

## РЕНТГЕНОВСКИЕ И МИКРОЗОНДОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЯДА БИРЮЗА – ХАЛЬКОСИДЕРИТ

*Чередник М.В., Гойло Э.А.*

Санкт-Петербургский государственный университет, goilo@eg5812.spb.edu

Бирюза  $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - минерал из группы основных водных фосфатов меди, обычно встречается в микро- и скрытокристаллических агрегатах в корках выветривания месторождений меди, имеет прекрасный голубой цвет, благодаря которому широко используется в ювелирных украшениях. В последнее время появились различные подделки, имитирующие бирюзу. Целью работы было: выяснение возможности использования рентгенографии для диагностики бирюзы непосредственно в изделиях без их разрушения; исследование изоморфных примесей в ряду бирюза-халькосидерит и выяснения их влияния на окраску бирюзы.

Съемка образцов производилась на дифрактометре ДРОН-2 в  $\text{CoK}\alpha$  излучении в интервале углов  $10 - 50^\circ$  ( $2\theta$ ). Монолиты и кабошоны бирюзы в изделиях снимались в специальной кювете. При условии, что образец должен быть в диаметре не менее 0.5 мм. Съемка более мелких образцов возможна только в более чувствительном режиме. Всего было изучено 20 образцов бирюзы, среди которых были установлены ее имитации, прокрашенные в голубой цвет: кальцит –  $\text{CaCO}_3$ , гиббсит –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , гидрокарбонат -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})$ , магнезит -  $\text{MgCO}_3$  и пластмасса.

Анализ рентгенограмм природной бирюзы показал сохранение соотношений интенсивностей и положений рефлексов во всех образцах, как для массивных, так и для растертых в порошок, что свидетельствовало о стабильности степени разориентированности частиц в препаратах. Колебание относительных интенсивностей составило 5 – 10 % для сильных рефлексов, и 10 – 15 % для слабых, что находилось в пределах погрешности измерения интенсивности в выбранном режиме съемки и указывало на отсутствие значительных вариаций изоморфных замещений в ее структуре. Характерным признаком рентгенограмм бирюзы было также значительное уширение рефлексов, интегральная полуширина которых на половине высоты максимумов составила:  $B = 0.25^\circ$  ( $2\theta$ ), что было в 2 раза больше, чем у хорошо окристаллизованных минералов и указывало на значительную дисперсность их частиц.

Известны минералы внешне похожие на бирюзу, но отличающиеся по изоморфным примесям: железо, входящее в структуру бирюзы частично замещает алюминий, а иногда и медь, содержание его 1-9 %. Цвет минерала изменяется от ярко синевато-голубого и небесно-голубого

до зеленовато-голубого. В большинстве случаев голубая окраска обуславливается отсутствием изоморфных примесей, когда состав минерала близок к теоретическому, а присутствие железа, придает бирюзе зеленоватый оттенок. Но не только железо, а так же цинк и магний принимают активное участие в формировании окраски бирюзы. При содержании железа 10-20 % бирюза переходит в минерал рашлеит, при 30-40 % - в халькосидерит. Параметры  $b$  и  $c$  этих минералов соответственно увеличиваются на 0.2 – 0.5 Å.

Для определения п.э.я. бирюзы было использовано 18 однозначно индицируемых рефлексов в области  $2\theta$  от 3 до  $60^\circ$ . Образцы снимались с внешним кварцевым эталоном без растирания. Для проверки точности съемки с внешним эталоном один из образцов был растерт в порошок и смешан с внутренним эталоном, по которому была определена погрешность измерения п.э.я. (0.02 Å). В результате измеренные п.э.я.:  $a=7.44 - 7.45$ ,  $b=9.94 - 9.97$ ,  $c=7.61 - 7.64$  Å, не выходили за пределы установленной погрешности. Тем не менее, они незначительно превышают параметры эталонной бирюзы:  $a=7.49$ ,  $b=9.95$ ,  $c=7.69$  Å. Это указывает на возможное вхождение изоморфных примесей в исследованную бирюзу. Таким образом, рентгеновская дифрактометрия монолитов и кабошенов бирюзы позволила не только провести ее диагностику и отличить от подделок, но и оценить в ней наличие изоморфных примесей, что может быть использовано при уточнении ее месторождения.

Микронзондовый анализ образцов халькосидерита в сочетании с растровой электронной микроскопией выявил отчетливую зональность в строении агрегатов, которая связана с различным распределением примеси железа, магния, а так же кварца. Метасоматические замещения приводят к тому, что в пределах образца отчетливо выделяется несколько фаз: бирюза, халькосидерит и 4 фазы промежуточных составов с различным содержанием алюминия, железа, меди и фосфора. Кроме того, обнаружен водный фосфат алюминия  $Al(PO_4) \cdot 2H_2O$  варисцит. Отмеченная метасоматическая зональность так же оказывает влияние на окраску минерала.

Дисперсность кристаллов, отсутствие преимущественной текстуры частиц в монолитах бирюзы обеспечивало стабильное воспроизведение ее дифракционной картины по интенсивности, положению и полуширине рефлексов, что было использовано при ее экспрессной диагностике. В результате область съемки рентгенограммы, в которой сконцентрированы наиболее интенсивные рефлексы бирюзы, была ограничена угловым интервалом  $27 - 37^\circ$  ( $2\theta$ ). Это позволило проводить экспрессную диагностику бирюзы в изделиях за 5 – 10 минут.

Выражаем особую благодарность Нестерову А.Р., а так же Голынской О.А. за предоставление образцов.