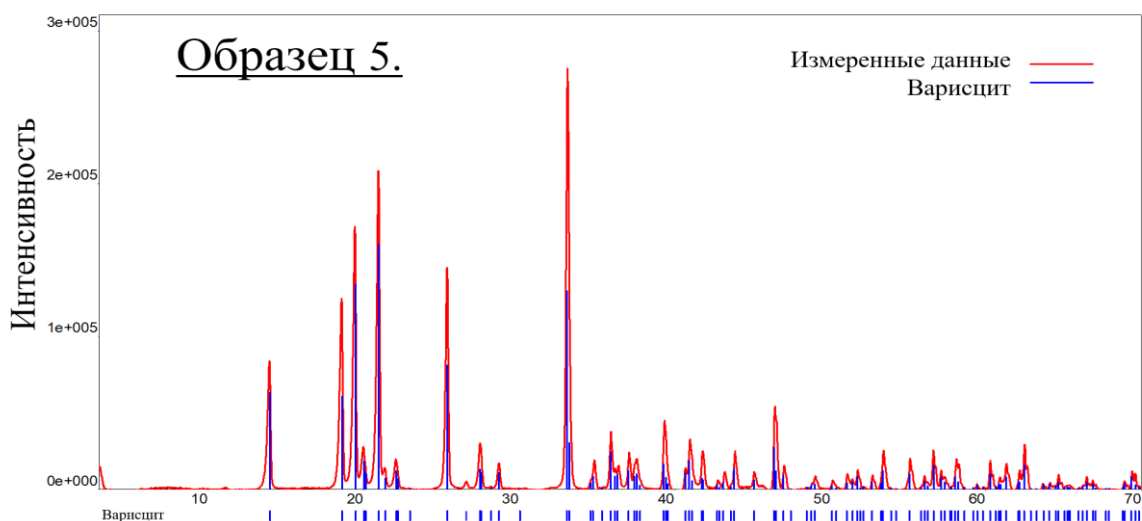


Рис.25. Фазовый состав образца 5 по результатам РФА.

Состав белых прожилок был определен с помощью микрозондового анализа, показавший 100 вес.% SiO_2 . По остальным показателям состав однороден, без включений других минералов или изоморфных замещений (Рис.26)

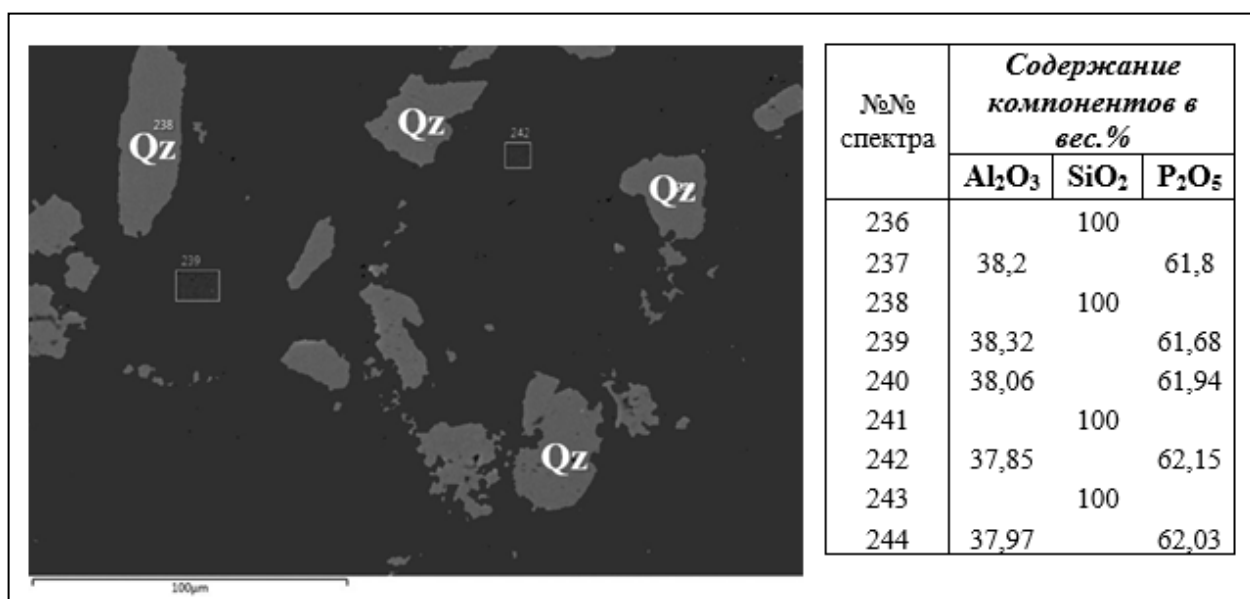


Рис.26. Результаты микрозондового анализа с образца 5Ш.

