



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВО РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Кафедра химии и технологии кристаллов

**ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ КАМНЕСАМОЦВЕТНОГО
СЫРЬЯ КАК СПЕЦИФИЧЕСКАЯ ФОРМА
ОБОГАЩЕНИЯ НЕРУДНЫХ ПОЛЕЗНЫХ
ИСКОПАЕМЫХ**

Докладчик: студент 2-го курса магистратуры
Климкин Иван Александрович¹

Соавторы: Ахметшин Э.А.¹, Плечов П.Ю.², Петрова О.Б.¹, Рогачевская А.В.³

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125480, Россия;

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, 119071, Россия;

³Центр Биофотоники Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН), Москва, 119991, Россия;

Москва, 2024

Облагораживание ювелирных камней

Облагораживание ювелирных камней – это процесс улучшения качественных (в случае реконструкции и количественных) параметров ювелирных камней и материалов различными методами, кроме обработки огранением, обеспечивающий им прибавочную стоимость [1].

Цели облагораживания [1]:

- ☐ Улучшение декоративности или потребительского качества ювелирных камней и материалов;
- ☐ Прирост запасов месторождений ювелирных камней за счёт вовлечения в экономическую деятельность добытого несортового материала и повышение сортности сырья;
- ☐ Расширение видового ассортимента камнесамоцветной продукции;
- ☐ Увеличение размеров и объемов блоков ювелирного материала (реконструкция);

Объекты облагораживания

- ❑ Природное камнесамоцветное сырьё;
- ❑ Органические материалы (жемчуг, коралл, янтарь и другие ископаемые смолы);

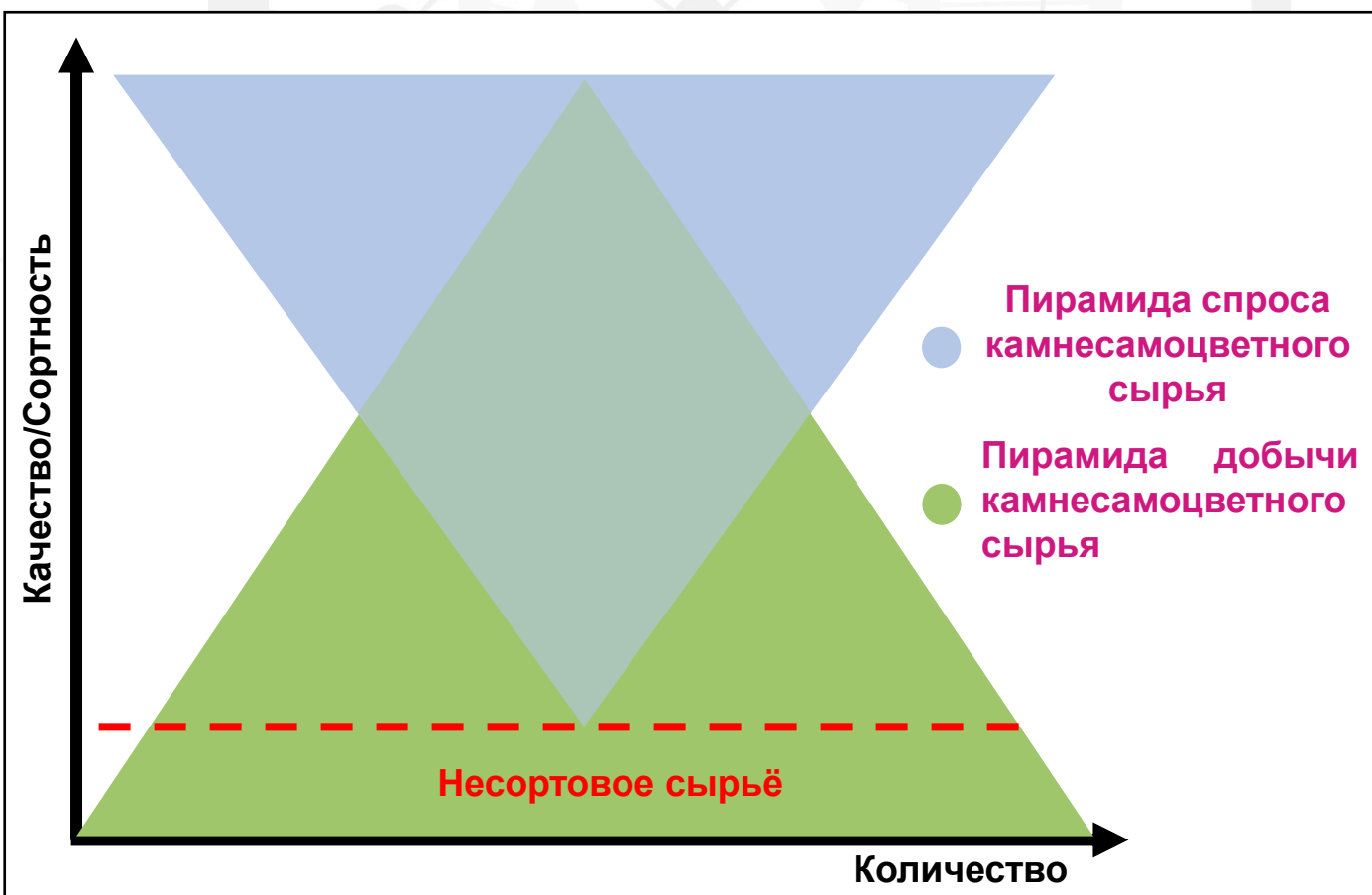


Рис. 1 Пирамиды спроса и добычи камнесамоцветного сырья по М. С. Кржемницки [2];

Улучшаемые характеристики

В процессе облагораживания камнесамоцветного сырья могут осуществляться изменения следующих характеристик [1]:

