

УДК 549.091.7

МЕТОДЫ ИЗМЕНЕНИЯ ДЕКОРАТИВНО-ХУДОЖЕСТВЕННЫХ СВОЙСТВ БЕРИЛЛОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШЕРЛОВА ГОРА

И.А. Антонцева¹, Л.А. Иванова², В.Я. Медведев³

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

^{2,3}Институт земной коры СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128.

Для изменения декоративно-художественных свойств трещиноватых бериллов месторождения Шерлова гора проведены эксперименты по заполнению трещин в минерале различными методами. Пропитка кедровым маслом трещиноватых бериллов при нагреве и поэтапное заполнение трещин этим веществом в вакууме показало, что нагревание является более эффективным методом, так как не наносит механических повреждений в виде увеличения числа микротрещин в образцах. Залечивание трещин – один из современных методов облагораживания, подразумевающий заполнение трещин и пустот в минерале аналогичным или близким по составу к минеральной матрице веществом. Изобарно-изотермическая выдержка образцов в контролируемой атмосфере различного состава при температуре 450–500°C, давлении 1000 атм. позволяет исследовать системы, в которых возможно образование необходимых для залечивания минеральных веществ. В результате проведенных экспериментов в слабощелочных условиях установлена кристаллизация бериллийсодержащих фаз – чкаловита ($\text{Na}_2\text{BeSi}_2\text{O}_6$), эпидидимита ($\text{NaBe}(\text{Si}_3\text{O}_7)(\text{OH})$) и новообразованного берилла, что позволяет на базе полученных результатов разработать методику по улучшению декоративно-художественных свойств бериллов путем залечивания трещин. Помимо этого установлено, что все исследуемые бериллы после экспериментов изменили окраску с желтовато-зеленоватых до почти бесцветных и голубых оттенков, что является характерной особенностью бериллов, прошедших изобарно-изотермическую обработку.

Ключевые слова: берилл; месторождение Шерлова гора; облагораживание; залечивание трещин.

METHODS OF CHANGING DECORATIVE AND ARTISTIC PROPERTIES OF SHERLOVA GORA BERYL DEPOSIT

I.A. Antontseva, L.A. Ivanova, V.Ya. Medvedev

Irkutsk National Research Technical University, 83 Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russia.

Institute of the Earth Crust SB RAS, 128 Lermontov St., Irkutsk, 664033, Russia.

The experiments on filling the cracks in minerals are carried out using various methods in order to change decorative and artistic properties of fissured beryls from the Sherlova gora deposit. Fissured beryl impregnation with cedar oil under the heating and stage-by-stage filling of cracks with this substance in vacuum has showed that heating is the most effective method since it doesn't cause mechanical damages in the form of increasing the number of microcracks in samples. Crack treating is one of the modern improvement methods that involves filling of cracks and cavities in the mineral with the substance similar or structurally alike with the mineral matrix. The isobaric and isothermal endurance of samples in the controlled atmosphere of various structure under the temperature of 450–500°C, pressure of 1000 atm allows to study the systems in which the formation of mineral substances necessary for mineral treatment is possible. The performed experiments in alkalescent conditions allowed to determine the crystallization of beryl containing phases – chkalovite ($\text{Na}_2\text{BeSi}_2\text{O}_6$), epididymite ($\text{NaBe}(\text{Si}_3\text{O}_7)(\text{OH})$) and neogenic beryl. This enabled to develop a method of beryl decorative and artistic property improvement by crack treatment on the basis of the received results. In addition it was determined that after the experiments all

¹Антонцева Ирина Анатольевна, студентка кафедры геммологии Института недропользования, тел.: (3952) 511239, e-mail: irina9319@mail.ru

Antontseva Irina, Student of the Gemmology Department of the Institute of Subsoil Use, tel.: (3952) 511239, e-mail: irina9319@mail.ru

²Иванова Лариса Александровна, старший научный сотрудник лаборатории петрологии, геохимии и рудогенеза, тел.: (3952) 427191, e-mail: liva@crust.irk.ru

Ivanova Larisa, Senior Researcher of the Laboratory of Petrology, Geochemistry and Ore Genesis, tel.: (3952) 427191, e-mail: liva@crust.irk.ru

³Медведев Владимир Яковлевич, старший научный сотрудник лаборатории петрологии, геохимии и рудогенеза, тел.: (3952) 427191, e-mail: med@crust.irk.ru

Medvedev Vladimir, Senior Researcher of the Laboratory of Petrology, Geochemistry and Ore Genesis, tel.: (3952) 427191, e-mail: med@crust.irk.ru

studied beryls have changed the color from yellow-green to almost colourless and blue shades which is typical for the beryls subjected to isobaric and isothermal treatment.