Обсуждение результатов. Калифорнийская бирюза является самостоятельным поделочным камнем и не является имитацией настоящей бирюзы как таковой. «Калифорнийская бирюза» – это громко звучащее торговое название, максимум вводящее в заблуждение покупателя при знакомстве с камнем. При желании человек, задумывающийся о покупке данного камня, с лёгкостью найдет информацию о его составе на просторах интернета. В отличие от прокрашенного говлита, который продается обманными путями продавцами как раз под названием «бирюза».

Варисцит имеет свой собственный цвет и текстуру, Показатель преломления калифорнийской бирюзы отличен от настоящей: 1,56 против 1,61—1,65 соответственно. То же самое касается и плотности: 2,33 г/см³ и 2,6—2,8 г/см³. По данным показателям можно отличить данные минералы, если не полагаться на визуальный анализ.

2.2.6. Хризопраз

Матовый полупрозрачный камень мятного, изумрудного оттенка, однородного цвета и текстуры по всему объему. При измерении оптических и физических показателей сразу стало ясно, что показатель преломления сильно завышен (1,65) по сравнению с показателем преломления хризопраза. При съемке на порошковом дифрактометре сомнения подтвердились. Выяснилось, что образец - это имитация. Минеральный состав «псевдохризопраза» – кальцит (Рис.27).

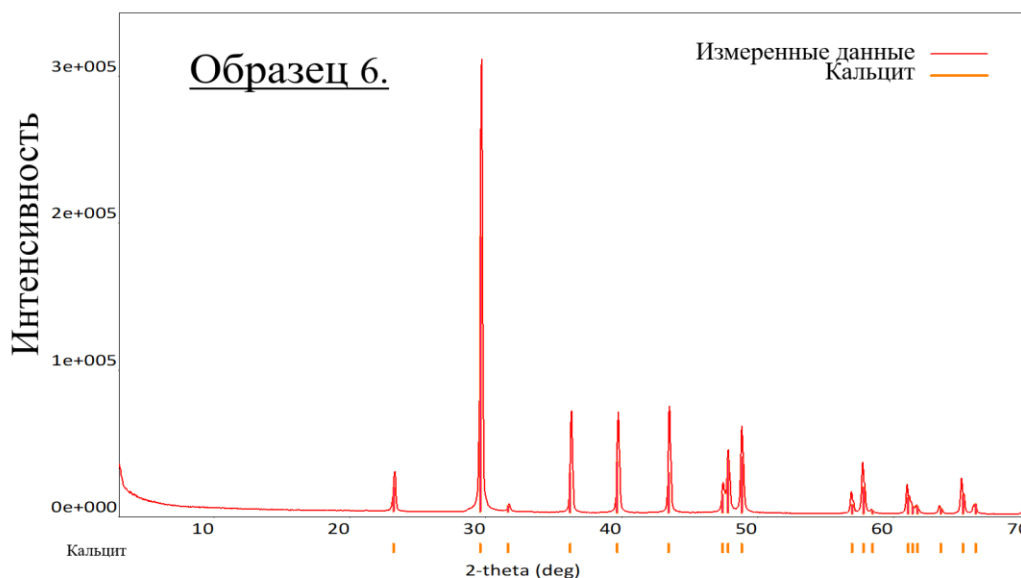
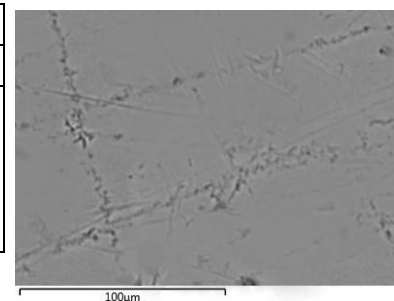


Рис.27. Фазовый состав образца 6 по результатам РФА.

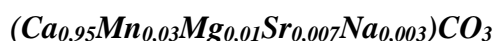
Для уточнения химического состава и определения фазы белых включений была использована сканирующая электронная микроскопия (Табл.7)

Таблица 7. Химический состав образца 6.

№№ спектра	Содержание компонентов, масс. %					
	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	SrO	CO
217	0,54	0,69	63,31	2,17	0,33	32,96
218	0,45	0,64	63,39	2,12	0,45	32,95
219	0,49	0,61	63,34	2,17	0,48	32,92
220	0,91	0,95	91,68	3,1	0,77	32,86



Химическая формула для данной разновидности кальцита:



При подробном рассмотрении под оптическим микроскопом в приповерхностном слое кабошона были обнаружены массовые включения-дендриты. Их решено было изучить с помощью рамановской спектроскопии.

Спектр комбинационного рассеивания показал углистое вещество. Эксперимент не удался, поскольку лазер оказал разрушительное влияние и прожег включение. Поэтому истинный фазовый состав выявить не удалось (Рис.28).

