

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»
Томское отделение Российского минералогического общества
Кафедра минералогии и геохимии

ГЕММОЛОГИЯ

Материалы десятой научной конференции

Томск, 20-22 ноября 2023 года



Томск 2023

УДК 549
ББК 26.303
Г33

Г33 Геммология: Сборник статей. Томск: Изд-во Томского ЦНТИ. 2023. – 127 с.

ISBN 978-5-89702-435-3

В сборник вошли материалы X юбилейной Всероссийской научной конференции с международным участием «Геммология», проходившей 20-22 ноября 2023 г. в Национальном исследовательском Томском государственном университете. В сборник вошли статьи, касающиеся большинства проблем современной геммологии. Заметная часть статей посвящена методам облагораживания ювелирных камней. Часть статей – углубленному исследованию свойств и характеристик известных и некоторых новых ювелирных материалов, основанных на результатах современных методов исследования минерального вещества.

Сборник предназначен для специалистов в области геммологии, минералогии, сотрудников предприятий, производящих и реализующих ювелирную продукцию, а также для широкого круга любителей камня.

Редакторы сборника:

Л.А. Зырянова (отв. редактор), А.А. Пешков, О.В. Бухарова

На обложке: Малахит. Каменушенское месторождение. Кемеровская область. Россия.
Фото заимствовано с Интернет сайта:

Камни и минералы/Срезы камней. <https://hohloma-optom.ru/gd588109689>

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
-------------------	---

Новые данные о ювелирных камнях. Геология месторождений ювелирных камней

Характеристика и декоративные качества апокарбонатного нефрита Ваймаканского месторождения (Республика Бурятия, Россия) <i>Гончарук И.С., Кислов Е.В., Вантеев В.В.</i>	6
---	---

Особенности алмазов из кимберлитов Алакит-Мархинского поля Сибирской платформы <i>Зинчук Н.Н., Бардухинов Л.Д.</i>	12
--	----

Основные поставщики аллотигенных минералов при формировании древних алмазоносных россыпей <i>Зинчук Н.Н., Зинчук М.Н.</i>	24
---	----

Сиреневый скаполит – новый ювелирно-поделочный камень Горного Алтая (Россия) <i>Зырянова Л.А., Сенькин О.А., Чернышов А.И., Бестемьянова К.В., Небера Т.С.</i>	38
--	----

Причины черной окраски нефрита: Кавоктинское и Харгантинское месторождения <i>Кислов В.Е.</i>	44
---	----

Особенности оценки цветового реверса в природных александритах с помощью метода оптической спектроскопии <i>Николаев А.Г.</i>	49
---	----

Физико-химические характеристики бирюзы месторождения Дманан-Каскыр (Центральные Кызылкумы, Узбекистан) <i>Нуртаев Д.Б.</i>	51
---	----

Ювелирные аммониты кальцит-пиритового минерального типа Республики Карачаево-Черкессия <i>Петроченков Д.А.</i>	60
--	----

«Мармарошские диаманты» Пакистана <i>Пономарева Н.И., Бочаров В.Н., Галина П.А.</i>	68
--	----

Минералогические особенности редкого поделочного камня – энзорит (ЯНАО) <i>Попов М.П., Степанова А.А., Уткина Г.М., Демина Л.А., Петрова Д.А.</i>	73
--	----

Кахолонг-опаловая минерализация Центральных Кызылкумов (Узбекистан) <i>Садыкова Л.Р., Усманова С.А., Хикматуллаев С.С.</i>	76
---	----

Типоморфные особенности вулканических стёкол <i>Соловьёва А.Д., Золотарёв А.А.</i>	81
---	----

Геологическое строение и оценка перспективности на благороднометальную минерализацию участка Дукент-Сай (Чаткальский хребет, Узбекистан) <i>Халимов А.Ш.</i>	86
---	----

Коллекционные образцы

Включения в минералах ксенолитов мантийных шпинелевых перидотитов в базальтах о. Жохова (Арх. Новосибирские острова, Россия) <i>Никитина Л.П., Пономарева Н.И., Бочаров В.Н., Янсон С.Ю.</i>	90
---	----

Новые методы облагораживания ювелирных камней

Улучшение цветовых характеристик природных сапфиров Мадагаскара Методом ионизирующего воздействия <i>Ахметшин Э.А., Клишкин И.А.</i>	99
---	----

Улучшение цветовых характеристик природных турмалинов методом термообработки <i>Ахметшин Э.А., Купчий К.И.</i>	102
---	-----