- ☐ Изменение цвета;
- ☐ Увеличение прозрачности;
- ☐ Создание оптических эффектов: астеризма, иризации, переливчатости окраски (топаз-мистик) и др.;
- ☐ Стабилизация структуры;
- ☐ Соккрытие пороков, «залечивание» трещин;
- ☐ Повышение прочности и долговечности;

Основные методы облагораживания

Таблица 1 Основные методы облагораживания ювелирных камней с примерами [1]

Тип воздействия	Методы облагораживания	Объекты облагораживания
Химическое воздействие	☐ Окрашивание (поверхностное и объёмное); ☐ Пропитывание; ☐ Обесцвечивание; ☐ Преобразование поверхности;	Бирюза, чароит, жадеит, жемчуг, опал, бериллы (изумруды), разновидности кварцев (аметист, цитрин, дымчатый кварц);
Физическое воздействие	☐ Термообработка; ☐ Облучение; ☐ НРНТ-технология;	Корунды (рубины, сапфиры синие и сапфиры-фенси), бериллы, топазы, цирконы; Алмазы;
Физико-химическое воздействие	☐ Термодиффузия; ☐ Имплантация; ☐ Залечивание трещин стёклами; ☐ Нанесение тонких плёнок; ☐ Лазерное сверление;	Корунды (рубины, сапфиры синие и сапфиры-фенси), бериллы, топазы; Алмазы;

Обогащение полезных ископаемых

Обогащение полезных ископаемых — это совокупность процессов и методов первичной обработки минерального сырья, главная цель которой заключается в увеличении конечной цены его концентрата, получаемого в ходе обработки руд, удаления пустой породы [5].

Основные современные методы обогащения [5]:

- ☐ Гравитационные;
- ☐ Химические;
- ☐ Физические;
- ☐ Электромагнитные;
- ☐ Электростатические;

Что может быть общего у обогащения и обогащения?

□ **Цели.** У процессов обогащения схожие цели: *увеличение конечной стоимости сырья и прирост запасов месторождений;*

□ **Методы.** Некоторые методы обогащения полезных ископаемых используются и в обогащении, к примеру, химическое травление;

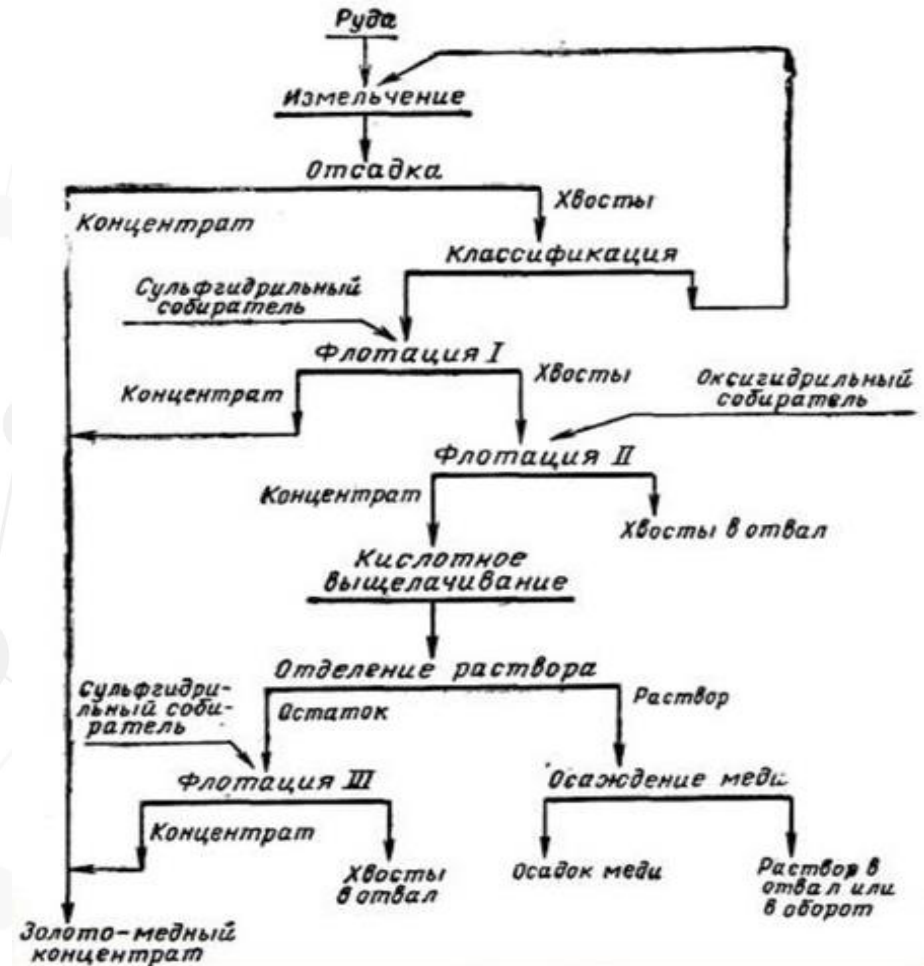


Рис. 2 Комбинированная схема переработки «смешанной» золото-медной руды по методу проф. В.Я. Мостовича [6];

Облагораживание хромсодержащего андрадитового сырья

Исходное кристаллосырьё хромсодержащего андрадита Уфалейского гипербазитового массива (рис. 3 А, Б) имеет буро-коричневую окраску и не является сортовым [2].