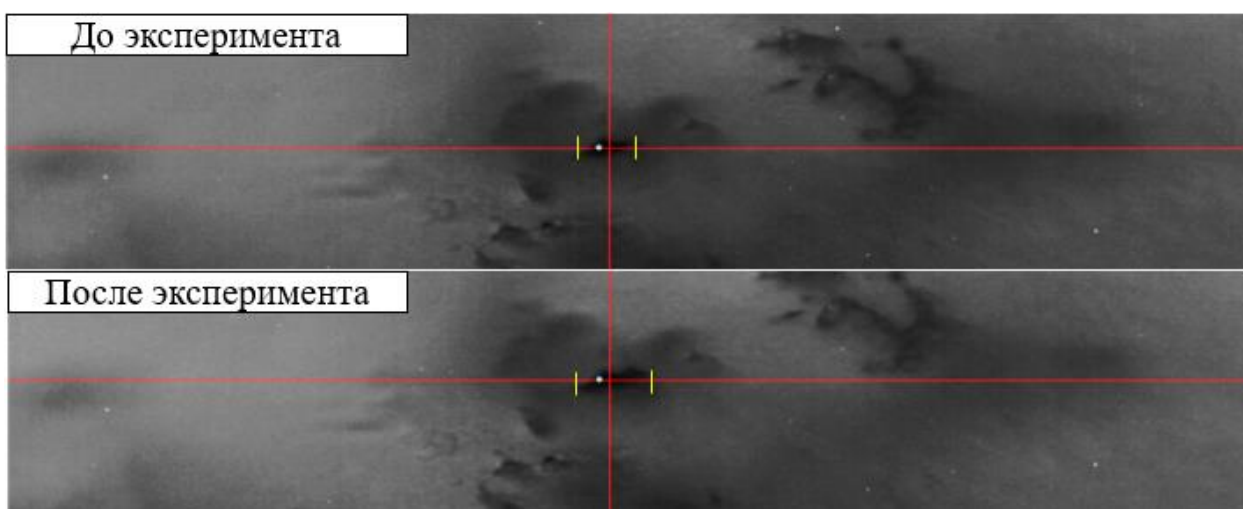


Рис.28. Включение дендритов в кальците.

Обсуждение результатов. Внешне минерал очень похож на хризопраз, но при измерении показателя преломления идентификация подделки сразу будет окончена.

Окраска минерала. Интересно, что самая значимая изоморфная примесь Са не является причиной окраски поделочного камня. Для двухвалентного марганца характерны яркие вишнево-розовые минералы, для двухвалентного – красные, бурые. Этот элемент является типичным хромофором, с помощью Mn^{3+} даже обесцвечивают зеленые железистые стекла. Типичных механических примесей, окрашивающих кальцит в зеленый цвет (Пономаренко, 2009): вrostков тонкодисперсного пирита, медных минералов, хлорита – обнаружено не было.

Хотя состав дендритов не был получен (поверхность пробы для микрозонда, к сожалению, не захватила ни одного включения), включения такого типа могут сказать об условиях образования минерала, ведь формирование такого сложнокристаллического агрегата обусловлено быстрой кристаллизацией в стесненных для роста минерала условиях. Более того, чаще всего в лабораторных условиях кальцит выращивают гидротермальным методом, для которого данные включения не характерны (Gubelin, 1986). Скорее всего, минерал натуральный, но облученный.

2.2.7. Нуумит

Нуумит полиминеральный поликристаллический агрегат. Камень болотно-коричневого цвета имеет всполохи сине-голубоватого и золотистого оттенка. При ближайшем рассмотрении можно заметить, что два цвета иризации появляются в различных по габитусу минералах: доминантой являются коричнево-зеленые разноориентированные минералы, дающие золотистые отражения света и более упорядоченные среди общей массы крупные шестоватые выделение светло-коричневых кристаллов, бликующих сиренево-голубыми иголками.

Натуральность данного поделочного камня не вызывает никаких сомнений. Камень уникальный по текстурно-цветовым характеристикам и запоминающийся с первого раза. Таким образом, исследуя этот минеральный агрегат, мы пытались извлечь максимальную информацию по иризирующий амфиболит эмпирическим путем

По результатам порошковой рентгенографии предварительно были выделены основные фазы породы (Рис.29)