Модифицирование окраски природного жадеита в процессе гидротермальной обработки <i>Ахметшин Э.А., Шаповалова А.Д.</i>	108
--	-----

Факторы, определяющие качество ювелирного касситерита. Методы его облагораживания <i>Петроченков Д.А., Ахметшин Э.А.</i>	114
---	-----

Ювелирное дело

Влияние механизмов разрушения в процессе шлифования на скорость огранки ювелирных камней <i>Ахметшин Э.А., Бородкина А.Д.</i>	120
--	-----

УЛУЧШЕНИЕ ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНЫХ САПФИРОВ МАДАГАСКАРА МЕТОДОМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Э.А. Ахметшин*, И.А. Климкин**

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
e-mail: 4966945@mail.ru*, klimkin.ivan.aleksandrovich@gmail.com**

Аннотация. Окраска – важнейший критерий оценки природных сапфиров. При этом камни, например, из Мадагаскара часто бледноокрашены или бесцветны, что не соответствует запросам потребителя, а их термообработка не всегда приносит желаемый результат. В работе авторами показана схожесть окраски сапфиров, получаемой в ходе рентгеновского, гамма- и электронного облучений – бледно-голубые камни становятся более синими, а бесцветные – жёлтыми и зелёными. Эти результаты могут применяться для облагораживания сапфиров.

Ключевые слова: сапфир, Мадагаскар, окраска, ионизирующее воздействие, рентгеновское излучение.

IMPROVING THE COLOR CHARACTERISTICS OF MADAGASCAR'S NATURAL SAPPHIRES BY IONIZING EXPOSURE

E.A. Akhmetshin*, I.A. Klimkin**

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia
e-mail: 4966945@mail.ru*, klimkin.ivan.aleksandrovich@gmail.com**

Abstract. All sapphires which in broad sense are transparent and brightly colored corundums can be divided by the nature of the observed color into two groups: blue sapphires and fancy-sapphires. This is directly related to the impurity composition of crystals.

Sapphire mining regions are located mainly in the countries of Southeast Asia, as well as in Africa, Australia, America and Russia. However, the most promising region at that moment is Madagascar. At the same time, the mined sapphires there are mostly pale-colored or colorless, and due to the reduced concentration of chromophore impurities, only for 40 % of the raw materials heat treatment brings a positive result.

For the remaining 60 %, the most promising method of improving color characteristics may be ionizing exposure, the most common form of which is X-ray radiation in reason of the simplicity and availability of the required equipment.

The authors are demonstrating the similarity of the radiation coloring obtained as a result of exposure to X-ray, gamma and electron radiation on nature pale-colored sapphires. During the experiments, it was found that in all three cases, the radiation coloring obtained by jewelry corundums was stable in time and was associated with the formation of hole centers of coloring and/or their combination with chromophore centers of crystals.

The described method of improving the color characteristics is perspective and can be applied in practice to obtain the popular color in natural initially pale-colored and colorless sapphires.

Keywords: sapphire, Madagascar, coloring, ionization, X-ray radiation.

Все природные сапфиры, представляющие собой прозрачную и яркоокрашенную разновидность минерала корунда, можно разделить на две большие группы: собственно сапфиры или синие сапфиры и фантазийно окрашенные или фенси-сапфиры [2]. Такое деление связано с характером наблюдаемой окраски, а следовательно, с примесным составом камней. В синих сапфирах преобладают ионы Fe^{2+} и Ti^{4+} , которые совместно образуют центры окраски, поглощающие в синем диапазоне цветового спектра. У фенси-сапфиров примесный состав гораздо разнообразнее и может включать в себя помимо указанных выше ионов d-элементов другие, к примеру, Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , а также их комбинации [1].

Корунд является распространённым минералом и добывается в мире повсеместно, однако его ювелирные разновидности встречаются значительно реже [4]. Наиболее древние месторождения сапфиров располагаются в странах Юго-Восточной Азии – Индия, Мьянма, Шри-Ланка и пр. Предполагается, что добыча там проводится со времён бронзового века [4]. Значительно позднее были открыты месторождения сапфиров в Австралии, Эфиопии, Нигерии, Мозамбике, США и России [4].

На данный момент наиболее перспективным регионом по добыче сапфиров является Мадагаскар, так как за последние 20 лет, эта страна стала основным поставщиком ювелирных разновидностей корунда на мировые рынки [6]. Крупнейшие месторождения Мадагаскара, например, Илакака, являются совокупностями россыпей различного типа, в которых добываемое кристаллосырьё сапфира в массе своей представляет бесцветную или бледноокрашенную гальку размером в среднем от 15 до 17 мм (рис. 1) [6].



