

СУЧАСНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ КУЛЬТИВОВАНИХ ПЕРЛІВ

Лисенко О.Ю., Ладжун Ю.І.,

Державний гемологічний центр України,

Перли є одним з дорогоцінних каменів, які відомі людству з давніх часів. Перші згадки про знаходження перлів датуються 2300 роком до нашої ери [9]. По цінності перли знаходяться на одному щабелі з такими дорогоцінними каменями як діамант, рубін, смарагд та сапфір синій. Тому дослідження перлів є вкрай важливим для визначення їх походження, якісних характеристик та вартості.

На сучасному ринку дорогоцінного каміння торгівля культивованими перлами складає більше 98%. Перші спроби культивувати перли були зроблені ще в XIII ст. у Китаї. У кінці XIX ст. в Японії було розроблено промисловий метод культивування перлів та створено перші спеціальні підприємства для вирощування перлів. Найбільш відомим промисловим підприємством по вирощуванню морських культивованих перлів стала компанія „Мікімото”, засновником якої був Кокіші Мікімото. З 1915 р. морські культивовані перли вирощують у промислових масштабах. Культивовані морські та прісноводні перли дуже стрімко набрали популярності, оскільки стали більш доступними та дешевими.

Перли – це концентрично-зональні утворення мінералу арагоніту та органічної речовини – конхіоліну на сторонніх предметах в черепашці деяких морських та прісноводних молюсків.

Культивованими називаються перли, що утворились за допомогою людини. В залежності від середовища мешкання перли поділяються на морські та прісноводні.

До морських перлів належать ті перли, які утворились в молюсках, що мешкають в морі або океані. Морські перли культивують переважно в устрицях на фермах по вирощуванню перлів, які знаходяться в Японському морі (острова Хонсю, Кюсю, Сикоку), у водах Океанії, Австралії, Китаю, Французької Полінезії, Індонезії, Таїланду, В'єтнаму.

З комерційною метою прісноводні перли культивують у мідях на перлинних фермах озера Біва в Японії, а також прісноводних акваторіях Китаю та Сполучених Штатів Америки, також у В'єтнамі, Філіппінах, Кореї, Таїланді та Індії.

В залежності від способу утворення та типу ядра виділяють наступні різновиди культивованих перлів:

- ядрові (ядро-намистина з перламутру);

- без'ядерні (ядро з мантийної тканини, яке розчиняється в процесі утворення перлини);
- перли білестер та складені перли мабе;
- перли кеші.

У природі існує дуже багато молюсків, у середині яких можуть вирости перли, але ці перли не мають комерційного значення. Тому найбільше значення для культивування перлів мають молюски класів: топороногі (двостулкові), головоногі (наутілузи) та червононогі (одностулкові).

Серед великої кількості культивованих перлів основне місце на ринку займають перли під такими торговими назвами:

Морські культивовані перли Акойя (рис.1) – це ядрові перли, які утворились в тілі молюска під час культивування. Розмір перлів Акойя коливається в межах від 3 мм до 10 мм, при середньому 5–8 мм. За період культивування в одній устриці *Pinctada martensi* можна виростити тільки одну перлину.

Перли Південних морів (SSP) (рис. 2) – це ядрові перли, які утворились в тілі молюска під час культивування. Розмір перлів Південних морів коливається від 9 мм до 20 мм, при середньому 9–16 мм. Розмір зародка становить 6,5–13 мм. Якщо устриці здорові, то можуть виростити до чотирьох перлин в різний час. Устриці, які непридатні для цілої перлини або відторгають намистину-зародок, використовують для культивування складених перлів мабе.

Чорні перли Південних морів (рис. 3) – це ядрові перли, які утворились в тілі молюска під час культивування. Чорні перли розподіляються за своїми розмірами від 8 мм до 18 мм, але їхній середній розмір становить 8–14 мм. Деякі екземпляри барокових чорних перлів можуть досягати розміру від 25 мм до 30 мм.

Прісноводні культивовані перли (Fw) (рис. 4) - це без'ядерні перли, які утворились в тілі молюска під час культивування. Перли округлої форми мають розмір від 2 до 12 мм. В одній устриці за період культивування можна виростити до 30 перлин, які будуть мати різний розмір.