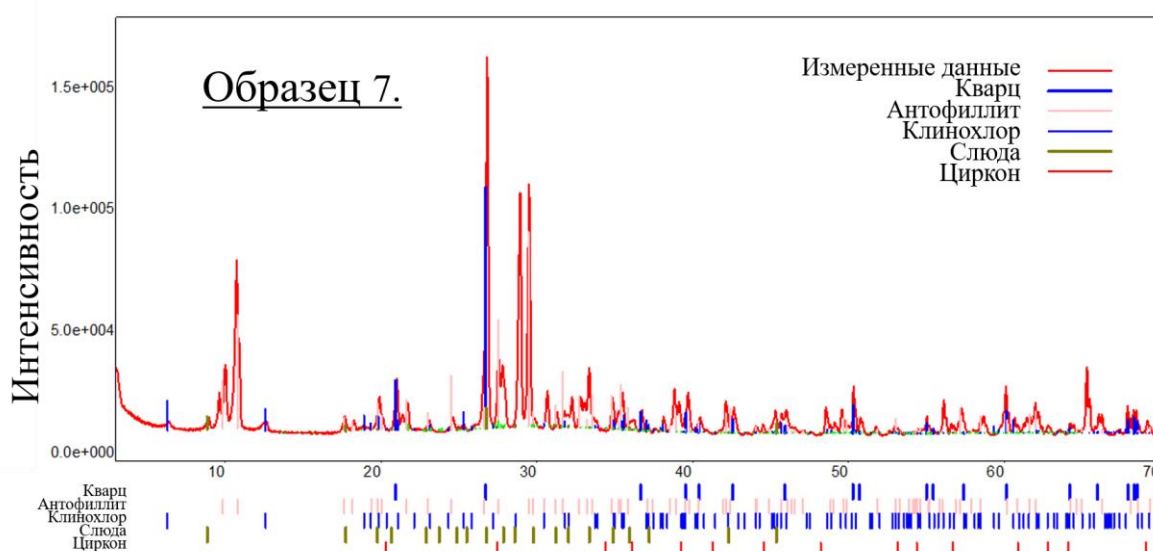


Рис.29. Фазовый состав образца 7 по результатам РФА.

Вследствие схожести дифракционных картин минералов изоморфных рядов и отдельных групп (например, к измеренным пикам слюды подходит целое множество различных слоистых силикатов), было решено проверить уточненный минералогический состав путем петрологического (Рис.30) и спектроскопических методов (Рис.32) исследования.

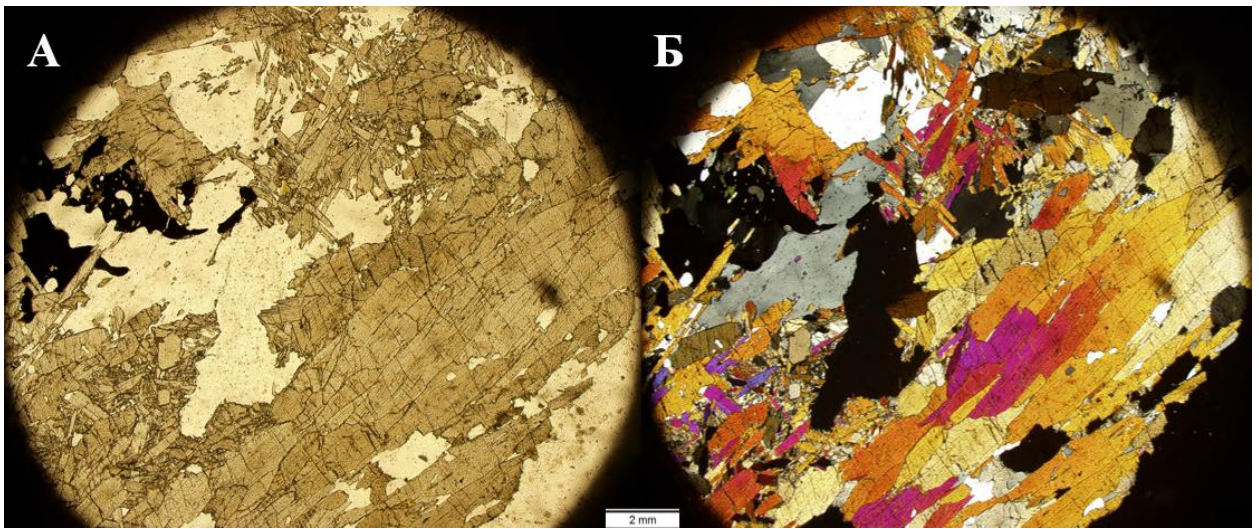


Рис.30 Петрографический шлиф иризирующего амфиболита: А-без анализатора, Б-с введенным анализатором

Порода состоит из призматических и игольчатых индивидов неплеохроичных амфиболов с прямым погасанием (ромбические), и подчиненного количества кварца, образующих более или менее изометричные зерна. Также встречаются мелкие лучистые кристаллы ромбического амфибола. Наблюдается два вида роговой обманки – мелкие игольчатые с совершенной спайностью и крупные с более низким рельефом и цветами интерференции. В качестве примеси встречаются зерна рудного минерала и несколько изометричных зерен с базарными цветами интерференции, косым погасанием и высоким рельефом, в амфиболах наблюдаются многочисленные незакономерные вроски кварца. Структура породы гранонематобластичная. Петрографический метод в сумме с рамановским спектром дал интересные результаты. Точный список минералов в первую очередь (Рис.31).