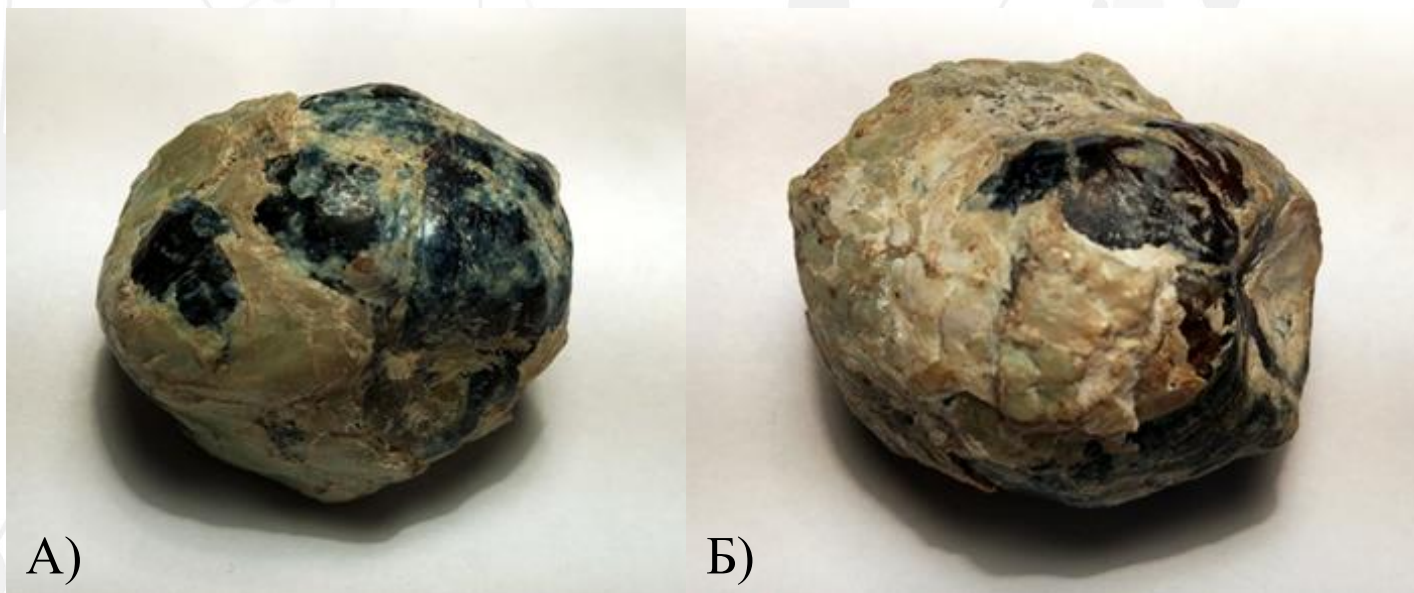


Рис. 3 (А, Б) Образцы хромсодержащего андрадита Уфалейского массива до обработки [2];

Нетравматичное извлечение андрадитового кристаллосырья

Нодулы хромсодержащего андрадита были подвергнуты процессу очистки — нетравматичному удалению серпентинитовой «рубашки» с поверхности кристаллов. Травление проходило в течение 24 часов, реактивы: смесь 1:1 HF (37%) и H₂SO₄ (70%) [2].

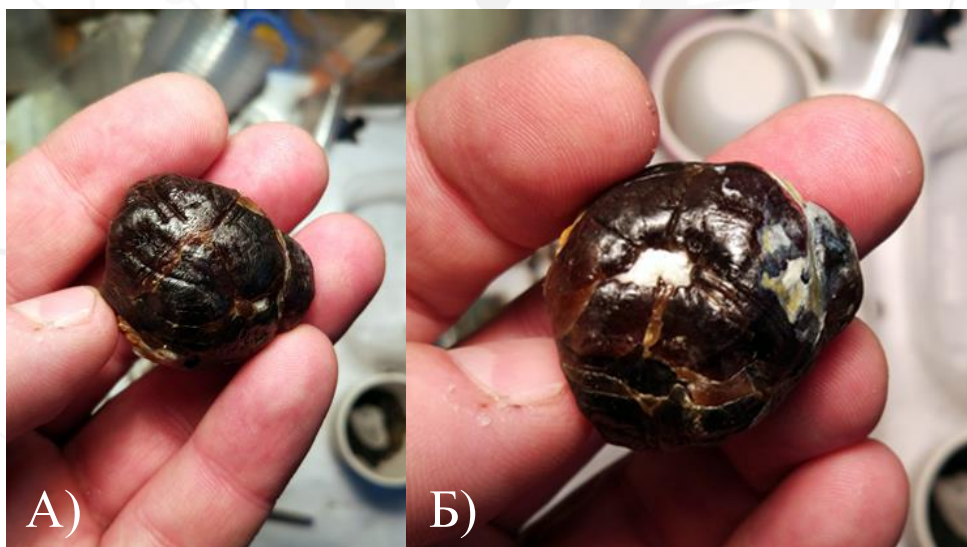


Рис. 4 (А, Б) Нодулы хромсодержащего андрадита после травления [2];

Разблокировка очищенных кристаллов андрадита

Очищенные нодулы андрадита были разблокированы по трещинам на более мелкие фрагменты для последующего облагораживания. Цвет кристаллосырья стал более насыщенно коричневым. По внешней зоне нодулы отмечаются обильные включения биссолита [2].

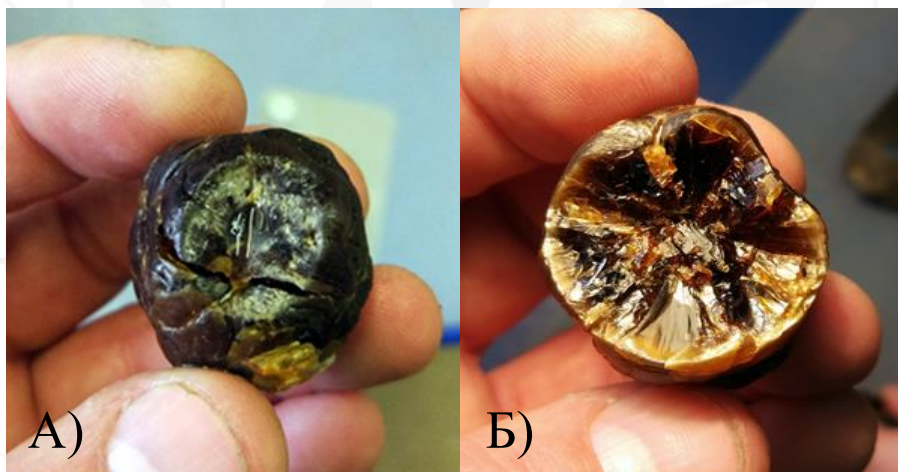


Рис. 5 (А, Б) Нодула хромсодержащего андрадита до (А) и после разблокировки (Б) [2];

