

УДК 549.454.2

К.В. Татарінцева, кандидат технічних наук, головний фахівець відділу експертизи дорогоцінного каміння  
E-mail: tatarintseva.k@gmail.com

О.П. Беліченко, кандидат геологічних наук, керівник відділу експертизи дорогоцінного каміння  
E-mail: lbgems@gmail.com

Ю.Д. Гаєвський, головний фахівець відділу експертизи дорогоцінного каміння  
E-mail: gud@gems.org.ua

Ю.І. Ладжун, кандидат геологічних наук, головний фахівець відділу експертизи дорогоцінного каміння  
E-mail: ladg1978@gmail.com

Державний гемологічний центр України  
вул. Дегтярівська, 38–44, Київ, 04119, Україна

## Унікальний різновид флюориту «Blue John»

(Рекомендовано кандидатом геологічних наук Белевцевим О.Р.)

Подано відомості про унікальний різновид флюориту «Blue John» з ритмічно-зональним забарвленням фіолетового, синього, жовтого і білого кольорів, який добувають у районі Пік-Дистрикт, графство Дербшир, Англія. Розглянуто історію видобування та використання, гемологічні властивості, діагностичні характеристики.

Наведено результати гемологічних досліджень зразка флюориту «Blue John» в ДГЦУ. За результатами досліджень ІЧ-спектра та флюоресценції у короткохвильовому діапазоні (225 нм) на приладі «DiamondView™» встановлено ознаки облагородження шляхом просочення епоксидною смолою.

Ключові слова: флюорит, «Blue John» («Синій Джон»), діагностичні характеристики, гемологічна експертиза.



### Вступ

Флюорит (син. плавиковий шпат),  $\text{CaF}_2$  – мінерал групи галогенідів, який використовується як багатоцільова сировина у промисловості, а також як матеріал для виготовлення ювелірних виробів.

«Blue John» («Синій Джон») – різновид флюориту, який видобувають у районі Пік-Дистрикт, неподалік від містечка Каслтон, графство Дербшир, Англія (рис. 1).

Цей рідкісний і красивий камінь (також відомий під назвою «дербширський шпат») має унікальне зональне забарвлення із смугами фіолетового, синього, жовтого та білого кольорів (рис. 2).



Рисунок 1. Місце видобування «Blue John», м. Каслтон, графство Дербшир, Англія



Рисунок 2. Колекція декоративних виробів з флюориту «Blue John», музей печери Трік Кліфф, Дербішир, Англія

### Виклад основного матеріалу

Найпоширенішим поясненням назви «Blue John» є те, що вона походить від французького «blue et jaune», що означає «синій і жовтий», яке пізніше було скорочено до «Blue John» [1, 2]. Протягом декількох століть його широко використовували у Сполученому Королівстві та за його межами для створення вишуканих інтер'єрних



Рисунок 3. Приклади репрезентативних зразків «Blue John» з різних жильних тіл



прикрас. Завдяки своїм привабливим смугам і рідкості «Blue John» має високу комерційну цінність, а прикраси з нього дуже затребувані колекціонерами [3]. Унікальні екземпляри каменю «Blue John» можна знайти в музейних колекціях усього світу.

Саме унікальне забарвлення та смугастість додають цінності цьому каменю. Кожне жильне тіло флюориту «Blue John» має власний колір і неповторні смуги синього, фіолетового, жовтого і білого кольорів. У період активного видобування було зареєстровано 14 характерних жил, яким надано власні назви, та багато інших жил без назв [4]. Приклади репрезентативних зразків «Blue John» з різних жил представлено на рисунку 3.

Історики припускають, що присвоєння власних назв деяким жилам «Blue John» було маркетинговим кроком XVIII століття, запровадженим у торгівлі декоративними виробами з цього каменю [4]. У 2013 році відкрито нову 15-ту жилу «Blue John», яку названо жилою Рідлі (Ridley Vein) на честь шахтаря-першовідкривача [5].

Відомо, що видобуток цього різновиду флюориту відбувався з давніх часів, але розквіту досяг під час промислової революції у XVIII столітті. Широкої популярності камінь набув у 1760-х роках, коли йому було присвоєно власну торгову назву «Blue John». Протягом XIX століття з флюориту часто виготовлювали вишукані вазы, келихи, стільниці, колони та інший де-

кор для відомих палаців і родових маєтків Великої Британії (рис. 2) [6]. Використання «Blue John» для створення декоративних виробів пояснює той факт, що флюорит є м'яким, легко розколюється на кубічні й октаедричні частини, також він добре піддається обробці.