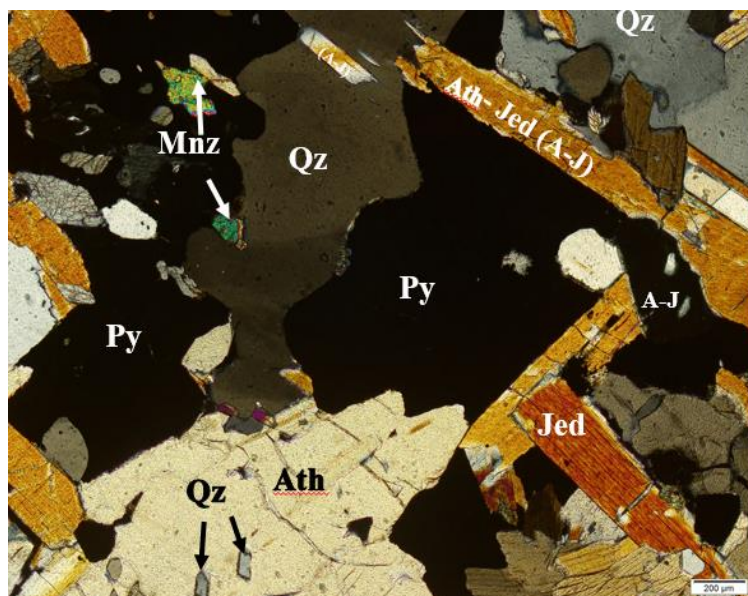


Рис.31 Минералогический состав образца (шлиф в скрещенных николях)

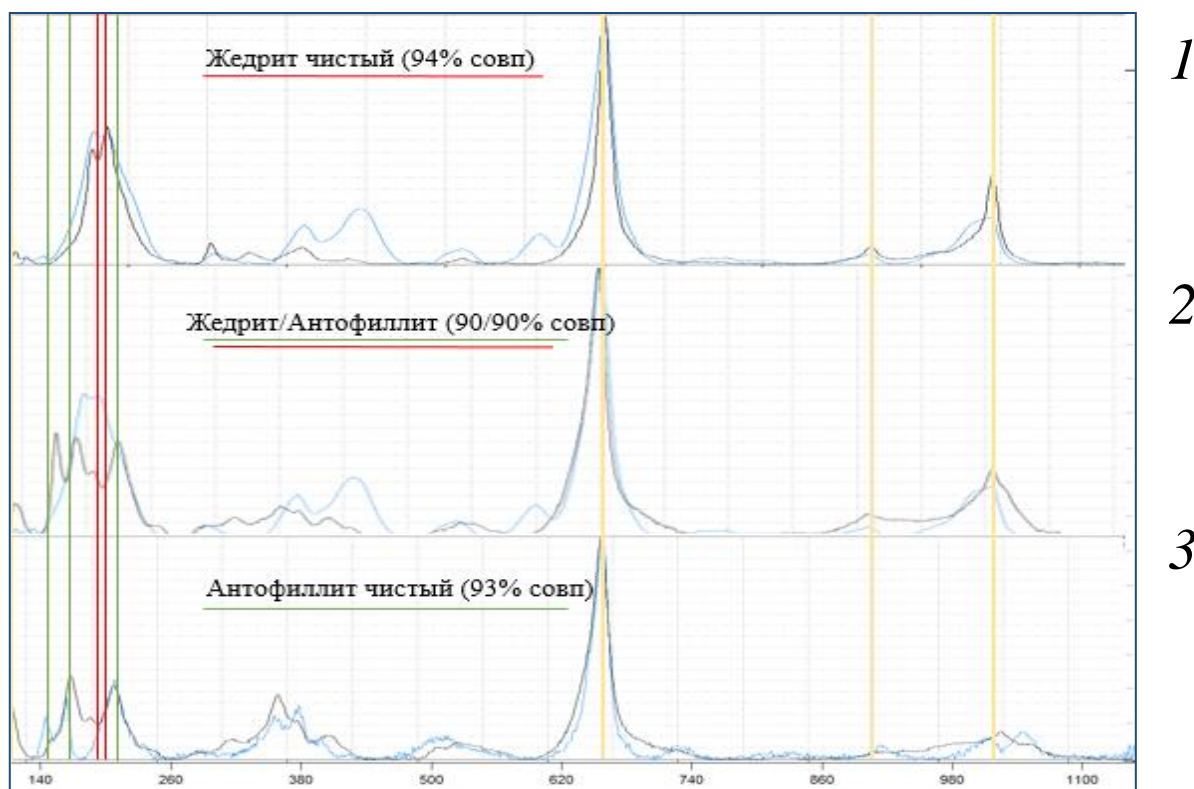


Рис. 32. Рамановские спектры (областей сравнения) трех различных минералов с поверхности плоскополированной пластинки, отличающиеся макроскопически:

1. Игольчатые светло-коричневые амфиболиты, иризирующие в соломенных тонах
2. Призматические коричневые амфиболы, иризирующие синими тонами
3. Тёмно-зелёные амфиболы, слагающие в основном породу

На сравнении спектров мы можем предположительно наблюдать смесимость двух амфиболов – их двойникование или постепенное изоморфное замещение. Красными линиями отмечены характерные линии спектра жедрита, отличающиеся от зеленых линий интенсивных пиков антофиллита. В точке 1 и 3 фаза идентифицировалась с вероятностью в 93%, а в точке 2 самую высокую вероятность в 90 набрали эти два минерала. Следует обратить внимание, что спектр 2 содержит все 5 характерных линий.