Як і більшість дорогоцінних каменів, перли зазнають облагородження, метою якого є поліпшення кольору. На теперішній час основними способами облагородження перлів є:

1) відбілювання;

До 130-річчя з дня народження академіка Олександра Євгеновича Ферсмана

- 2) фарбування органічними та неорганічними барвниками;
- 3) термообробка;
- 4) опромінення.

Тест рентгенівської радіографії (просвічування). Цей метод є найнадійнішим способом для діагностики натуральних та культивованих перлів, а також імітацій перлів. Рентгенівський знімок намиста з перлів дає можливість підтвердити попередню візуальну діагностику (рис.5).

Культивовані та натуральні перли є напівпрозорі для рентгенівських променів і

звичайно виглядають сірватими. На рентгенівському негативі у культивованих перлів звичайно видно чіткий поділ між ядром та перламутром. До того ж, ядро перлини звичайно виглядає світліше, ніж перламутрове покриття. Рентгенівський знімок натуральних перлів, як правило, показує однаковий фон повсюди або стає більш темним в центрі перлини. Також на рентгенівському знімку натуральних перлів видно шари росту перлини у вигляді кілець. Ядра з тканини мантиї створюють вигляд дуже темного та неправильного за формою пустого простору.



Рис. 1 Морські перли Акойя



Рис.2. Перли Південних морів



Рис.3 Чорні перли Південних морів



Рис. 4 Прісноводні культивовані перли.

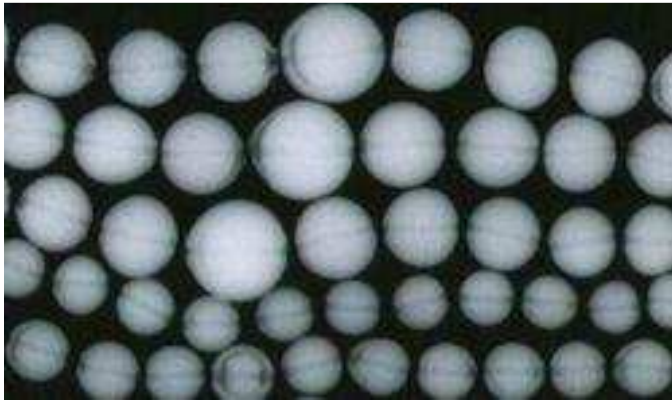


Рис. 5 Рентгенівський знімок культивованих перлів [8]



Рис. 6 Лауеграма культивованих перлів [8]

Імітації із суцільних скляних кульок непрозорі для рентгену і виглядають суцільними (масивними, однорідними) білими плямами на негативних і суцільними чорними на позитивних знімках [6,7].

Тест рентгенівської дифракції. Якщо за допомогою тесту рентгенівської радіографії не можливо точно визначити походження перлів, то використовують тест рентгенівської дифракції (метод Лауе). Негативні знімки, отримані цим методом, називаються лауеграмами і дозволяють безпомилково виявити натуральні чи культивовані перли (рис. 6). При застосуванні методу Лауе тонкий пучок рентгенівських променів потрапляє на перлину, а випромінювання, яке розсіюється кристалічною речовиною перлини, реєструється на фотоплівці, що знаходиться за нею.

На лауеграмах природні перлини мають близько розташовані сферичні концентричні шари, а перламутрові ядра культивованих перлин складені приблизно плоскопаралельними шарами [6,7].

Флуоресцентний тест. Це дослідження використовують у комбінації з рентгенівською радіографією для того, щоб отримати додаткові дані щодо перлів: прісноводні чи морські. Опромінення перлів рентгенівськими променями призводить до появи флуоресценції (світіння). Натуральні морські перли рідко флуоресціюють під дією рентгенівських променів, в той час як натуральні прісноводні перли мають досить сильну жовтувато-білу флуоресценцію. Культивовані морські перли з ядром із прісноводної черепашкової намистини флуоресціюють помірно від сильного до досить слабого в залежності від товщини перламутру і мають зеленкувато-жовтий колір флуоресценції. Це пов'язано з тим, що перламутр прісноводної черепашки містить домішок марганцю.

