

Д.г.-м.н.

Б. А. Остащенко¹,
institute@geo.komisc.ru

Д.ф.-м.н.

В. Е. Рочев²,

К.г.-м.н.

В. П. Лютов¹,
lutoev@geo.komisc.ru

ИЗМЕНЕНИЕ ОКРАСКИ МИНЕРАЛОВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ПУЧКОМ ПРОТОНОВ

¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, ²ИФВЭ)

Известно, что в стоимостной характеристике ювелирных камней цвет составляет 50—70 %. Природная окраска сырья, используемого в ювелирном производстве, на 90—95 % подвергается тому или иному способу облагораживания. В настоящее время широко применяются три метода облагораживания: термический, химический и радиоактивный. Под воздействием облучения отдельные минералы изменяют цвет. Однако использование естественных источников излучений, имеющих слабую интенсивность, очень длительно, и время экспозиции иногда измеряется месяцами. Кроме того, естественные источники имеют фиксированный неуправляемый спектр, что значительно затрудняет изучение механизма образования центров окраски.

Использование современных ускорителей позволяет выйти на новый уровень решения данной проблемы. Появляется возможность сократить время экспозиции на несколько порядков, контролировать модификацию оптических свойств минералов непосредственно в процессе облучения. В мировой практике аналогичных экспериментов по изменению окраски минералов с применением импульсивных протонных пучков с диапазоном энергий 37—100 МэВ до сих пор не было.

Нами проведены исследования по выяснению возможности облагораживания природной окраски изумрудов из разных месторождений Урала (Малышевского, Черемшанского, месторождения им. Н. К. Крупской), Бразилии, андрадитов Адуйского проявления, хризоберилла, корунда, топаза, пектолита, благородного серпентина.

В результате экспериментов по направленному изменению окраски минералов установлено, что в результате облучения высокоэнергетическим пучком протонов у изумрудов проявляется четкая тенденция к усилению зеленой окраски. Начало этого процесса фиксиру-

ется уже при облучении 100 импульсами (импульс тока 15—30 мА, длительность воздействия 40—50 мксек). При этом отмечается, что чем лучше качество природной окраски, тем лучше конечный результат. На рис. 1, а показано, как изменяется окраска изумруда с Малышевского месторождения от белого слабо-зеленоватого до болотно-зеленого. Светло-зеленые (рис. 1, б), зеленые (рис. 1, в) и болотно-зеленые (рис. 1, г) изумруды с месторождения им. Н. К. Крупской приобретают насыщенный зеленый цвет. Изумруды, имеющие первоначально голубоватый оттенок, после облучения протонами становятся зелеными (рис. 2, а, б)

Отличительной особенностью большинства образцов (Малышевское, Черемшанское месторождения и месторождения им. Н. К. Крупской) являлась их бледная окраска. Поэтому общая масса образцов разбраковывалась по принципу однородности окраски на отдельные порции по три-четыре образца. Один из них оставался для контроля, а остальные подвергались облучению высокоэнергетическим пучком протонов. Используемые энергии пуч-

ка 37, 73 и 100 МэВ, количество импульсов колебалось от 100 до 800.

Для оценки результатов изменения цвета изумрудов была составлена таблица его качественного изменения. Следует заметить, что в результате облучения невозможно из категории Ia получить образец категории Ig. Для исследованных изумрудов наиболее оптимален переход Ib → Iv либо Iv → Ig. Хотя при облучении экономическая эффективность очень высока и для группы I а и II б. Для ориентировочной оценки эффективности направленного изменения окраски изумрудов мы по данным Роскомдрагмета на 1997 г. составили таблицу цен на изумруды различного качества. Согласно прейскуранту отпускных цен Роскомдрагмета природные изумруды совершенной огранки делятся на пять групп по цвету и на три группы по чистоте. Зависимость цены (в \$) на ограненную продукцию первой группы чистоты от цвета приведена в табл. 2 для образцов массой 1, 2 и 4 карата.