Термообработка хромсодержащего андрадитового кристаллосырья

Термообработка очищенного кристаллосырья андрадита проводилась в два этапа [2]:

1 этап: Окислительная среда, градиент нагрева $6-10^{\circ}\text{C}$, температура 760°C , время выдержки – 45-60 мин;

2 этап: Восстановительная среда с использованием буфера, температура 820°C , время выдержки – 60-120 мин;



Рис. 6 Фрагмент нодулы хромсодержащего после двухстадийной термообработки [2];

Спектральный анализ кристаллосырья андрадита до и после термообработки

После серии экспериментов по термообработке образцы были подвергнуты электронно-оптическому анализу (рис. 7). Полученные результаты были помещены в CIE-пространство для получения координат цвета (рис. 8) [2].

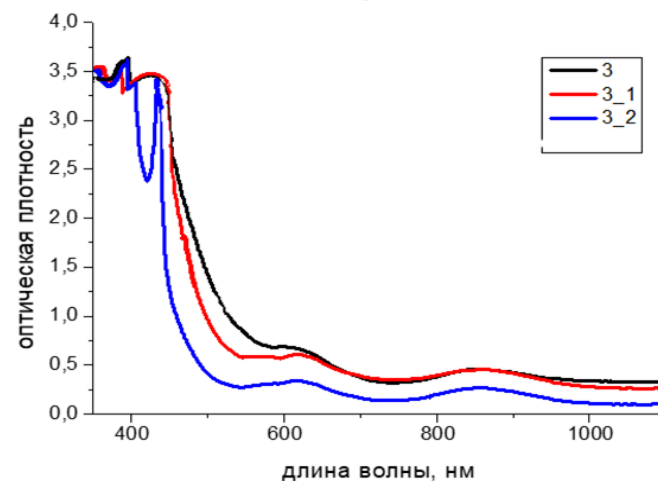


Рис. 7 Оптические спектры поглощения образца андрадита: 3 – до ТО; 3-1 – ТО в окислительной среде; 3-2 – ТО в восстановительной среде [2];

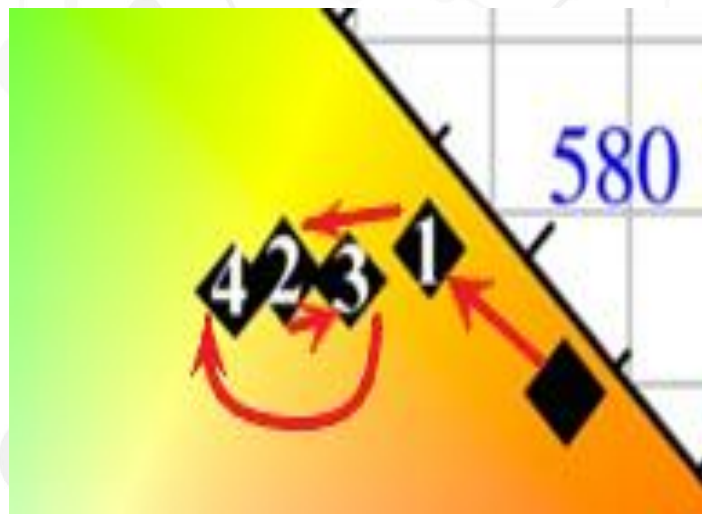


Рис. 8 Цветовые координаты образца андрадита в CIE-поле: X – исходный образец; 1 – ТО в окислительной среде; 2 – ТО в восстановительной среде; 3 – вторичная ТО в окислительной среде; 4 – вторичная ТО в восстановительной среде [2];

Итоги работы по облагораживанию андрадита

Внедрение технологии облагораживания позволили [2]:

- ❑ Увеличить выход высокосортного сырья (рис. 9 А, Б);
- ❑ Увеличить прибыль и прочие экономические показатели горнодобывающего предприятия (рис. 10);



Рис. 9 (А, Б) А – преформа термообработанного андрадита (демантоида); Б – огранённый демантоид в кольце (вес камня 4,85 кт.) [2];

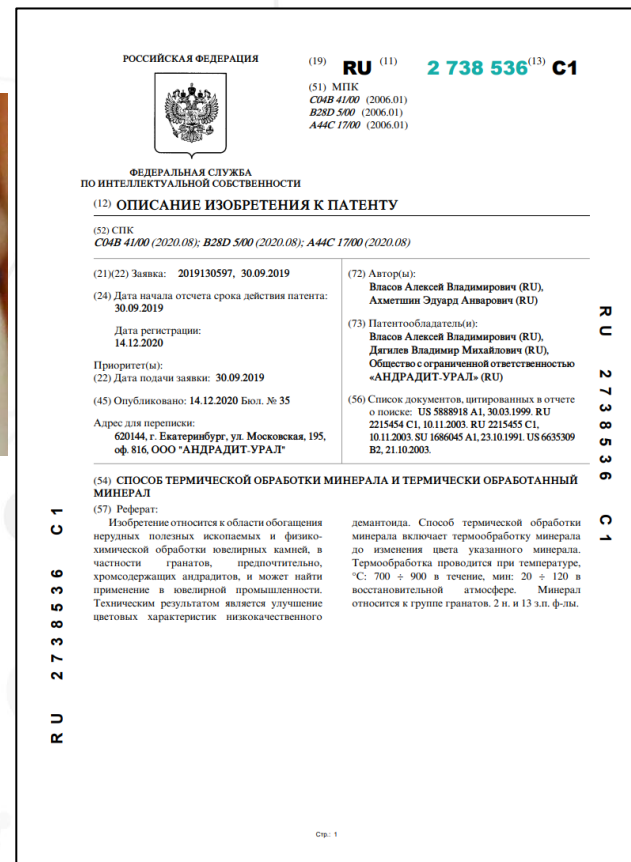


Рис. 10 Патент на изобретение технологии по облагораживанию хромсодержащего андрадитового кристаллосырья [7];