Без'ядерні культивовані перли «Біва» виявляють найяскравішу флуоресценцію та

найдовшу флуоресценцію (після опромінення) у порівнянні з культивованими морськими перлами.

Культивовані перли, забарвлені солями срібла, звичайно не виявляють ніякої флуоресценції [6,7].

Тест ультрафіолетової флуоресценції. Перли розміщують у спеціальній камері, яка освітлюється стандартною довгохвильовою ультрафіолетовою лампою, та порівнюють з відомими зразками культивованих та натуральних перлів. Для культивованих прісноводних перлів характерна біло-фіолетова флуоресценція. Культивовані морські перли можуть виявляти специфічну зеленкувату флуоресценцію на відміну від світло-блакитно-синього ефекту багатьох натуральних перлин. Але тест ультрафіолетовою флуоресценцією не є безпомилковим дослідженням, адже інколи натуральні перли можуть мати зеленкувату флуоресценцію через те, що їх добувають у водах, які суміжні з акваторіями, де культивують перли. Гемологічні лабораторії, що оснащені рентгенівським обладнанням не часто використовують це дослідження. Проте воно може допомогти тим, хто не має іншого необхідного обладнання. Наявність унікальної світлої блакитно-синьої флуоресценції під дією довгохвильової ультрафіолетової лампи замість зеленкувато-жовтої флуоресценції є додатковою підставою для перевірки походження перлів рентгеном [6, 7].

Рентгенофлуоресцентний метод (EDXRF) полягає у визначенні елементного складу перлів за допомогою рентгенофлуоресцентного спектрометра [1, 2]. Методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії можна вирішити наступні питання:

- визначити приналежність об'єкта дослідження до перлів чи їх імітацій;
- визначити місце культивування або мешкання перлини (прісноводна чи морська);

До 130-річчя з дня народження академіка Олександра Євгеновича Ферсмана

- визначити природу забарвлення (природне або штучне у випадках коли барвниками є неорганічна речовина).

В лабораторії ДГЦУ для досліджень перлів застосовується спектрометр енергій рентгенівського випромінювання СЕР-01 виробництва компанії Елватех (спектрометр ElvaX). За допомогою даного спектрометра можливо виявляти елементи у діапазоні від натрію до урану. Експресність та неруйнівна сутність цього способу діагностики є одною з основних його переваг. Це дозволяє застосовувати спектрометр в комплексних послідовних вимірах у поєднанні з іншими методами досліджень, що підвищує достовірність отриманих результатів. Підготовка зразків для вимірювань відсутня, потрібно лише правильно розмістити об'єкт дослідження [3].

За кілька останніх років у ДГЦУ була створена бібліотека спектрів рентгенівського випромінювання культивованих перлів (прісноводних та морських), їх імітацій, заміників та облагороджених культивованих перлів, що значно підвищило якість експертизи

та прискорило діагностику перлів, виявлення їх імітацій та штучного облагородження.

Дослідження перлів в лабораторії ДГЦУ ґрунтується на визначенні елементного складу на основі вивчення інтенсивності ліній рентгенівської флуоресценції інформативних для досліджень хімічних елементів: кальцій (Ca), стронцій (Sr), марганець (Mn) та срібло (Ag).

Для вирішення задачі діагностики (перлина чи імітація) проводиться аналіз спектру зразка, з визначенням наявності таких хімічних елементів як кальцій та стронцій, присутність яких свідчить про те що об'єктом експертизи є перлина (рис.7), а не імітація.

Для визначення походження перлини (прісноводна чи морська) проводиться вивчення інтенсивності ліній рентгенівської флуоресценції стронцію та марганцю. Вміст Ca не є вагомим при вирішенні цієї задачі.

У морських перлів інтенсивність спектральних ліній Sr коливається приблизно на рівні 700-1300 умовних одиниць (ум.од.), Mn на рівні 10-50 ум.од. (рис. 8).