Обсуждение результатов. Нехарактерная для амфиболов иризации связана с наличием ряда смесимости двух амфиболов, судя по косвенным признакам рамановского спектра. Взаимное расположение кристаллов жедрита и антофиллита и его влияние на окраску будет изучен в ходе дальнейших исследований. Предположительно, природа иризации схожа с механизмом интерференции света в лабрадорите: микропластинчатое чередование минералов в связи с распадом твердого раствора жедрит-антофиллит.

2.2.8. Фордит

Поделочный камень состоит из чередующихся разноцветных слоев мощностью 0,5-1мм. На отполированной стороне образца наблюдаются небольшие поры от 0,2 до 0,4 мм, а также многочисленные инородные кристаллы (наподобие песчинок), которые могли быть занесены случайно или же умышленно. Результат рентгенофазового анализа показал, что поделочный камень в основном состоит из различных минералов кальция (Рис.33).

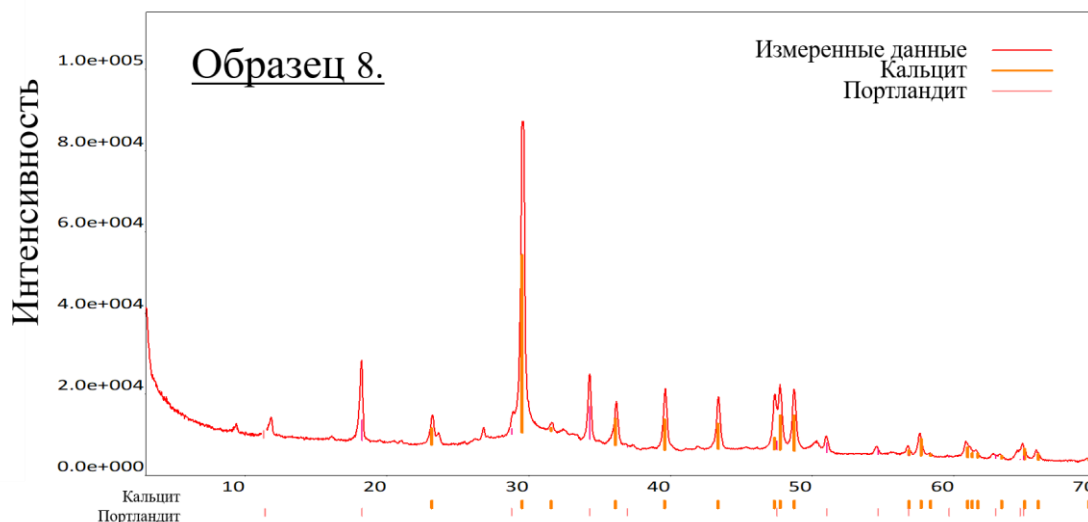
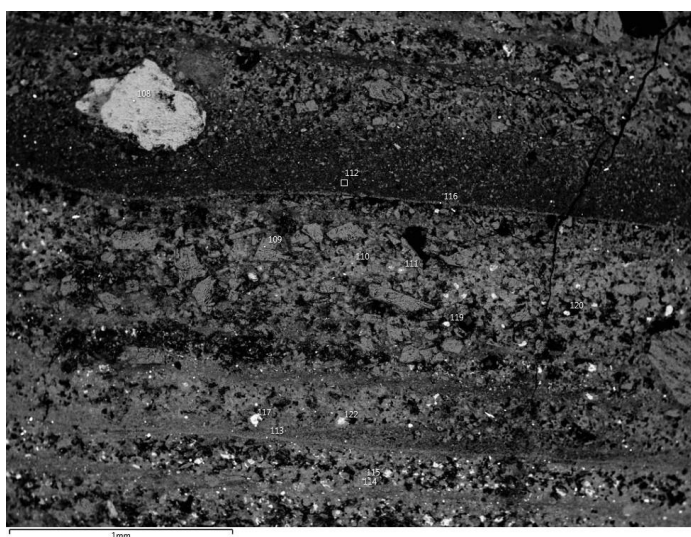


Рис.33 Фазовый состав образца 8 по результатам РФА.