Увеличение стоимости андрадитового кристаллосырья за счёт облагораживания

Таблица 2 Прайс-лист на огранённые выставки из демантоида за 1 кар. в долл. США [8];

ПРАЙС-ЛИСТ ДЕМАНТОИДЫ									
на ограненные вставки граната-андрадита (демантоида) в US\$ за 1 карат * Round Brilliant Cut Diamonds Shape									
№ п/п	Размер вставок, ct мм	демантоид							
		I (темно-зеленый)		II (ярко-зеленый) / (зеленый)		III (светло-зеленый)		IV (светло-зеленый) / (желто-зеленый)	
		GIA (bG)		GIA (vsIbG) / (G)		GIA (sIyG)		GIA (sIyG) / (yG)	
									
		090 - Dark Green		086 - medium Green; very slightly greyish 088 - medium dark Green; strong		077 - medium slightly yellowish Green; very slightly greyish		069 - medium yellowish Green; slightly greyish 075 - medium light slightly yellowish Green; very slightly greyish 057 - medium light greenish Yellow, very slightly greyish	
Цвет / качество		1		2		1		2	
		Excellent VVS (Eye clean 1) HTL1, (Rich horsetail)		Excellent SI1 (Slightly included 1) HTL2, (Weak horsetail)		Excellent VVS (Eye clean 1) HTL1, (Rich horsetail)		Excellent VVS (Eye clean 1) HTL1, (Rich horsetail)	
		Excellent SI1 (Slightly included 1) HTL2, (Weak horsetail)		Excellent SI1 (Slightly included 1) HTL2, (Weak horsetail)		Excellent SI1 (Slightly included 1) HTL2, (Weak horsetail)		Excellent SI1 (Slightly included 1) HTL2, (Weak horsetail)	
1	Вставки диаметром от 1,00 до 1,4 мм, массой от 0,007 до 0,019 ct	560	490	630	555	355	310	240	210
2	Вставки диаметром от 1,5 до 2,9 мм, массой от 0,02 до 0,11 ct	650	570	725	640	410	355	275	245
3	Вставки диаметром от 3,00 до 3,75 мм, массой от 0,12 до 0,24 ct	770	675	865	760	485	425	330	290
4	Вставки диаметром от 3,8 до 4,1 мм, массой от 0,25 до 0,34 ct	865	760	970	855	545	475	370	325
5	Вставки диаметром от 4,2 до 4,7 мм, массой от 0,35 до 0,49 ct	1010	885	1130	995	630	555	430	380
6	Вставки диаметром от 4,8 до 5,5 мм, массой от 0,50 до 0,80 ct	1300	1145	1460	1285	815	715	555	490
7	Вставки диаметром от 5,6 до 5,9 мм, массой от 0,81 до 0,99 ct	1480	1300	1665	1460	930	815	635	555
8	Вставки диаметром от 6,0 до 7,6 мм, массой от 1,0 до 1,99 ct	2430	2135	2730	2400	1520	1335	1035	910
9	Вставки от 2,0 до 3,0 ct	3390	2975	3810	3340	2120	1860	1445	1270
10	Вставки от 3,1 до 4,0 ct	4335	3810	4865	4275	2715	2385	1850	1625
11	Вставки от 4,1 до 5,0 ct	5280	4635	5930	5210	3310	2910	2250	1980
12	Вставки от 5,1 до 6,0 ct	6230	5470	7000	6140	3900	3425	2655	2330

Наглядное увеличение стоимости исходного андрадитового сырья в 1,5-100 раз при двухстадийной термообработке. Затраты на облагораживание – менее 10% от прибыли.

Примеры облагораживания бирюзы различных месторождений



Рис. 11 А Исходная бирюза и облагороженная Техутского месторождение, Армения [2];



Рис. 11 Б Исходная и полученная в процессе облагораживания бирюза Карагандинского месторождения, Казахстан [2];



Рис. 11 В Облагороженная бирюза: слева – казахская, справа – узбекская. Видна отличная зеркальная полировка [2];