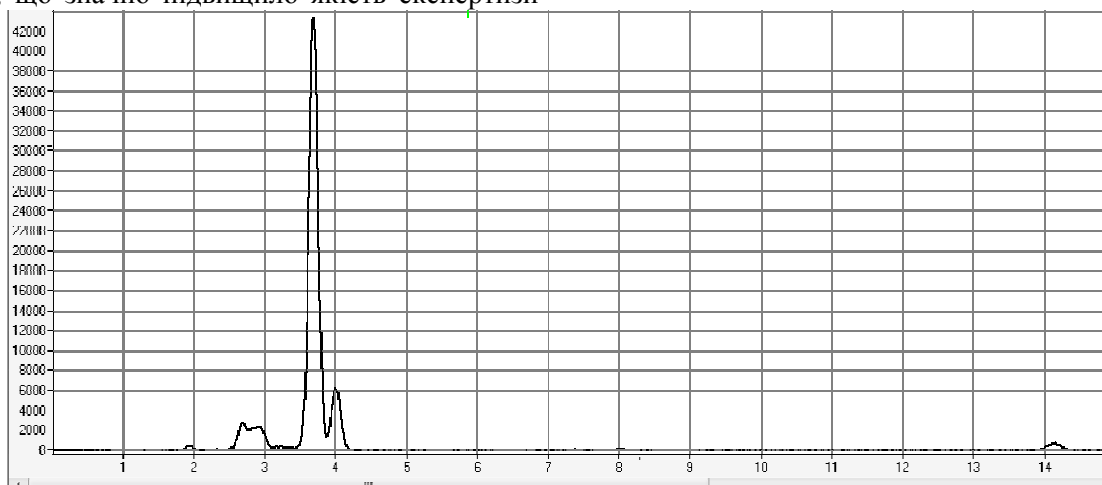


Рис. 7 Перли культивовані морські Південних морів

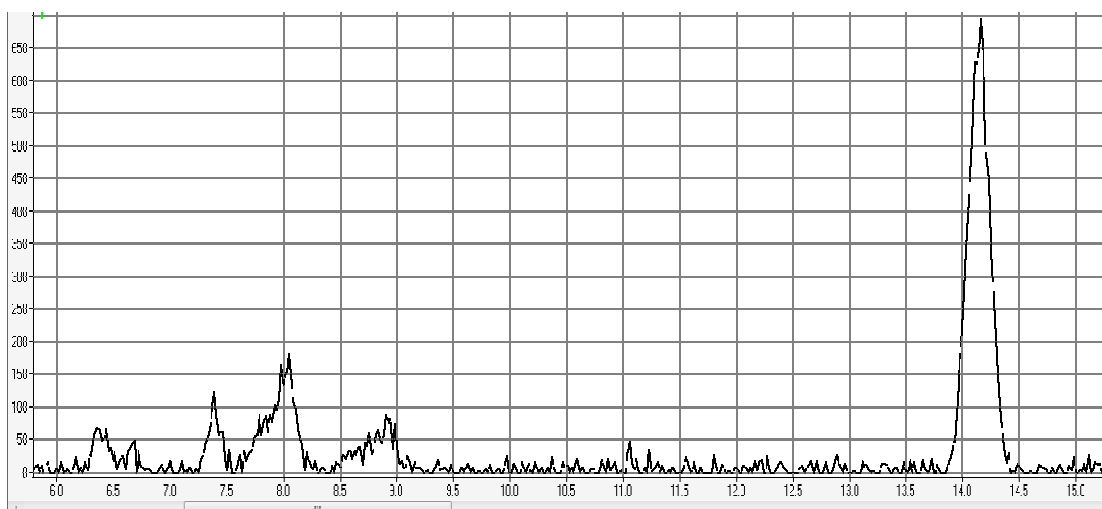


Рис. 8 Перли культивовані морські Південних морів

В прісноводних перлах інтенсивність спектральних ліній Sr набагато менша та коливається на рівні 100-600 ум.од., а Mn навпаки збільшується до рівня 80-400 ум.од (рис. 9).

Отже, інтенсивність ліній рентгенівської флуоресценції Sr і Mn та їх співвідношення можна розглядати як діагностичний критерій визначення походження перлини.