Портландит – минерал, редко встречающийся в природе. Но в производстве он встречается повсеместно – это гашеная известь. Все снятые пики хорошо интерпретируются карточками ICDD. Спектры электронного зондирования указали богатый разнообразный состав песчинок (рис.34), слагающих данную породу, в котором



общий тренд: содержание кремнекислоты 30 масс.% CaO – 58 масс.%, также постоянно присутствует Al_2O_3 . Изучив литературу по поводу состав извести стало ясно, что схожести в составах определенно существуют. Так типичный клинкер имеет примерный состав (в сравнении с усредненным массовым составом образца):

Рис.34 Текстура образца 8. (SE)

67%CaO,.....58%
 22%SiO₂,.....30%
 5%Al₂O₃,.....2%
 3% Fe₂O₃,.....0,9%

Обсуждение результатов. На взгляд автора данный поделочный материал изготовлен из извести, покрашенной послойно по мере поочередного насыпания и заливания на специальную поверхность. Детально изучив галереи американских сайтов, предпринимателей, сбывающих изготовленные украшения и вставки из редкого артефакта, автор не увидел ничего общего, кроме текстуры разноцветного слоеного пирога (Рис.35). Внешний вид, текстура, даже общее впечатление не внушают доверия.

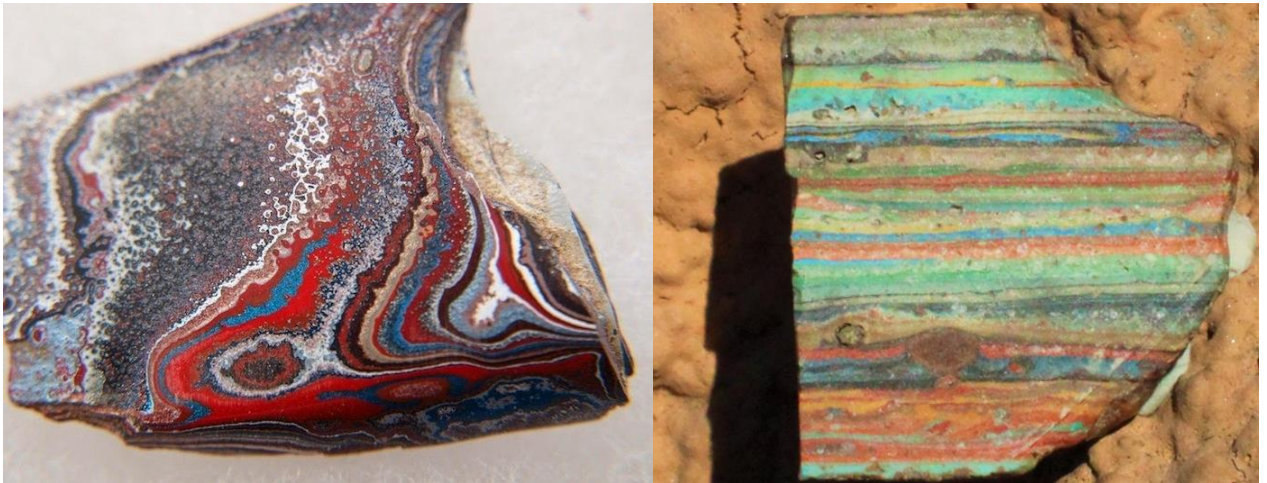


Рис. 35. Образцы фордита. Слева – с американского сайта, справа – наша коллекция

Также следует отметить, что истинный фордит, добытый на заводах именно Форда, т.е. исходного "месторождения", которое в данное время уже полностью выработано, является антикварной и археологической редкостью. Что само по себе поднимает его цену в глазах покупателей, определяемую уже распространенностью данной легенды. На сегодня таким методом (целенаправленного уже нанесения слоев краски с целью "фабрикации минерала") можно получить любой расцветки камни, ибо достаточно иметь лишь набор разноцветных автоэмалей и камеру для сушки. Поэтому оценка по привлекательным внешним признакам и сравнение с украшениями, только формально считающиеся настоящим фордитом, не является истинно геммологической

Заключение

В ходе настоящего исследования была собрана, описана и каталогизирована коллекция поделочных камней, изготовлены пробы для различных анализов, а также кабошоны.

Установлена истинность природного происхождения 6 образцов, а также искусственного происхождения 2 образцов коллекции, из которых лишь 3 поделочных камня соответствовали своему названию.

Получены спектры и геммологические характеристики образцов всей коллекции, которую в дальнейшем можно будет использовать при обучении последующих поколений студентов-геммологов, как в обычных лекционно-демонстрационных целях, так и при написании методического пособия по обучению.

Выявлена и обоснована реальная опасность мошеннических сделок при покупке ювелирных изделий, продаваемых без предварительной геммологической экспертизы.

Для 4 образцов выявлен быстрый способ идентификации подделки.

Для 5 образцов определены причины окраски.

Сводная таблица каталога представлена в Приложении 1.