Следует заметить, что цены мирового рынка сейчас значительно выше, чем приведенные в табл. 2, и достига-

Таблица 1

Результаты качественного изменения окраски изумруда

	Качество материала		Эффект облучения – III
	исходного – I	облученного – II	
а	Очень плохое	Плохое	Отсутствует
б	Плохое	Неплохое	Слабый коммерческий
в	Неплохое	Хорошее	Хороший
г	Хорошее	Очень хорошее	Отличный

Таблица 2

Зависимость стоимости изумруда от цвета, \$

Цвет	Цена образца		
	1 карат	2 карата	4 карата
Темно-зеленый	850	3340	11340
Нормально-зеленый	570	1770	6000
Среднезеленый	260	790	2640
Светло-зеленый	90	250	720
Светлый с зеленоватым оттенком	45	90	180

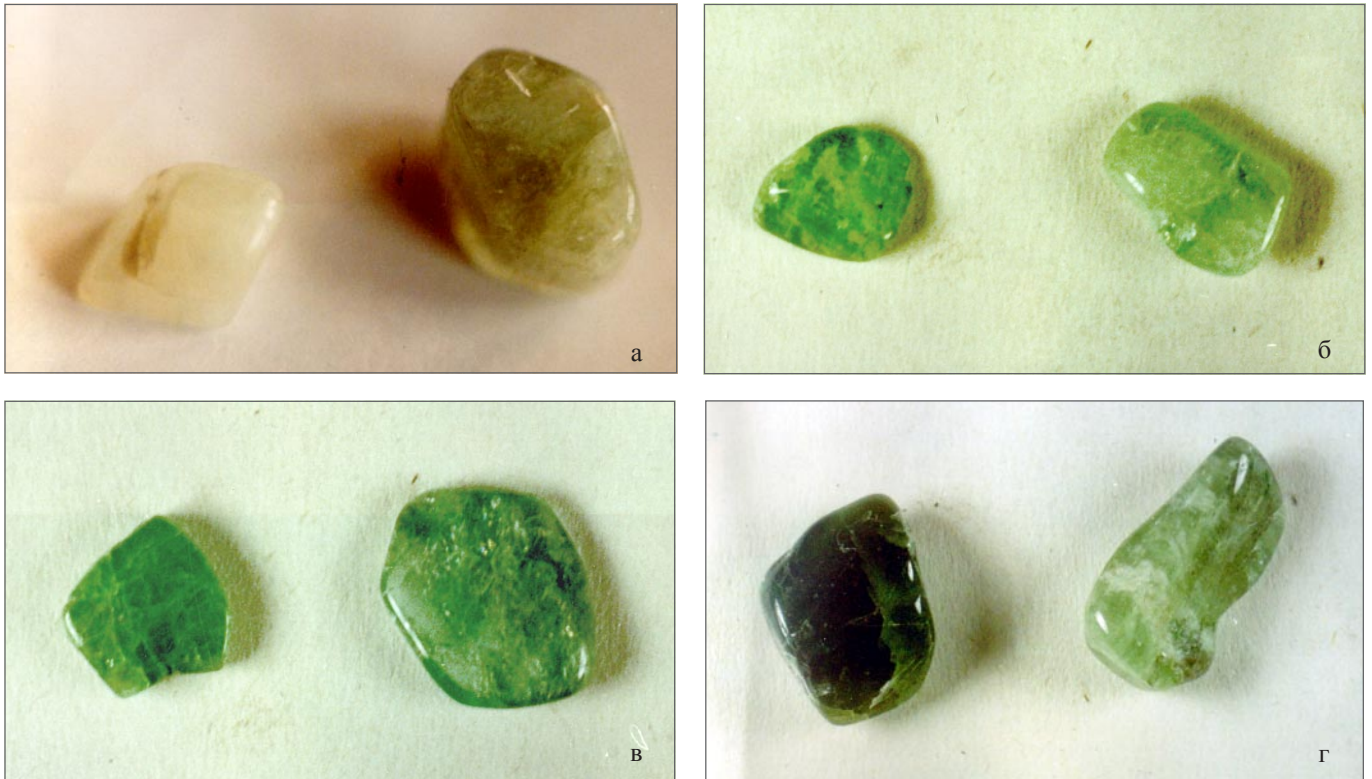


Рис. 1. Изменение под воздействием пучка протонов окраски уральских изумрудов: а — с Малышевского месторождения (37 МэВ, 400 импульсов); б—г — с месторождения им. Н.К. Крупской (б — 73 МэВ, 100 имп., в — 73 МэВ, 400 имп.; г — 73 МэВ, 800 имп.); а — справа облученный образец, слева — контрольный; б, в, г — справа контрольный образец, слева — облученный

ют 5000\$ за карат продукции высшего качества.