Рис. 1. Бледноокрашенные сапфиры Илакаки

Такие сапфиры подвергают наиболее простому и распространённому методу улучшения цветовых характеристик – термообработке. Однако положительные изменения в окраске наблюдаются в среднем лишь у 40 % обработанного сырья. У остальных 60 % сапфиров цвет либо меняется совсем незначительно, либо камни остаются бесцветными. Причиной является пониженная концентрация хромофорных примесей внутри кристаллов [1, 2].

Для улучшения цветовых характеристик подобных сапфиров метод ионизирующего воздействия может быть наиболее перспективным. К нему относят рентгеновские и гамма-лучи, а также потоки элементарных частиц: электронов, протонов, нейтронов и альфа-частиц [2]. Наибольшее распространение из всех перечисленных методов получило рентгеновское излучение по причинам доступности и простоты использования требуемого оборудования – рентгеновской трубки. Гамма- и электронное излучения также часто применяются для модифицирования цветовых характеристик бледноокрашенных сапфиров, однако требования к аппаратному обеспечению более специфичные: радиоактивный изотоп Co^{60} либо ускоритель частиц [2, 5]. Пучки нейтронов, протонов и альфа-частиц применяются реже всех перечисленных выше методов из-за высокой сложности и недоступности требуемого оборудования для широкого круга пользователей – чаще всего это экспериментальный реактор, доступ к которому практически всегда закрыт. К тому же, подобное излучение может вызвать остаточную радиоактивность в материале, которая будет иметь пагубное влияние на организм человека [3, 5].

Авторами была проведена серия экспериментальных работ по облучению Мадагаскарских бесцветных и бледноокрашенных сапфиров, ранее подвергавшихся термообработке. Для этого было просмотрено около 200 кристаллов, из которых отобрано 10 наименее ин-

тенсивно окрашенных, схожих по массе и размерам. Стоит отметить, что выбранные образцы ранее были термически обработаны в окислительных и восстановительных средах при температуре 1100 – 1600°C, но заметных изменений в окраске выявлено не было.

После выборки сапфиры были измерены и взвешены. Оценка цвета бледноокрашенных сапфиров проводилась по системе GIA с применением малого набора эталонов «GIA GemSet». В процессе работы у некоторых образцов было отмечено наличие отчетливой зональности окраски и газо-жидкостные включения в виде штор.

Для проведения спектральных анализов из отобранных сапфиров были изготовлены плоскопараллельные полированные шлифы (рис. 2) миллиметровой толщины, которые впоследствии также были подвергнуты вышеупомянутым процедурам.



Рис. 2. Полированные шлифы из отобранных сапфиров

Спектрофотометрический анализ был осуществлён на спектрофотометре UNICO 2800 UV/VIS в диапазоне 200 – 1100 нм с использованием диафрагмы диаметром 2,5 мм. Данные обрабатывались компьютером с программным обеспечением OriginPro 8. Полученные результаты анализа свидетельствовали о том, что наблюдаемая бледность окраски всех отобранных сапфиров связана с пониженным содержанием хромоформных примесей – значениях оптических плотностей близки к нулю, а пики поглощения хромоформных центров пологи и слабо выражены (см. рис. 4, кривая А).

Рентгеновское облучение сапфиров проходило на специализированной установке с катодной трубкой следующих параметров: молибденовый катод, напряжение – 40 кВт, сила тока – 50 мА, энергия рентгеновского излучения – 20 кэВ. Время облучения суммарно составило 18 часов. Величина поглощённой дозы исследуемыми образцами равняется 194,4 кГр. После проведения эксперимента была произведена оценка приобретённого цвета у облучённых сапфиров с использованием набора эталонов «GIA GemSet».

В результате облучения образцы приобрели выраженный желтоватый оттенок (рис. 3). У некоторых сапфиров наблюдается усиление исходной синей, сине-зелёной составляющей окраски, а отмечаемая ранее цветовая зональность не только сохранилась, но и стала более выраженной.



Рис. 3. Сапфировые шлифы после рентгеновского облучения

После процедуры оценки приобретённого цвета образцов был проведён повторный спектрофотометрический анализ (см. рис. 4, кривая Б) с целью выявления причин образования наблюдаемой окраски. Он показал существенное возрастание значений оптической плотности у сапфиров, выражающееся в увеличении общей насыщенности цвета кристаллов. Причиной может быть не только образование точечных радиационных дефектов, но и

их связывание с хромоформными центрами исследуемых образцов. Выделенные пики поглощения после эксперимента стали более выраженными. Это подтверждает сделанные ранее наблюдения усиления сине-зелёной составляющей окраски у некоторых сапфиров.