Keywords: beryl; Sherlova gora deposit; improvement; crack treatment.

Берилл – минерал гексагональной сингонии из подкласса кольцевых силикатов с формулой



где R – Cs, Rb, Li, Na. Благодаря своему разнообразию окрасок от бесцветной разновидности до желтых, голубых, насыщенно зеленых, ярко синих, розовых и даже красных, достаточно высокой твердости и яркому блеску он представляет собой весьма ценный ювелирный материал. Прекрасно подходит для кабошонов, иногда даже для фацетной огранки, если образцы не очень трещиноваты. За счет своей удивительно красивой и изящной формы кристаллов берилл может служить отличным коллекционным минералом. Зависимость окраски наиболее распространенных минеральных разновидностей – зеленого берилла, гелиодора и аквамарина – обусловлена хромофорными ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} [10]. Такое разнообразие оттенков определено сложностью кристаллической структуры данного минерала.

К сожалению, образцов отличного качества с каждым годом становится все меньше, и проблема облагораживания самоцветов становится год от года все острее. Облагораживание направлено на улучшение декоративно-художественных свойств минералов. Для бериллов применяют такие методы, как термообработка, ионизирующее облучение, ионная имплантация и заполнение трещин различными веществами [2]. В ряде случаев термообработка бериллов за счет восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} дает изменение зеленовато-желтой окраски на аквамариную. Чем выше интенсивность цвета исходных образцов, тем более глубокие оттенки голубого получатся в итоге [1]. Для закрепления окраски может быть применено ионизирующее облучение. При этом многие минералы изменяют окраску, образуя электронно-дырочные центры различных типов

и валентные изменения ионов переходных металлов.

При обработке заряженными частицами с различной дозой облучения бесцветные бериллы некоторых регионов изменяют цвет до светло-голубого, сине-зеленого, и желтовато-оранжеватого. При воздействии пучка протонов уральские и бразильские изумруды приобретают более насыщенный зеленый цвет [9]. Высокодозная ионная имплантация предполагает захват структурой берилла имплантируемых элементов группы железа, которые после термического отжига при определенных режимах входят в октаэдрические и тетраэдрические позиции структуры, замещая ионы алюминия и бериллия, в результате чего бесцветный берилл приобретает золотистый оттенок [7]. Высокодозная имплантация ионов ванадия в кристаллическую структуру бесцветного природного берилла с последующей термической обработкой [6] приводит к приобретению кристаллом изумрудоподобной окраски.

Для берилла и в особенности для его хромсодержащей разновидности – изумруда – популярна с древних времен пропитка трещин различными маслами. Для этой цели оптимальным является кедровое масло благодаря близости их показателей преломления [14]. В настоящее время также практикуется пропитка такими материалами, как первичные масла, другие масла, воски (синтетические и натуральные), эпоксидные преполимеры, другие полимеры и затвердевшие полимеры (искусственные вещества) [12]. К сожалению, результаты такой обработки кратковременны и требуют регулярного повторения. В одной из богатейших стран по добыче ювелирных камней – Таиланде – с 1980-х г. стали отмечаться камни с трещинами, заполненными свинецсодержащим стеклом, обладающим высоким показателем преломления [13]. Подобная обработка

может быть применена к некоторым трещиноватым минералам, что улучшает их оптические и физические свойства, придает камню отличный вид и повышает его стоимость на рынке.

Исходными образцами наших экспериментальных исследований по улучшению декоративно-художественных свойств трещиноватых образцов являлись бериллы месторождения Шерлова гора.

Шерловогорское месторождение расположено в Борзинском районе Забайкальского края. Открыто в 1723 г. И. Гурковым, с тех пор периодически производится старательская добыча аквамарина и топаза. Является единственным промышленным комплексом с относительно протяженными четковидными жилами и специфическими миароловыми гранитами, основные продуктивные минеральные комплексы в которых аналогичны классическим бериллосодержащим мусковито-топазово-кварцевым грейzenам. Грейзеновые образования приурочены к различным системам трещин; наиболее интересные и крупные рудные тела связаны с двумя системами трещин и имеют северо-западное простирание с северо-восточным падением и широтное простирание с северным падением.