Визначення облагородження перлів (фарбування) також є однією з проблем при діагностиці, яка може вирішуватися за допомогою рентгенфлуоресцентного методу. На даний час в торгівлі існують три основні

методи фарбування перлів. Перший фарбування за допомогою нітрида срібла, другий – фарбування за допомогою органічних сполук та третій – фарбування за допомогою опромінення. За допомогою рентгенфлуоресцентного методу ми можемо чітко діагностувати лише перший метод фарбування, оскільки наявність срібла в перлах свідчить про обробку перлів нітридом срібла (рис.10).

В випадку з органічними фарбниками та опроміненням за допомогою рентгенфлуоресцентного методу ніяких діагностичних ознак встановлено не було.

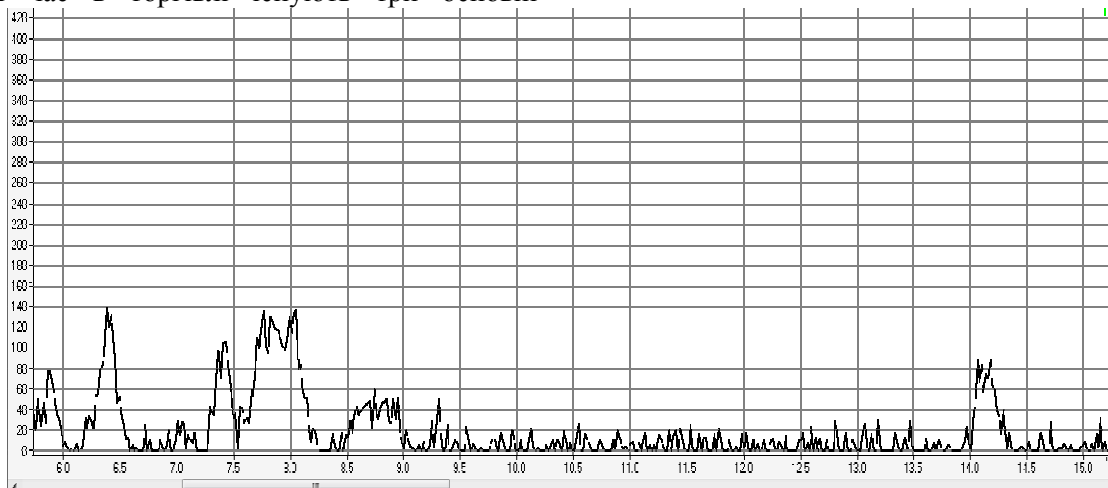


Рис.9 Перли культивовані прісноводні

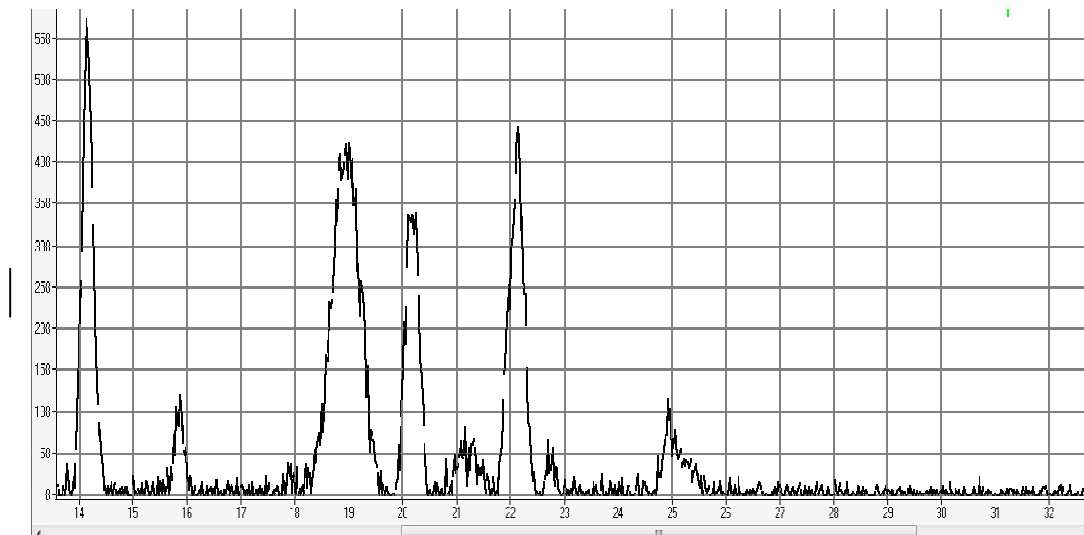


Рис.10 Перли культивовані прісноводні (штучно забарвлені)

Діагностика перлів за допомогою рентгенфлуоресцентного методу є зручною та експресною. За допомогою спектрометра в більшості випадках експерт може визначати назву каменя, його облагородження та походження [4].