В результате был сделан вывод о том, что цветовая гамма, приобретаемая сапфирами в результате ионизирующего воздействия, вероятно связана не только с образованием дырочных центров окраски $[O^-]$, но и с взаимодействием рентгеновского излучения и хромоформных центров кристаллов $[Fe^{3+}]$ и $[Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}]$.

Существует мнение, что радиационная окраска кристаллов может быть неустойчивой [2]. В связи с этим был проведён эксперимент, заключающийся в выдерживании облучённых сапфиров на солнечном свете в течение полутора месяцев. По его окончании образцы были подвергнуты дополнительному спектральному анализу, результаты которого были соотнесены с полученными ранее данными (см. рис. 4, кривая В).

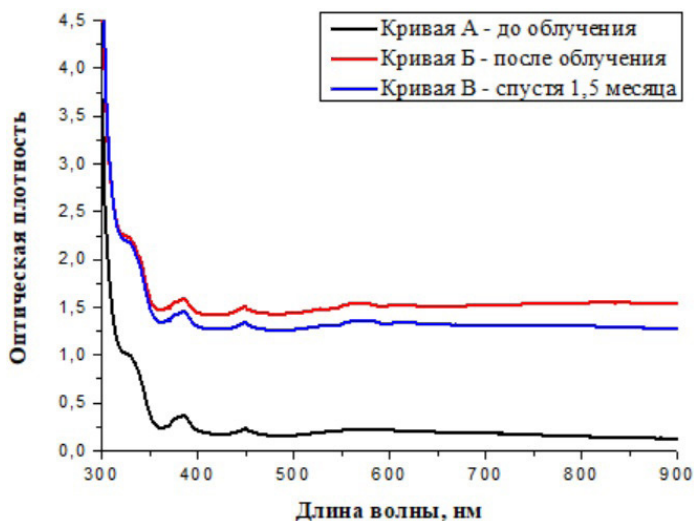


Рис. 4 Спектрфотометрические анализы сапфировых илфиров: кривая А – до облучения; кривая Б – после облучения; кривая В – спустя 1,5 месяца

Спектрфотометрический анализ показал незначительное снижение оптической плотности у облучённых сапфиров после длительного воздействия на них солнечного света, однако положения и размеры пиков поглощения хромоформных центров остались неизменными. В связи с этим можно сделать вывод, что радиационная окраска, полученная с помощью рентгеновского излучения, является устойчивой во времени.

Подобные результаты были получены в другой работе. В ней авторами проводилась серия экспериментов по гамма- и электронному облучению бледноокрашенных сапфиров Мадагаскара. В качестве оборудования использовались две установки: «РХМ-гамма-20» (источник ионизирующего излучения – Co^{60} , энергия излучения – 1,25 МэВ) для гамма-излучения и линейный ускоритель частиц (энергия частиц – 10 МэВ) для электронного излучения. Ниже представлены результаты проведённых экспериментов: таблица с окрасками эталонных и облучённых сапфиров по системе GIA GemSet (таблица) и схема изменения их окрасок (рис. 5) [1].

Окраска эталонных и облученных образцов цветных сапфиров [1]

Гамма-облучение		Электронное облучение	
эталонные	облученные	эталонные	облученные
GB/BG 5/2	vstbG 3/2	yG 3/2	styG 4/3 и 5/3
styG 5/2	gY 4/2	yG 4/2	yG 4/3 и 5/3
Y 4/5	Y 4/5	Y 4/4	Y 4/6
yO 3/4	yO 5/5	oY 4/4	oY 4/5
-	-	yO 4/4	yO 5/4

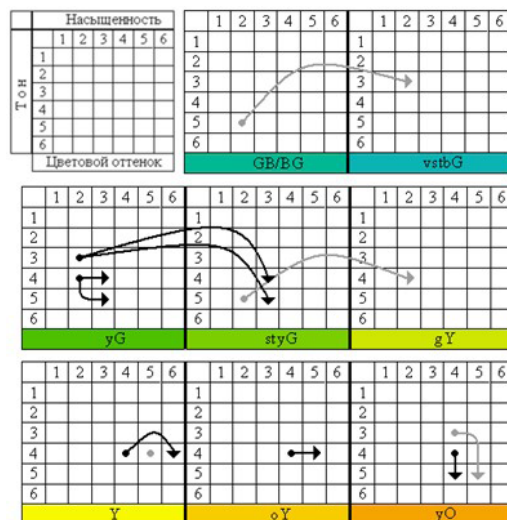


Рис. 5 Схематическое изображение изменения окраски цветных сапфиров после облучения в системе GIA. Серые стрелки – гамма-облучение, черные стрелки – электронное облучение [1]