Для кристаллов бериллов месторождения Шерлова гора характерна ограниченность фрагментов кристаллов сколами по отдельности по (0001) и размерами от 1 до 45 мм по оси a и от 3 до 120 мм по оси c . Цельные кристаллы достигали 30 см в длину при толщине в 3–5 см. В поперечном сечении характерны круговые и овальные формы, а также отсутствие четко выраженных гладких и плоских граней призмы, причиной которых является ограниченность комбинаций нескольких призм. Не более 10% фрагментов кристаллов имеет грань пинакоида, осложненную спиралевидными и ступенчатыми вициналиями роста. Менее 1% характеризуется развитием комбинации пинакоида и гранями гексагональных пирамид и дипирамид [11].

Симметричная комбинация головки кристалла встречается редко. Типичной особенностью граней призмы, обращенной кверху, является покрытие коркой бурого цвета, состоящей из тонкозернистого агрегата кварца, гидрослюда, гидроксидов Fe. Наиболее распространены кристаллы, имеющие в круговом сечении 3–6 мм при длине 10–20 мм. Это позволяет при отсутствии дефектов считать их пригодными для изготовления круглых вставок полубриллиантовой огранки на гранильных автоматах. Кристаллы в круговом и овальном сечении 6–10 мм при длине до 60 мм с бездефектными зонами 6–10 мм в длину относительно распространены. Подобные кристаллы позволяют делать огранки $6 \times 6 \times 5$ – $10 \times 10 \times 8$ мм, как стандартные, так и фантазийные. Образование кристаллов разных генераций происходит в относительно нейтральных либо слабокислотных условиях. Решающее значение для нахождения в растворе компонентов, строящих берилл, или его кристаллизации имеет режим фтора, хлора, щелочей и CO_2 . Бездефектные ювелирные разновидности берилла образуются в условиях закрытых систем в период гетерогенезации расплава и обогащения незакристаллизованного расплава флюидом с дальнейшим переходом в водный раствор по мере снижения температуры. Рост однородных кристаллов берилла может продолжаться постепенно до наступления недосыщения минералообразующей системы бериллием при условии ее герметичности. После расхода бериллия в силикатной системе в присутствии F и Al возникают постберилловые топазы. С расходом Si на фоне снижения температуры либо кристаллизуются кристаллы флюорита, либо в условиях щелочей, Cl, F, B, Fe, Al и Si формируются тонкодисперсные агрегаты, состоящие из флюорита, турмалина, слоистых силикатов, образующих флюоритосодержащие рубашки, обволакивающие аквамарин и кварц. Слабоокрашенные кристаллы менее дефектны, чем гу-

стоокрашенные. Эта особенность обусловлена тем, что слабоокрашенные кристаллы формируются на средней по времени стадии формирования жилы, когда система после внедрения раствора-расплава уже стабилизировалась.

В качестве экспериментального подтверждения действенности метода по заполнению трещин в берилле кедровым маслом была проведена пропитка в двух разных условиях: в вакууме и с нагревом образцов, погруженных в масло.

Заполнение трещин кедровым маслом в вакууме проводилось поэтапно: закрепление образцов, фиксация в сосуде над маслом, создание вакуума компрессором, погружение образцов в масло на минуту, восстановление давления (образцы в масле три минуты). Затем операции повторяются с последующим повышением давления в сосуде для лучшего проникновения масла в трещины и просушки образцов.

Пропитка трещиноватых бериллов кедровым маслом при нагреве (для уменьшения вязкости) начиналась с погружения образцов в масло двукратного нагрева до 40°C с перерывом на остывание, повторного нагрева и остывания в течение 18 ч (в масле), просушки образцов. В результате сравнения результатов промасливания был сделан вывод, что нагревание является более эффективным методом, так как не наносит механических повреждений в виде увеличения числа микротрещин в образцах и хорошо проникает в трещины.

Залечивание трещин – один из современных методов облагораживания, подразумевающий заполнение трещин и пустот в минерале аналогичным или близким по составу к минеральной матрице веществом. Начало исследований в области залечивания трещин было положено Г.Г. Леммлейном на примере кристаллов каменной соли и квасцов. Дальнейшие исследования продолжили на примере кристаллов кварца О. Смит, Б. Эванс, З.А. Котельникова и др. [4, 5].