Відомо, що інтер'єрні прикраси з «Blue John» використовували в Букінгемському палаці, родовому маєтку Чатсворт-Хаусі. За проектами Роберта Адама, визначного британського неокласичного архітектора, дизайнера інтер'єрів і меблів, його

було застосовано для створення та інкрустації камінних панелей, зокрема в садибі Кедлстон-Холл (рис. 4, 5) [7, 8].

Під час Першої світової війни підвищився попит на плавиковий шпат. «Blue John» почав добувати та використовувати тільки для військових цілей, в хімічній промисловості для виробництва плавикової кислоти, в чорній металургії як флюс у доменних печах [3, 6]. На жаль, тоді з родовища було видобуто значну кількість матеріалу. Через що багато відомих жильних тіл «Blue John» було виснажено, а подекуди повністю вичерпано.



Рисунок 4. Інтер'єрна прикраса для каміну (обеліск), «Blue John», ешфордський чорний мармур, 1765 рік, Кедлстон-Холл, Дербішир, Англія



Рисунок 5. Ваза та центральна частина каміна, «Blue John», Кедлстон-Холл, Дербшир, Англія

У 20-30-х роках ХХ століття було вжито заходів для збереження і захисту щойно знайдених нових запасів родовища. У середині 30-х років нові та старі печери і штольні були вперше відкриті для демонстрації широкій публіці, куди й зараз водять екскурсійні групи. З 1945 року лише невелику кількість «Blue John» продовжують добувати в закритих ділянках родовища [3, 6].

Наразі з «Blue John» створюють невеликі особисті прикраси. Наприклад, компанія «CW Sellors» спеціалізується на виробництві вишуканих ювелірних виробів «Blue John Jewellery» з 1979 року, використовуючи чотирнадцять відомих різновидів цього чудового каменя з усіх жил (рис. 6) [6]



Рисунок 6. Приклад сучасних ювелірних виробів з «Blue John» компанії «CW Sellors»

Сьогодні цей мінерал добувають лише в печері Blue John і сусідній печері Трік Кліфф, видобуток становить близько пів тонни на рік [6].

Вміщуючою породою для жильних тіл флюориту є вапняки кам'яно-вугільного віку. Жили можуть бути вповнені флюоритом (безбарвним, жовтим або синім), кальцитом та іншими мінералами, включно з баритом і сульфідами свинцю й цинку, галенітом і сфалеритом. Декоративний «Blue John» часто зустрічається в жилах середньої товщиною близько 8 см [9].

Раніше добування «Blue John» вимагало певних навичок, особливо з огляду на те, що він помітно крихкий. Для того щоб дістати флюорит неушкодженим, навколо нього потрібно було відколювати вапняк. Один з таких способів полягав у тому, щоб заштовхнути дерев'яні кілочки в щілини, потім змочити деревину водою, що призводило до її розбухання та розколювання тріщини. В іншому разі розпалювали вогонь біля стіни печери, залишаючи його горіти всю ніч, потім обливали стіну холодною водою. Різка зміна температури спричиняла розтріскування поверхні [8].

Шахтарі працювали в дуже складних умовах, а для освітлення темних печер у XVIII-XIX століттях використовували свічки з овечого жиру, які встановлювали на спеціальних капелюхах (рис. 7). З історичної точки зору шахтарський капелюх – важливий елемент одягу ще й тому, що його форму пізніше було скопійовано для касок Першої світової війни.

Нині «Blue John» також добувають в основному ручним методом. Після видобування флюорит висушують протягом року або двох, перш ніж його можна буде обробляти, не пошкоджуючи структуру. Перед обробкою камення нагрівають у печах, далі занурюють у ємність з гарячою епоксидною смолою (раніше використовували соснову смолу), потім додатково нагрівають у вакуумній печі. Ця послідовність дій дозволяє витіснити повітря з дрібних пор у камінні та замінити його смолою, яка зв'язує крихку кристалічну структуру, дозволяючи різати та полірувати матеріал. Потім камення розпилюють та роблять заготовки: об'ємні для чаш та ваз або пластинки для виготовлення ювелірних прикрас [2].



Рисунок 7. Шахтарський капелюх зі свічкою з овечого жиру, XVIII–XIX ст.

*Гемологічні властивості флюориту «Blue John» [1].*

*Загальні відомості*

Флюорит (син. плавиковий шпат): мінерал групи галогенідів.

Хімічна формула:  $\text{CaF}_2$  (Ca – 51,2 %, F – 48,8 %).

Колір: фіолетовий, синій, жовтий, білий.