Список литературы

- *Breithaupt*. Journal für praktische Chemie. Leipzig, 1837. №10: p.506.
- *Bruhns and Busz*. Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie. Leipzig, №17, p. 555, 1890
- *Donna L. Whitney and Bernard W. Evans*. Abbreviations for names of rock forming minerals. American Mineralogist, Volume 95, pages 185–187, 2010
- *Ewen Smith, Geoffrey Dent*. Modern Raman spectroscopy — A practical approach. — John Wiley & Sons, LTD, 2005.
- *Gubelin E.J., Koivula J.I.* Photoatlas of Inclusions in Gemstones, ABC Edition, Zurich, Switzerland, 1986
- *Hanni H., Bosshart G.* Synthetic and simulants. Gems & Gemology, 1990.
- *Kluge, C.* Handbuch d. Edelsteinkunde. Leipzig, 1860, p. 248
- *Niedermayr, G.:* Neues Schmuckmaterial mit Schwefel und Auripigment aus Bali Gemmo Newsder ÖGemG, 28, 2010, 3
- *Rust G.W.* Colloidal primary copper ores at Cornwall mines southeastern Missouri. J. Geol., 1935, v. 43, p. 398-426.
- *Serras-Herman, H.:* Bumble Bee "Jasper" - A colorful volcanic lapidary materia. Rock & Gem 43(8), 2013, 1-4.
- *Uitterdijk Appel, P.W. & Jensen, A.* A new gem material from Greenland: Iridescent orthoamphibole. Gems & Mineralogy. Spring 1987, 36-42
- *Балицкий В.С., Лисицына Е.Е.* Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. М.: 1981.
- *Булах А.Г.* Руководство и таблицы для расчета формул минералов. – М.: Недра, 1964
- *Жиличева О.М.* Люминесцентные свойства минералов по данным импульсной катодолюминесценции. М.: 2010. - 25 с.
- *Золотарев А.А., Булах А.Г.* Атлас структур минералов - простых веществ, сульфидов. С.-Петербург. Изд-во СПбГУ. 1997.

- *Золотарев А.А., Крылова Л.Я.* Определить минералов (для студентов). С.-Петербург. Изд-во СПбГУ. 1996.

- *Киевленко Е.Я.* Геология самоцветов. - М.: Земля, 2000. - 582 с.

- Положение о вывозе с таможенной территории евразийского экономического союза минерального сырья от 16.08.2012 N 134 "О нормативных правовых актах в области нетарифного регулирования"

- *Пономаренко В.В.* Кальцит Дальнегорска: обзор находок за 2003-2008 годы. - В мире минералов. Минералогический альманах, т.14, вып.1, 2009, с.41-54

- *Соколов Р.С.* Химическая технология: учебное пособие для студентов высших учебных заведений: В 2 т. - М.: Гуманит. Изд. Центр ВЛАДОс, 2000. - 368 с.

- *Ферсман А. Е.* Драгоценные и цветные камни СССР. - Избранные труды, VII. - М.: 1962. - 592 с.

- *Шуман В.* Мир камня. Драгоценные и поделочные камни. - М.: Мир, 1986. – 188 с.

Электронные ресурсы (фотогалереи, продажа поделочных камней):

- <http://www.fordite.com/about-us.html>

- <https://chem21.info/>

- <https://mymodernmet.com/fordite-stones/>

- <https://nativeamericanjewelrytips.wordpress.com>

- <https://www.mindat.org/gm/>

Приложение 1. Каталог образцов поделочных камней.

№ обр	Торговое название	Цена за кабашон 10 ст	Месторождение	Минеральный состав	Вес, ст	ρ г/см ³	n	натуральный	имитация	соответствие названию
1	Шмелиная яшма	250	Фумарольные поля Явы, Индонезия	Кальцит, парареальгар, пирит	14,1	2,85	1,66	да	нет	нет
2	Фосфосидерит	800	Перу, Южная Америка	Фосфосидерит	7,1	2,24	1,72	да	да	да
3	Камень Тиффани	1500	Бериллиное м-е западной Юты, США	Флюорит, тридимит, опал, берtrandит	3,3	2,05	1,45	да	нет	да
4	Буффало бирюза	до 750\$	Невада, США	Кварц, кальцит, доломит, барит	18,9	2,67	1,52	да	нет	нет
5	Калифорнийская бирюза	600	Юта, США	Варисцит	1,9	2,33	1,56	да	нет	нет
6	Хризопраз	2000	--	Кальцит	5,7	2,79	1,65	нет	да	нет
7	Нуумит	1500	Дядина гора, Карелия, РФ	Антофиллит, жедрит, кварц, монацит, циркон, пирит, оксид титана	13,8	3,34	1,63	да	нет	да
8	Фордит	70\$	-	Известь прокрашенная	7,6	1,83	1,52	нет	да	нет