Настоящие экспериментальные исследования осуществлялись методом изобарно-изотермической выдержки (автоклавная методика) на базе стандартного оборудования лаборатории петрологии, геохимии и рудогенеза Института земной коры СО РАН. Автоклавная методика основана на выдержке исследуемых образцов (в нашем случае бериллов месторождения Шерлова гора) в цельнометаллических сосудах с уплотнением некомпенсированной площади, изготовленных из легированных низкоуглеродистых сталей, объемом 200 см^3 при повышенных температурах и давлении в контролируемых условиях [8]. Давление в автоклавах создается разогревом рабочей смеси до заданной температуры и определяется расчетным путем. На дно автоклава помещается тигель, заполненный на $2/3$ дробленным исследуемым веществом (бериллом) фракции $0,5\text{--}0,25\text{ мм}$. Образцы закрепляются и вертикально помещаются в автоклав (рис. 1).

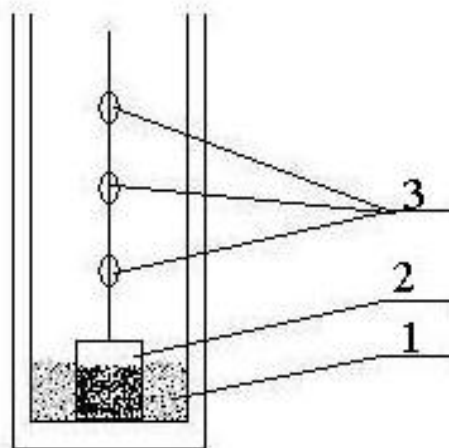


Рис. 1. Схема загрузки автоклава:

1 – флюид; 2 – тигель с бериллом фракцией $0,5\text{--}0,25\text{ мм}$; 3 – образцы

Эксперименты проводились при температуре 500°C (градиент 50°C) и давлении 1000 атм . длительностью от 72 до 1728 ч. Исходные образцы представлены фрагментами кристаллов бериллов Шерловой горы с четко выраженными

гранями призмы, уплощенными кристаллами, не имеющими выраженных граней, и комбинированным видом с большим количеством трещин как вдоль оси удлинения кристалла, так и в других направлениях. На природных гранях образцов хорошо выражена параллельная штриховка вдоль оси роста. Цвет образцов варьировался от светло-голубых оттенков до желтовато-зеленоватых. Часто наблюдалось ожелезнение в трещинах.

В восстановительных условиях рабочим составом послужила смесь $80 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$, 5 г Al, $2 \text{ см}^3 \text{ HF}$ и 4 г NaHCO_3 . Эксперимент продолжался в течение 168 ч. На образцах образовался светло-серый мелкозернистый налет. Рентгенофазовый анализ выявил образование на верхнем образце, находящемся в температурной зоне 450°C , тонкодисперсной смеси вишневиты и кристобалита. На среднем образце – образование вишневиты, бемита и кварца. Тонкодисперсная смесь новообразований нижнего образца, находящегося в высокотемпературной области автоклава в 500°C , представлена вишневитом, кристобалитом, сидеритом, давсонитом и следовыми количествами берилла.

В слабощелочных условиях основным компонентом рабочей смеси являлся $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ переменной концентрации.

В эксперименте длительностью 168 ч с составом флюида $50 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$ и $40 \text{ см}^3 \text{ Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ рентгенофазовый анализ новообразований с верхнего образца выявил наличие рентгеноаморфной фазы со следами плагиоклаза, Fe-талька, хлорита и кварца. На среднем образце равномерный, мелкозернистый налет представлен чкаловитом ($\text{Na}_2\text{BeSi}_2\text{O}_6$), кварцем, возможно, следами хлорита и альбита. На нижнем образце установлено образование чкаловита, плагиоклаза и Fe-талька в виде пористого светло-серого налета.

Следующий эксперимент являлся продолжением предыдущего с подкислением среды: $80 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $5 \text{ см}^3 \text{ HCl}$

(50%) и $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$. Продолжительность составила 72 ч. В результате эксперимента на образцах образовался бурый хлопьевидный налет, представленный магнезиоферритом с примесью талька, со следами кальцита и кварца.

Рабочей смесью наиболее длительного эксперимента являлись $80 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$, 0,3 г NaOH и $10 \text{ см}^3 \text{ Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$. Время выдержки составило 1728 ч. В температурной зоне 450°C на образце образовался белый мелкозернистый налет, представленный чкаловитом и стильбитом с ярко выраженными призматическими, таблитчатыми, иногда игольчатыми бесцветными кристаллами эпидидимита ($\text{NaBe}(\text{Si}_3\text{O}_7)(\text{OH})$) (рис. 2).