Розподіл забарвлення: ритмічно-зональний.

Блиск: скляний.

Прозорість: прозорий, напівпрозорий.

Твердість: 4.

Спайність: досконала по октаедру.

Сингонія: кубічна.

Походженню характерного зонального забарвлення флюориту «Blue John» присвячені численні дослідження, було висунуто багато теорій, які пов'язували його генезис з органічними домішками, неорганічними домішками і центрами забарвлення [9].

Детальне порівняння хімічних властивостей безбарвних і фіолетових зон флюориту «Blue John» не виявило істотних відмінностей у вмісті мікроелементів безбарвних і фіолетових смуг [10].

Характерне забарвлення «Blue John» належить до ритмічно-зонального, якому властиве закономірне чергування різнокольорових зон у межах ритмів, що неодноразово повторюються: в межах кожного ритму забарвлення змінюється від безбарвного і блідофіолетового до темно-синього (фіолетового) [11].

За даними вивчення ритмічно-зонального забарвлення «Blue John» [12] було запропоновано пояснення, що причиною зонального забарвлення може бути пульсуючий локальний радіаційний вплив на кристали флюориту під час перерви їх росту з гідротермальних розчинів. На думку авторів цієї теорії, на завершальній стадії ритму з флюоритоутворюючого розчину кристалізуються фази, що містять радіоактивні елементи, які протягом певного періоду впливають на зовнішній шар кристалів, сприяючи виникненню центрів радіаційного забарвлення. З надходженням нової порції гарячого розчину наступного ритму відбувається швидке розчинення радіоактивних фаз і подальше їх відкладення в кінці чергового етапу кристалізації, що фіксується в появі густо-синього (фіолетового) забарвлення флюориту [12].

На думку інших дослідників [11], такий механізм забарвлення може мати місце, але подібну до описаної ритмічно-зональну зміну насиченості забарвлення простіше пояснити підвищенням концентрації фторових вакансій внаслідок збільшення вмісту домішок натрію в кінці етапу кристалізації.

#### Діагностичні характеристики «Blue John» [1]

Оптичний характер: ізотропний.

Показники заломлення:

$N = 1,432-1,436$ .

Двозаломлення: відсутнє.

Густина:  $3,00-3,25$ .

Плеохроїзм: відсутній.

Флуоресценція:

365 (LW): різноманітна, іноді сильна.

254 (SW): різноманітна, іноді сильна.

Спектр поглинання: не інформативний.

Методи облагородження: термообробка, опромінення, просочення.

**Облагородження.** Флюорит «Blue John» можна освітлити легким нагріванням до температури  $100-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  і повністю видалити колір за температури  $200-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Опромінення може відновити колір термообробленого каменю або створити синій та інші кольори у безбарвних мінералах. Ці кольори можуть бути стійкими до світла, але можуть і зникати [1].

Епоксидну смолу (майже безбарвну), як правило, використовують для просочення «Blue John» з метою покращення його міцності.

Якщо для затвердіння смоли використовують тепло, необхідно стежити за тим, щоб колір не втрачався під час нагрівання, хоча його можна відновити опроміненням, якщо смола не потемніє одночасно з флюоритом [1, 13].

Згідно з рекомендаціями CIBJO, виробники з флюориту потребують особливого догляду. Необхідно уникати чистки ультразвуком, впливу розчинників (зокрема, різних рідин для миття посуду), хімікатів і тепла [13].

У ДГЦУ було проведено дослідження зразка флюориту «Blue John», придбаного одним з авторів безпосередньо на родовищі.



Рисунок 8. Зразок флюориту «Blue John», м. Каслтон, графство Дербішир, Англія

Зразок являє собою препарований уламок сировини масою  $11,7\text{ г}$  (рис. 8). Він має характерний смугастий малюнок темно-фіолетового, блідо-фіолетового, сірого та жовтуватого кольорів.

Густина зразка –  $3,12$ .

Флуоресценція зразка має нерівномірний плямистий розподіл, у довгохвильовому діапазоні ( $365\text{ нм}$ ) змінюється від відсутньої до слабкої синьої; в короткохвильовому діапазоні ( $254\text{ нм}$ ) – від слабкої до помірної синьої (рис. 9).



Рисунок 9. Флуоресценція зразка флюориту «Blue John» у короткохвильовому діапазоні

Інші діагностичні характеристики не вдалося виміряти, оскільки поверхня зразка недостатньо відполірована.