На имеющихся в нашем распоряжении образцах уральских изумрудов экспериментально установлено, что благодаря этому методу возможен переход от светло-зеленого цвета к среднезеленому и нормально-зеленому, а также переход от светлого с зеленоватым оттенком к светло-зеленому.

Эксперименты по изменению окраски бразильских ограненных изумрудов показали, что можно из нормально-зеленого цвета получать темно-зеленый (рис. 3, а, б).

Вариации окрасок изумруда, от голубого у аквамарина до травяно-зеле-

ной у изумруда, связаны с изоморфными примесями в структуре минерала ионов железа и хрома.

В спектрах оптического поглощения минералов присутствуют полосы электронных переходов трехвалентного хрома, наложенные на интенсивную полосу переноса заряда между лигандом и трехвалентным ионом железа. В инфракрасном диапазоне спектра присутствуют также сильная полоса двухвалентного железа и сопутствующая полоса переноса заряда в системе двух — трехвалентное железо. Мы полагаем, что облучение высокоэнергетическим протонным пучком способно привести к валентным

переходам ионов железа и соответствующей перекачке интенсивности оптического поглощения между инфракрасной и ультрафиолетовой границами видимого диапазона.

Исследование оптического поглощения исходного и облученного изумрудов показало, что интенсивность полос трехвалентного хрома в спектрах поглощения остается неизменной. Люминесцентное излучение минерала также указывает на отсутствие концентрированных изменений ионов трехвалентного хрома в матрице минерала. Последние обуславливают появления узких R-линий в спектрах фотолюминесценции, по интенсивно-

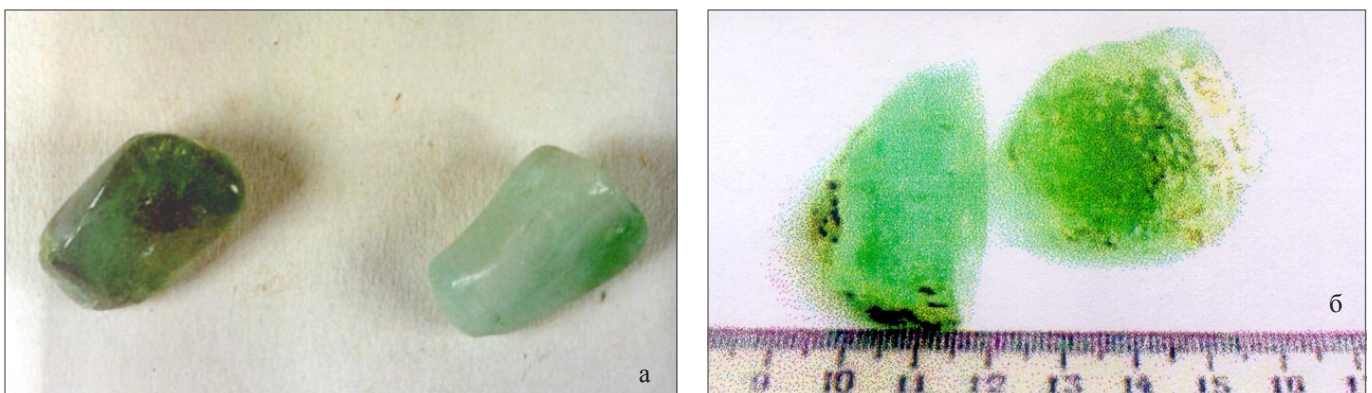


Рис. 2. Исчезновение голубоватого оттенка в изумрудах: а — с месторождения Черемшанского (73 МэВ, 300 имп.), б — с Малышевского (100 МэВ, 200 имп.). Контрольный образец слева