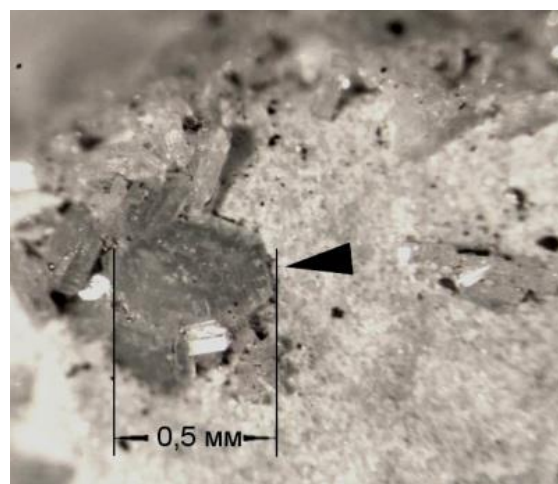


Рис. 2. Кристаллы эпидидимита

Отмечены здесь также следы новообразованного берилла. На втором и третьем образцах новообразования светло-серого оттенка представлены чкаловитом и плагиоклазом.

В результате проведенных экспериментов в слабощелочных условиях было установлено образование бериллийсодержащих фаз – чкаловита ($\text{Na}_2\text{BeSi}_2\text{O}_6$), эпидидимита ($\text{NaBe}(\text{Si}_3\text{O}_7)(\text{OH})$) и новообразованного берилла. Это позволяет на базе полученных результатов разработать методику по изменению декоративно-художественных свойств бериллов путем залечивания трещин в образцах. Помимо этого было установлено, что все образцы

после экспериментов изменили цвет с желтовато-зеленоватых оттенков до почти бесцветных и голубых, что является характерной особенностью бериллов, прошедших изобарно-изотермическую обработку [3].

Авторы глубоко признательны ведущему инженеру аналитического центра Института земной коры СО РАН Зинаиде Федоровне Ущиповской за проведение рентгенофазовых анализов.

Библиографический список

1. Афанасьева А.С. Благородные разновидности берилла Шерловой горы: природа окраски и условия образования. М.: Экономическая литература, 2008. 146 с.
2. Иванова Л.А., Медведев В.Я. Природа окраски и методы облагораживания минералов: учеб. пособие. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2013. 216 с.
3. Канева Е.В., Иванова Л.А., Медведев В.Я. Изменение берилла из месторождения Шерлова гора при различных температурных режимах // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2008. № 6 (32). С. 85–92.
4. Котельникова З.А., Котельников А.Р. Экспериментальное изучение гетерогенных флюидных равновесий в системах силикат-соль-вода // Геология рудных месторождений 2010. № 2 (52). С. 171–185.
5. Леммлейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973. 327 с.
6. Лопатин О.Н. Имплантация ионов ванадия в кристаллическую структуру природного берилла // Известия вузов. Геология и разведка. 2010. № 6. С. 12–16.
7. Лопатин О.Н. Имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного берилла // ЗВМО. 2001. № 4. С. 122–127.
8. Медведев В.Я., Иванова Л.А. Флюидный режим нефритообразования. Новосибирск: Наука, 1989. 129 с.
9. Остащенко Б.А. Изменение окраски минералов под воздействием пучка протонов. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2003. С. 52–53.
10. Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов, М.: Недра, 1984. 196 с.
11. Юргенсон Г.А. Ювелирные и поделочные камни Забайкалья. Новосибирск: Наука, 2001. 390 с.
12. Johnson M.L. Emerald treatment characterization: Addressing a jewelry trade crisis // Rio de Janeiro: Geol. Surv. Braz, 2000. P. 26–36.
13. Milisenda laudio C., Hori-kawa Yoichi, Manaca Yuji, Henn Irich. Rubies with lead glass fracture fillings (German Foundation for Gemstone Research (DSEF), Prof. Schlossmacher, Str. 1, D 55743. Idar – Oberstein // J. Gemmol. 2006. № 1–2 (30). P. 37–42.
14. Nassau K. More on the antiquity of emerald oiling // J. Gemmol. 1994. V. 24. I. 2. P. 109–110.

Статья поступила 21.05.2015 г.