Також було проведено дослідження зразка методом рентгенофлуоресцентного аналізу (далі – РФА) за допомогою спектрометра енергій рентгенівського випромінювання «SER-01» моделі «ElvaX-Light» з інтервалом досліджень від Na до U. Було виконано кілька замірів у прошках різного кольору, проте не виявлено жодної відмінності в хімічному складі, що відповідає іншим даним вивчення флюоритів «Blue John» (рис. 10) [10].

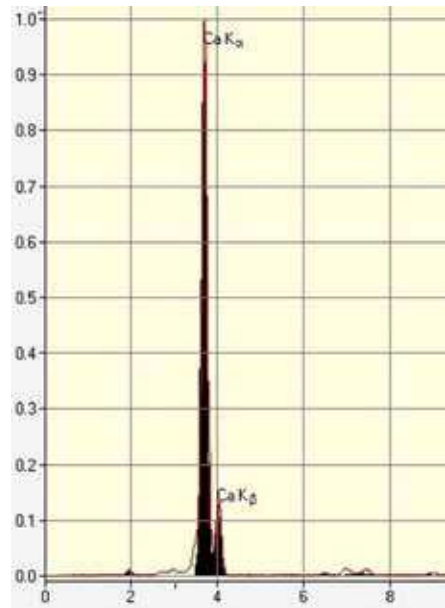


Рисунок 10. Спектр рентгенівського випромінювання темно-фіолетового прошку зразка флюориту «Blue John»

Вимірювання інфрачервоного спектра (далі – ІЧ-спектр) проводилося за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометра «ThermoFisher Scientific» (модель «Nicolet 6700»). Для вимірювання було використано приставку дифузійного відбиття «Collector II».

Дослідження здійснювалося за кімнатної температури в спектральному діапазоні  $3600-400\text{ см}^{-1}$ , кількість сканувань у циклі вимірювання –  $384$  за роздільної здатності  $4\text{ см}^{-1}$ .

За результатами досліджень ІЧ-спектра виявлено піки близько  $3056, 3034, 2928, 2864, 1734, 1607, 1582, 1506, 1452, 1365, 1361, 1297, 1245, 1183, 1039, 915, 828\text{ см}^{-1}$  (рис. 11), які можна інтерпретувати як піки речовини-заповнювача. Заповнювач за складом близький до епоксидної смоли [14], якою просочують флюорит «Blue John» для покращення його міцності [1, 13].

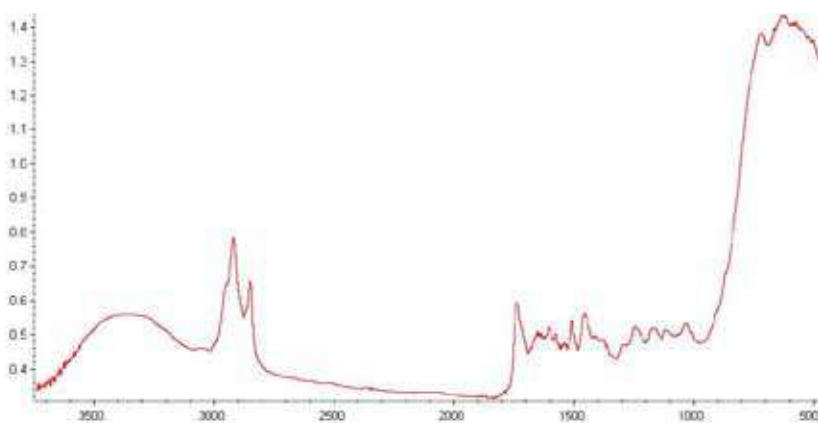


Рисунок 11. ІЧ-спектр темно-фіолетового прошарку зразка флюориту «Blue John»



Рисунок 12. Світіння органічної речовини у тріщинках темно-фіолетового прошарку зразка флюориту «Blue John» у разі опромінення УФ-хвилями (225 нм) на приладі «DiamondView™»

Наявність облагородження підтверджує дослідження зразка на приладі «DiamondView™». У разі опромінення УФ-хвилями  $\lambda_{\text{випр.}} < 225 \text{ нм}$  у тріщинках фіксується флюоресценція органічної речовини, яку використовують для покращення міцності флюориту (рис. 12).

### Висновки

Проведено гемологічне дослідження зразка рідкісного різновиду флюориту «Blue John», який добувають у районі Пік-Дистрикт, графство Дербішир, Англія. Різновид флюориту «Blue John» характеризується унікальним ритмічно-зональним забарвленням фіолетового, синього, жовтого та білого кольорів.

Під час дослідження зразка методом РФА не виявлено відмінностей у хімічному складі прошарків різного кольо-

ру, що відповідає іншим даним вивчення флюориту «Blue John».