Исследование особенностей поверхности исходной и импрегнированной бирюзы

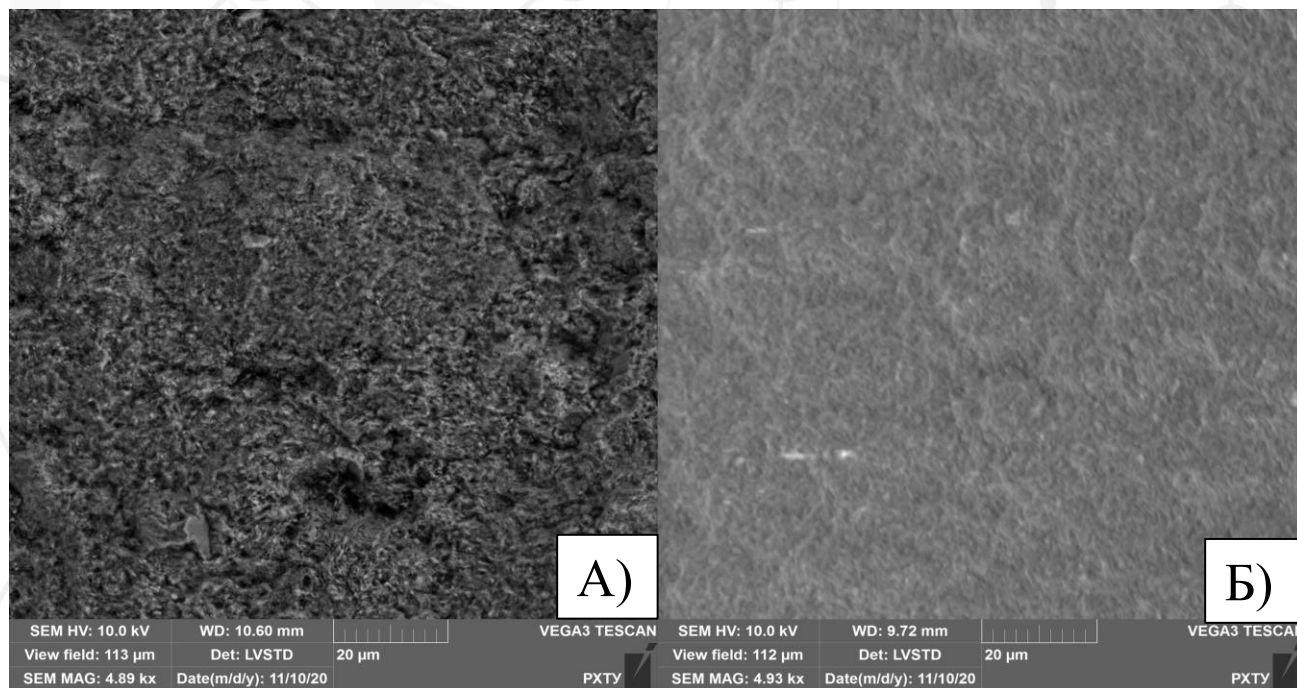


Рис. 12 (А, Б) – Увеличенные изображения поверхности сколов исходных (А) и импрегнированных эпоксидной смолой (Б) образцов техутской бирюзы, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии [3];

Исследование пористого пространства исходной и импрегнированной бирюзы

Изменение газо-адсорбционных свойств бирюзы на рис. 13 Б говорит об изменении её проницаемости, заполнении пор.

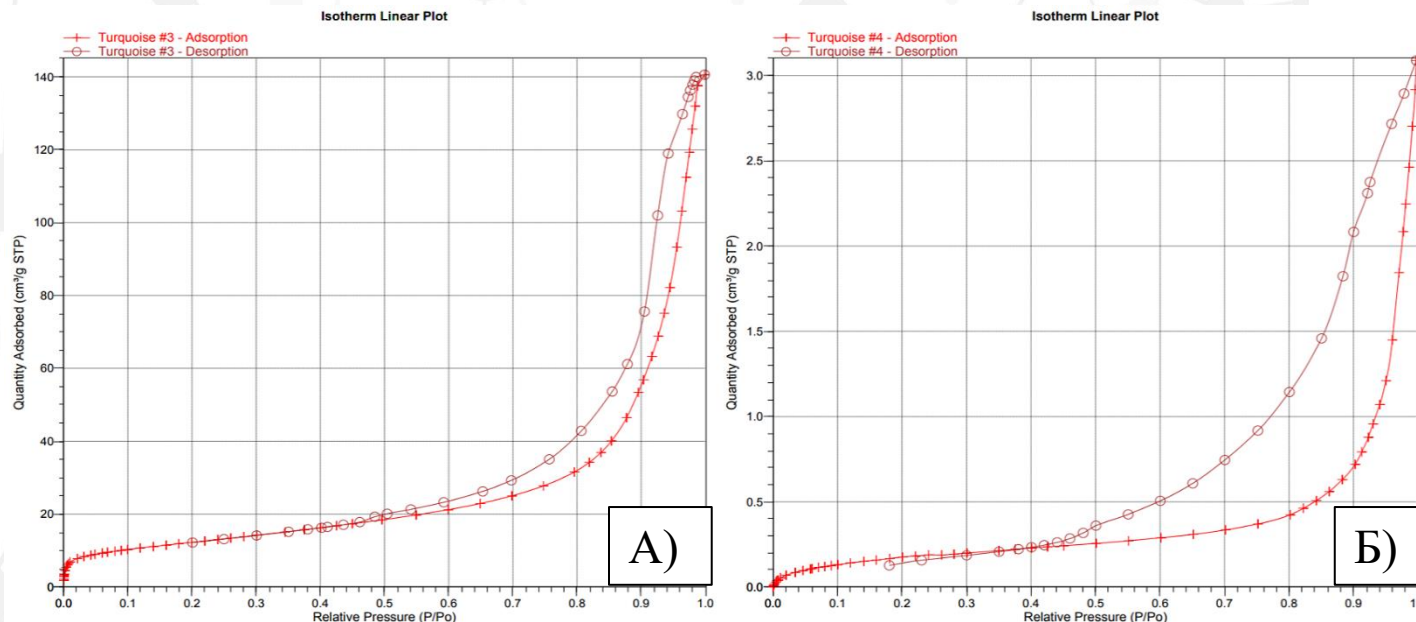


Рис. 13 (А, Б) – Графики изотермы адсорбции исходной некондиционной бирюзы (А) и бирюзы, импрегнированной метакрилатом (Б) [3];

Облагораживание бледноокрашенных ювелирных корундов

- ❑ Исходное кристаллосырьё ювелирного корунда Мадагаскара в массе своей бледноокрашено и не является сортовым (рис. 14 А) [4];
- ❑ Для эксперимента было отобрано 10 бледноокрашенных мадагаскарских ювелирных корундов, термообработка которых не принесла положительного результата. Из выбранных кристаллов в дальнейшем были изготовлены полированные пластинки (рис. 14 Б) [4];
- ❑ Облучение проходило суммарно 18 часов на рентгеновской установке с энергией излучения 20 кэВ. Величина поглощённой дозы образцами составила 194,4 кГр. После облучения ювелирные корунды приобрели выраженный жёлтый оттенок (рис. 14 В) [4];