Как видно по рис. 5, изменение в окраске сапфиров после гамма- и электронного воздействий схожи с теми, что были получены при рентгеновском излучении – наблюдается общая тенденция к смещению цветовой гаммы образцов в желтую часть спектра. Стоит также обратить внимание на механизмы радиационного окрашивания кристаллов. В случае рентгеновского и гамма-воздействий наблюдаемый желтый цвет сапфиров связан с образованием в кристаллах дырочных центров окраски $[O^{\cdot-}]$. Такое окрашивание является обратимым и может исчезнуть при нагревании [2]. Желтый же цвет, полученный в результате воздействия пучка электронов, может являться результатом образованием дырочных центров окраски $[O^{\cdot-}]$ и/или их ассоциатов с хромоформными элементами сапфиров. К тому же, не исключено, что данный вид излучения, по всей видимости, затрагивает валентное состояние хромоформных центров кристаллов и инициирует различные электронные переходы, что в свою очередь даёт более стойкое окрашивание [1, 2].

Окраска, получаемая сапфирами в результате ионизирующего воздействия, является востребованной по причинам яркости, устойчивости, несмотря на её незначительное ослабление во времени, а также трудности её диагностирования – артефакты облагораживания отсутствуют и получаемый цвет ювелирных корундов весьма близок к природному. В качестве приме-

ра практического воплощения реализации технологии улучшения цветовых характеристик бледноокрашенных сапфиров методом ионизирующего воздействия был проведён дополнительный эксперимент. Исходно бесцветную гальку сапфира месторождения Илакака массой 1,7 г (см. рис. 6А) подвергли термообработке в восстановительной среде при температуре 1600°C. Кристалл приобрёл бледно-лавандовую окраску (см. рис. 6Б). Такой цвет мало востребован, поскольку имеет низкую насыщенность и является гибридным – смесью розовых и фиолетовых оттенков. Рентгеновское же облучение энергией 20 кэВ за 3 часа позволило получить у камня насыщенный и чистый ярко-оранжевый, мандариновый цвет (см. рис. 6В).

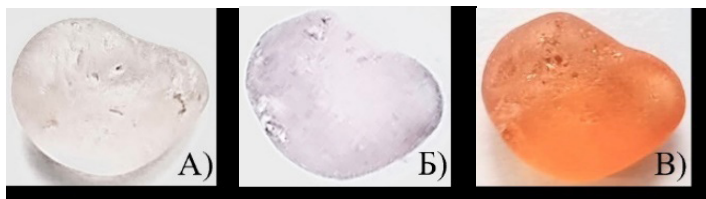


Рис. 6. Пример изменения цвета сапфировой гальки месторождения Илакака в зависимости от применяемого воздействия: А – исходный цвет; Б – цвет после термообработки; В – цвет после облучения

Основываясь на анализе полученных результатов, можно сделать следующие выводы:

1) При воздействии рентгеновским, гамма- и электронным излучениями на бледноокрашенные и бесцветные сапфиры происходит образование жёлтой, жёлто-зелёной окраски. Получаемый цвет является устойчивым, несмотря на его незначительное ослабевание в течение первых двух недель.

2) Наведённая окраска, вероятно, связана с образованием точечных радиационных дефектов или радиационных центров окраски $[O^{\cdot-}]$ и/или их комбинации с хромофорными центрами кристалла $[Fe^{3+}]$ и $[Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}]$.

3) Окраски сапфиров, получаемые с помощью рентгеновского, гамма- и электронного излучений схожи между собой, так как во всех трёх случаях после облучения наблюдается смещение исходной бледно-серо-голубой цветовой гаммы сапфиров в жёлто-зелёную. Однако окраска, получаемая с помощью воздействия пучка электронов на кристалл, может оказаться более устойчивой, не только по причине, указанной выше, но и за счет изменения валентного состава хромофорных примесей: Fe^{3+} переходит в Fe^{2+} . Несмотря на это, ожидаемого формирования стойкого синего окрашивания у сапфиров не наблюдается из-за недостатка ионов Ti^{4+} . При этом образуются другие центры окраски: $[h-Fe^{3+}]$ и $[Fe^{2+}-Fe^{3+}]$, которые дают жёлтые и желтовато-зелёные оттенки.