За результатами досліджень ІЧ-спектра та флюоресценції у короткохвильовому діапазоні (225 нм) на приладі «DiamondView™» встановлено ознаки облагородження шляхом просочення епоксидною смолою.

Отримані результати досліджень внесені в довідкові бази інфрачервоних спектрів і спектрів рентгенівського випромінювання коштовного каміння ДГЦУ.

### Використані джерела / References

1. Blue John. <https://www.gemdat.org/gem-698.html> (date of access: 22.05.2023).
2. Blue John (mineral). URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Blue\\_John\\_\(mineral\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Blue_John_(mineral)) (date of access: 09.05.2023).
3. Treak Cliff Cavern. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Treak\\_Cliff\\_Cavern](https://en.wikipedia.org/wiki/Treak_Cliff_Cavern) (date of access: 15.05.2023).
4. Blue John – England's rarest and most beautiful stone. URL: <https://chstrial.files.wordpress.com/2018/08/infodoc9-blue-john2278.pdf> (date of access: 20.05.2023).
5. The Discovery of the Ridley Vein. URL: <https://bluejohnstone.com/the-ridley-vein-discovery/> (date of access: 22.05.2023).
6. About Derbyshire Blue John. URL: <https://www.cwsellers.co.uk/pages/about-blue-john> (date of access: 12.05.2023).
7. A pair of Blue John obelisks. URL: <https://www.nationaltrustcollections.org.uk/object/109102>. (date of access: 03.05.2023).
8. Andrew Knowles. Blue John: Britain's Georgian gemstone. URL: <https://www.regencyhistory.net/2014/11/blue-john-britains-georgian-gemstone.html> (date of access: 19.05.2023).
9. Fluorite, variety «Blue John» from Castleton, Derbyshire, England. URL: <https://turnstone.ca/rom140bj.htm> (date of access: 23.05.2023).
10. Braithwaite R.S.W., Flowers W.T., Haszeldine R.N., Russell M. The cause of the colour of Blue John and other purple fluorites. *Mineral. Mag.* 1973, 39, 401-411.

11. Красильщикова О.А., Тарашчан А.Н., Платонов А.Н. Окраска и люминесценция природного флюорита. Киев: Наукова думка, 1986. 219 с. / Krasilshchikova O.A., Tarashchan A.N., Platonov A.N. Coloring and luminescence of natural fluorite. Kyiv: Naukova Dumka, 1986. 219 p.
12. Galwey A.K., Jones K.A., Reed R., Dollimore D. The blue coloration in banded fluorite (Blue John) from Castleton. Derbyshire. England. Miner. Mag. 1979. 43. №326, p. 243–250.
13. The CIBJO Blue Books. URL: <https://www.cibjo.org/the-blue-books> (date of access: 22. 05.2023).
14. Kosmowska-Ceranowicz B. Vavra N. ATLAS Infrared Spectra of the World's Resins/ Holotype Characteristics. Widma IR żywic świata / Charakterystyka ich holotypów S. PAN Muzeum Ziemi w Warszawie. 2015. 280 p.

UDC 549.454.2

*K. Tatarintseva, Ph.D. (Eng.), Chief Specialist of the Department of Examination of Precious Stones  
E-mail: tatarintseva.k@gmail.com*

*O. Belichenko, Ph.D. (Geol.), Head of the Department of Examination of Precious Stones  
E-mail: lbgems@gmail.com*

*Yu. Gayevsky, Chief Specialist of the Department of Examination of Precious Stones.  
E-mail: gud@gems.org.ua*

*Yu. Ladzhun, Ph.D. (Geol.), Chief Specialist of the Department of Examination of Precious Stones  
E-mail: ladg1978@gmail.com*

*State Gemmological Centre of Ukraine  
38– 44 Deghtyarivska Str., Kyiv, 04119, Ukraine*

*An unique variety of fluorite «Blue John»*

*Information is provided on «Blue John», a unique variety of fluorite with rhythmically zoned colours of purple or violet, blue, yellow and white, mined in the Peak District, Derbyshire, England. The history of extraction and use, gemological properties, diagnostic characteristics are considered.*

*The results of gemological research of the sample of «Blue John» fluorite at the State Gemmological Centre of Ukraine are presented. According to the results of the IR spectrum and fluorescence in the short-wave range (225 nm) on the «DiamondView™» device, signs of treatment by impregnation with epoxy resin were established.*

*Keywords: fluorite, «Blue John», diagnostic characteristics, gemological expertise.*