Рис. 14 (А, Б, В) А – исходный кристалл бледноокрашенного ювелирного корунда; Б – после обработки; В – после облучения [4];

Спектрофотометрический анализ ювелирных корундов

□ Увеличение оптической плотности образцов из-за образования точечных радиационных дефектов [4];

□ Слабовыраженные пики, выделенные стрелками, свидетельствуют о том, что приобретенный цвет образцов вероятно зависит от хромофорных центров окраски $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}]$ и дырочного центра $[\text{O}^-]$ [4];

□ Спустя 1,5 месяца после эксперимента в ходе повторного спектрального анализа было обнаружено незначительное снижение цветовых характеристик у облучённых сапфиров (выделено стрелкой) [4];

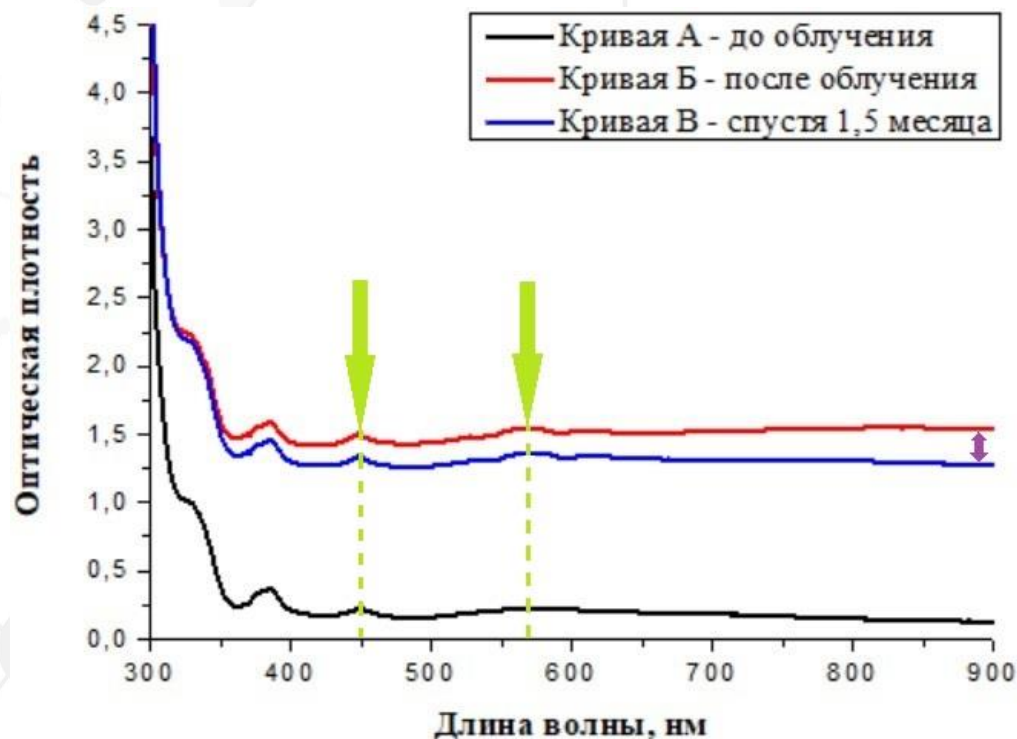


Рис. 15 Спектрофотометрические анализы сапфировых шлифов: кривая А — до облучения; кривая Б — после облучения; кривая В — спустя 1,5 месяца [4];

Результаты облучения ювелирных корундов

Таблица 3 Описание изменения цвета образцов после облучения с применением системы GIA [4];

Цвет, тон и насыщенность образца до облучения	Цвет, тон и насыщенность образца после облучения
Сине-зелёный (BG 3/1)	Желтовато-зелёный (styG 5/4)
Синий (B 3/1)	Сильно зеленовато-синий/ Жёлто-зелёный (vstgB 4/2; YG 4/2)
Синий (B 3/2)	Зеленовато-жёлтый (gY 4/2)
Синий (B 3/2)	Сильно синевато-зелёный (vstbG 4/3)
Синий (B 3/3)	Зеленовато-синий (gB 4/4)
Синий (B 2/1)	Жёлто-зелёный (YG 3/2)
Синий (B 3/2)	Желтовато-зелёный (styG 4/2)
Зеленовато-синий (gB 3/2)	Сильно зеленовато-синий (vstbG 5/4)