В 1978 році радянські дослідники Л.В. Бершов, Ю.Л. Орлов, А.В. Сперанський запропонували спосіб діагностики природних і культивованих морських перлів методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) за наявністю в спектрах ЕПР культивованих перлів ліній поглинання Mn^{2+} , що ізоморфно заміщує Ca^{2+} . У натуральних морських перлах

спектр Mn^{2+} , що ізоморфно заміщує Ca^{2+} , відсутній. Таким чином, запропонований метод ЕПР було рекомендовано як найбільш надійний, проте більшість гемологічних лабораторій не обладнані ЕПР спектрометрами [2].

В 2009 році на IX Міжнародній конференції «Нові ідеї в науках про Землю» було представлено нову методику дослідження внутрішньої структури та діагностики перлів за допомогою *рентгенівської томографії* (РТ) – неруйнівного методу досліджень як розвитку рентгенографії [5]. Метод рентгеномографії чітко фіксує розходження внутрішньої будови натуральних і культивованих перлин та відмінність їх від імітацій, дозволяє експресно й інформативно проводити їх діагностику. По-перше, встановлювати перлина це чи її імітація, а якщо перлина, то визначати природна чи культивована; розпізнавати спосіб культивування перлини (ядерний або без'ядерний). По-друге, вимірювати розмір ядра і товщину культивованого шару; виявляти наявність внутрішніх порожнин і давати рекомендації щодо напрямку свердління отвору і кріплення перлини, щоб не завдати шкоди її зовнішньому вигляду; одержувати рентгеномограму – образ внутрішньої будови, як індивідуальний «паспорт» або прив'язку, перш за все для особливо цінних або унікальних перлин. У разі необхідності для дослідження внутрішньої будови об'єкта будується 3-D образ. Отримана картина розподілу внутрішніх неоднорідностей у плоскому тонкому шарі (3 мкм) не залежить від візуального досвіду експерта. Автором пропонується

використовувати даний метод у практиці гемологічних досліджень [5].

Використання інструментальних методів на сьогоднішній час є необхідністю при діагностиці перлів, визначення їх походження та облагородження. Ці методи дають результат з великою точністю і в той же час є зручним та експресним.

1. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск, Наука, 1977. – 256 с.
2. Афонин В.П., Комак Н.И., Николаев П.П., Плотников Р.И., Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск, Наука, Сиб. Отделение, 1991. – 176 с.
3. Ладжун Ю.И. Діагностика дорогоцінного каміння за допомогою спектрометра енергій рентгенівського випромінювання СЕР-01 // Коштовне та декоративне каміння. – 2010. – № 3 (65). – С. 16-19.
4. Ладжун Ю.И., Беліченко О.П., Гаєвський Ю.Д. Інструментальні методи діагностики перлів // Коштовне та декоративне каміння. – 2012. – № 3 (69). – С. 4-8.
5. Якушина О.А. Исследование внутренней структуры органогенных минералов // Вестник Краунц. Серия науки о Земле. 2004. №4. – С. 21-34.
6. Lapot W. Perly. Przewodnik gemmologa. Sosnowiec, Waldemar Wilinski. 2005. – 251 p.
7. Read P.G. Gemmology. Second edition. Oxford, Butterworth-Heinemann, 1999. – 326 p.
8. http://www.treeland.ru/article/pomo/gems/recognition_of_cultured_and_natural_pearls.
9. http://www.pearlamour.ru/pearl_02.htm.

The article provides an overview of modern methods of the pearls investigation. The basic criteria of the pearls identification, determination of its origin and treatment are described.