4) Метод ионизирующего воздействия – перспективный метод улучшения цветовых характеристик бледноокрашенных сапфиров, который может применяться на практике.

Литература

1. Ахметшин Э.А., Бгашева Т.В., Жариков Е.В. Влияние гамма- и электронного облучения на окраску цветных сапфиров // Сборник статей XIII Всероссийской научно-практической конференции и смотра-конкурса работ студентов и аспирантов (с международным участием) по специальности «Технология художественной обработки материалов». 2010. – С. 91-96.
2. Ахметшин Э.А., Чердниченко А.Г., Сахаров Д.А. Технология облагораживания ювелирных камней и материалов. Москва. 2020. – 99 с.
3. Бекман И.Н. Атомная и ядерная физика: радиоактивность и ионизирующие излучения: Учебник для ВУЗов. 2-е изд. М.: Юрайт, 2019. – 493 с.

4. Киевленко Е.Я., Сенкевич Н.Н., Гаврилов А.П. Геология месторождений драгоценных камней. М.: Недра, 1974. – 328 с.
5. Нассау К. Облагораживание драгоценных камней: Монография. 2-е изд. Великобритания: Оксфорд. 2012. – 252 с.
6. The Sapphire mines of Ilakaka, Madagascar: [Электронный ресурс] // Amusing Planet. URL: <https://www.amusingplanet.com/2017/05/the-sapphire-mines-of-ilakaka-madagascar.html>.

УЛУЧШЕНИЕ ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНЫХ ТУРМАЛИНОВ МЕТОДОМ ТЕРМООБРАБОТКИ

Э.А. Ахметшин, К.И. Купчий

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
e-mail: 4966945@mail.ru, kкупчий@mail.ru

Аннотация. Основным недостатком забайкальских турмалинов эльбаитового ряда, в отдельных случаях, является чрезмерная насыщенность цвета, отчего кристаллы выглядят «глухими» и темными, таким образом, становятся маловостребованными. Нагрев природных турмалинов-эльбаитов темно-коричневых, красно-коричневых цветов в диапазоне от 480 до 600°C приводит к заметному изменению их цветовых характеристик. Обработанные таким образом турмалины имеют яркие розово-красные, красные цвета с оптимальной насыщенностью.

Ключевые слова: турмалин, эльбаит, Забайкалье, облагораживание, термообработка.

ENHANCEMENT THE COLOR CHARACTERISTICS OF NATURAL TOURMALINES BY HEAT TREATMENT

E.A. Akhmetshin, K.I. Kupchii

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
e-mail: 4966945@mail.ru, kкупчий@mail.ru

Abstract. The main disadvantage of gem quality tourmalines-elbaite of Malkhan (Transbaikalia) is their color: low-grade dark, almost black in saturation, red-brown, brown and gray colors dominate. Due to the excessive color saturation, tourmalines look “muted” and become in little demand in the jewelry market. Taking into account the fact that during the mining of the deposit, the reserves of optimally colored raw materials are decreasing, and there are no industrial methods for producing tourmalines, the demand for brightly colored stones is greatly increasing. The most promising way of ennobling can be various methods of heating excessively saturated in color elbaite. In total, about 150 samples of pre-prepared tourmalines were processed, including those with sections parallel and perpendicular to the optical axis C. Heating in the range from 480°C to 600°C allowed them to significantly change their color, which was demonstrated for all used in experiments. Changes in color were observed already when heated to a temperature of 460°C: tourmalines became noticeably lighter. With an increase in temperature, the color acquired a light shade, and in some cases, it was possible to obtain polychrome differences. When studying the impurity composition of elbaite, two impurity elements responsible for their dark color, Fe and Mn, forming their own color centers, were identified. Using optical-spectral analysis, it was found that the mechanism of color change may consist in the “reconstruction” of the Mn³⁺ and Fe³⁺ color centers. Thus, heat treatment makes it possible to noticeably enhance the color characteristics of tourmalines-elbaite: dark, red-brown stones turn bright pink, and gray - bright greenish-yellow and yellow. Obtaining brightly colored tourmalines in this way solves the problem of the presence of low grades of raw materials in the field, increasing demand and increasing its cost characteristics.

Keywords: tourmaline, elbaite, Transbaikalia, refining, heat treatment.