Общие черты методов обогащения и обогащения

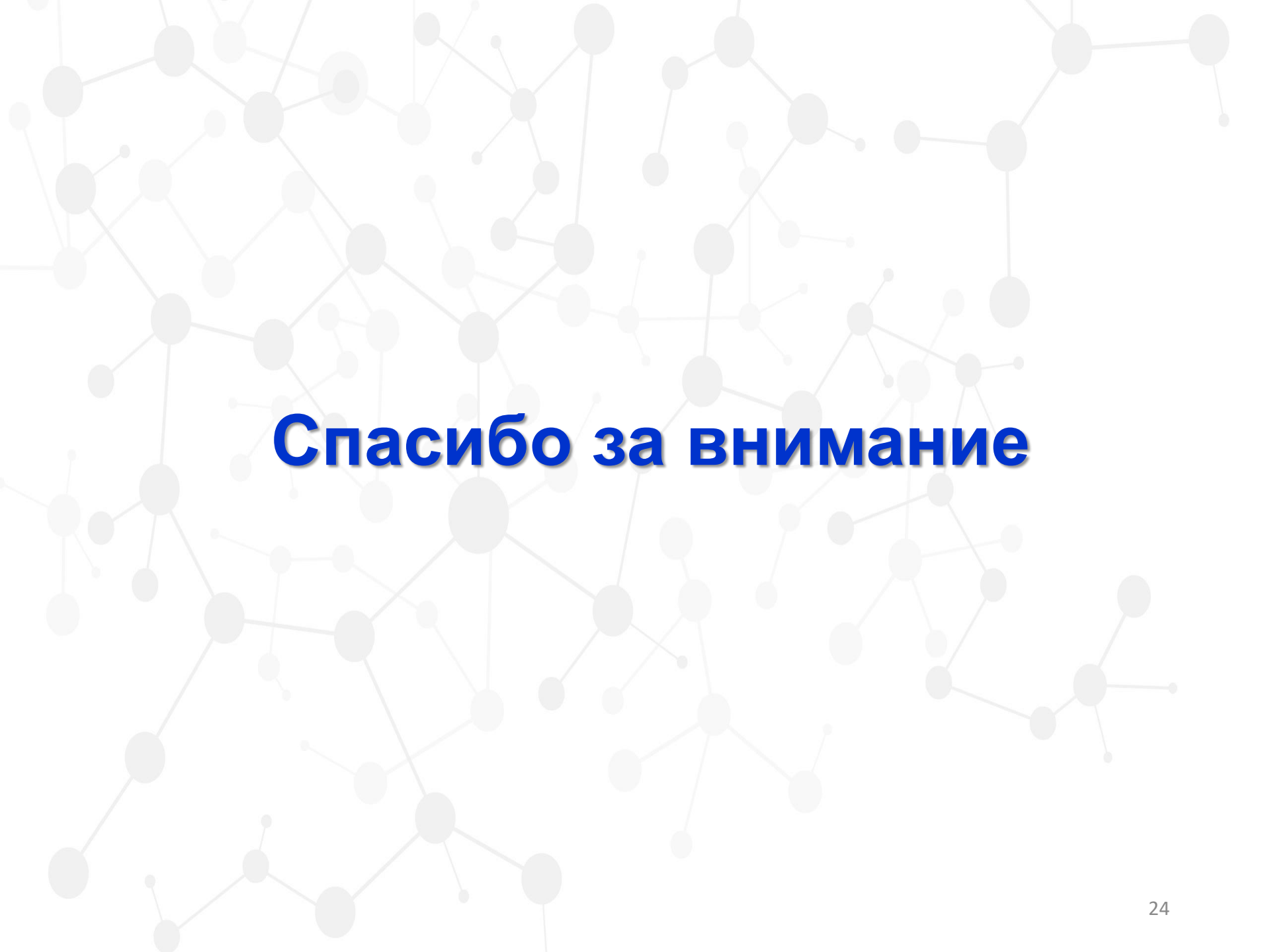
- ❑ Селективность;
- ❑ Улучшение качественных характеристик минерального сырья;
- ❑ Увеличение цены конечного продукта – концентрата или кристаллосырья;
- ❑ Экономическая выгодность методов обогащения и обогащения – невысокие затраты на осуществление по сравнению с получаемой прибылью от их применения;
- ❑ Методы обогащения/обогащения могут позволить прирастить запасы месторождений ювелирного кристаллосырья за счёт вовлечения в экономическую деятельность добытого несортového материала, повышая его сортность, улучшить их горно-геологические и экономические параметры эксплуатации;

Заключение

- ❑ Облагораживание – это различные методы улучшения характеристик ювелирных камней и материалов, как правило в сырье, направленные на получение экономической выгоды.
- ❑ Разрабатываемые технологии облагораживания/обогащения ювелирных камней позволяют вовлекать в производство несортное сырьё, тем самым существенно увеличивая запасы и рентабельности эксплуатации месторождений.
- ❑ Комплексный подход к эксплуатации месторождений и вовлечение в производство некондиционного самоцветного сырья заметно улучшает горно-геологические условия.
- ❑ По своим совокупным параметрам облагораживание можно считать специфической формой обогащения камнесамоцветного сырья, так оно направлено на повышение цены извлекаемого кристаллосырья и прирост его запасов на месторождении.

Информационные источники

1. Ахметшин Э.А., Чередниченко А.Г., Сахаров Д.А. Технология облагораживания ювелирных камней и материалов – Москва, 2020 – 99 с.
2. Ахметшин Э.А. облагораживание драгоценных камней. Теория и практика // Доклад в рамках фестиваля «Серебряный Бабр». – Иркутск, 2021.
3. Ахметшин Э.А., Рогачевская А.В. Модификация некондиционной бирюзы методом импрегнирования на примере сырья Техутского месторождения [Текст] / Э.А. Ахметшин, А.В. Рогачевская // Сборник XIX Всероссийской конференции-конкурса студентов и аспирантов Актуальные проблемы недропользования. – Санкт-Петербург: СПбГУПТД, 2021. – Том 2. – с. 208 –213.
4. Ахметшин Э.А., Климкин И.А. Радиационное воздействие как метод модифицирования бледноокрашенных ювелирных корундов // Успехи в химии и химической технологии. Том 37. – 2023. – с. 78-80.
5. Обогащение полезных ископаемых (статья) // Горная энциклопедия. Тома 1—5, М.: Советская энциклопедия, 1984—1991.
6. Залесов М.В., Григорьева В.А., Трубилов В.С., Бодуэн А.Я. Разработка технических решений для повышения эффективности переработки высокомедистой золотосодержащей руды // Горная Промышленность. №5. – 2021. – с. 51-56.
7. Патент «Способ термической обработки минерала и термически обработанный минерал»: [Электронный ресурс]. URL: https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0002738536_20201214_C1_RU/
8. Прайс-лист на сырьё демантоида: [Электронный ресурс]. URL: <https://noon1868.ru/>



Спасибо за внимание