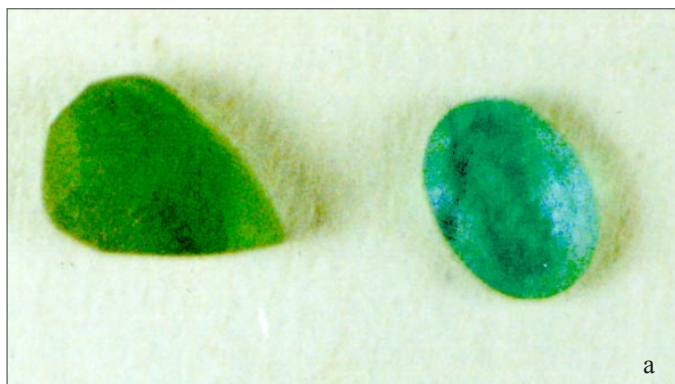


Рис. 3. Изменение окраски бразильских ограненных изумрудов: а — исчезновение голубого оттенка и усиление зеленой окраски (73 МэВ, 400 имп.), б — усиление зеленой окраски (контрольный образец справа, в середине облученный, слева — дважды облученный)



Рис. 4. Изменение окраски минералов: а — осветление и повышение степени прозрачности ограненного сапфира (контрольный образец справа), б — изменение окраски прозрачного кварца (в середине — раухтопаз, слева — цитрин).

сти которых можно косвенно судить об уровне концентрации данного иона в минерале. Визуально же окраска изумруда после облучения просветляется и становится более насыщенной, более зеленой, что может быть вызвано валентными переходами изоморфных ионов железа. Возможно, это связано с радиационно-стимулированным переходом ионов из двух- в трехвалентное состояние и понижением интенсивности инфракрасных полос поглощения. Изученные нами образцы не позволяют провести верификацию данного предположения, так как пластинки из исходного и облученного изумруда были вырезаны с различной ориентировкой плоскости по отношению к оптической оси кристалла. Полосы железа в спектрах поглощения сильно поляризованы, поэтому, хотя в этих спектрах четко проявляется возрастание интенсивности полос поглощения железа, вывод об изменениях может быть не вполне корректен.

При экспериментальных исследованиях по изменению окраски неограненного сапфира каких-либо заметных изменений установить не удалось в силу того, что образцы были представлены обломками кристаллов с шероховатой замутненной поверхностью. В то

же время облучение пучком протонов ограненных темно-фиолетовых сапфиров приводило к тому, что образцы становились более светлыми и прозрачными (рис. 4, а). Решение задачи по направленному изменению окраски сапфиров может иметь большой экономический эффект, так как стоимость ограненного сапфира массой 1 карат при переходе от темно-синего цвета к синему увеличивается до 250\$, к насыщенному — до 1500\$. Цена образца сапфира массой 2 карата с аналогичным изменением цвета составляет соответственно 1000 и 9500\$.

Рубины с Полярного Урала были представлены образцами очень низкого качества — интенсивной темно-бурой окраски и практически непрозрачные. В результате облучения удалось незначительно повысить степень прозрачности пластинок рубина.

Облучая крупный образец берилла светло-зеленого цвета с голубоватым оттенком мы добились усиления зеленой окраски с одновременным исчезновением голубого оттенка, то есть эффект оказался таким же, как и при облучении изумрудов. Аналогичная картина наблюдается и при облучении ювелирного апатита: минерал изменяет цвет от бледного голубовато-зеленого до интенсивно-зеленого.

Бесцветный кварц в разных режимах обработки приобретает либо золотистый цвет (цитрина), либо дымчатый светло-коричневый различных оттенков (раухтопаз). Интенсивное окрашивание происходит за время экспозиции порядка нескольких минут.

Бесцветные образцы пектолита становятся фиолетовыми, бледно-зеленый пренит — темно-коричневым.

Наблюдение за облученными образцами минералов в течение трех лет показали, что интенсивность приобретенного цвета устойчива.

Таким образом, предварительные результаты экспериментов по изменению окраски образцов показали, что имеется довольно широкий спектр как ювелирных, так и ювелирно-поделочных минералов, у которых под воздействием пучка протонов энергией 37—100 МэВ образуется высокая плотность стабильных атомных дефектов кристаллической структуры, ответственных за формирование новых спектроскопически-активных центров.

Управляемое воздействие пучком высокоэнергетических протонов в дальнейшем, по всей вероятности, позволит создавать в минералах заданную плотность центров окраски и тем самым получать минералы с нужной интенсивностью окраски.