© Э.А. Ахметшин, Е.В. Поздеева, 2007

УДК 622.373.2

Э.А. Ахметшин, Е.В. Поздеева

ИМПРЕГНИРОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ИЗУМРУДА

Семинар № 23

Наша страна обладает колоссальными запасами изумрудов. В РФ по состоянию на 1.08.2001 выявлено 44 изумрудоносных объекта: 6 - месторождений; 16 - проявлений с утвержденными прогнозными ресурсами, 22 – без оцененных ресурсов. Суммарные ресурсы в черновом изумрудном сырье, пересчитанные при оценке МСБ изумруда в 1999 г. (Рудаков А.И., Атабаев К.К., Попов В.Н.), составили по месторождениям 66 378,4 кг, а в целом по Уральской изумрудоносной полосе с учетом прогнозных ресурсов – 92 164,5 кг. Запасы в ограночном сырье до глубины 320 м оценены в 16 тыс. кг. К сожалению, основная часть изумрудов соответствует характеристикам 4/4 и ниже, поэтому проведение работ по повышению характеристик изумрудов посредством облагораживания позволит значительно повысить (в несколько раз) стоимость запасов изумрудов РФ.

Существует ряд причин, в силу которых наиболее подходящим методом облагораживания для изумрудов является импрегнирование. В первую очередь это наличие большого числа различных пороков и дефектов, часть из которых являются вскрытыми. Выход пороков на поверхность позволяет очистить их от различных наполнений и при определенных условиях заполнить подходящим реагентом.

Разработанная нами методика импрегнирования включила в себя несколько стадий: подготовка камня к пропитке, очистка трещин, непосредственно пропитка, полимеризация реа-гента пропитки и очистка поверхности от лишнего реагента. В первую очередь производилась очистка вскрытых трещин от органических загрязнений (составляющих полирующих паст), частиц металлов (из которых изготовлены полировальные шайбы), а также от минералов, соответствующих парагенезису уральского изумруда. Для очистки от органических загрязнений использовался ацетон - универсальный органический растворитель. Частицы металлов удалялись посредством растворения в разбавленной азотной кислоте (указанные металлы реагируют с образованием растворимых в воде солей). Для удаления минеральных заполнений наиболее эффективной оказалась обработка фтороводородной кислотой с последующим промыванием в азотной кислоте. Обе кислоты являются гидрофильными, как и поверхность изумруда, что способствует легкому проникновению в протяженные вскрытые дефекты, и позволяет полностью удалить минеральные включения. Остатки этих кислот легко удаляются простым промыванием образцов в воде.

Очистка пороков от воды производилась путем связывания ее ацетоном и дальнейшим удалением образовавшейся смеси при нагреве под вакуумом. При удалении влаги из трещин большую роль играют капиллярные явления. При контакте поверхности изумруда с водой

наблюдается явление смачивания, т.е. в трещине (своего рода капилляре) образуется вогнутый мениск, вследствие этого давление насыщенного пара воды в трещине ($P_{кр}$) ниже давления насыщенного пара над плоской поверхностью воды ($P_{пл}$). Рассчитаем отношение этих давлений для капилляра диаметром 1 мкм при температуре 20 °С, заполненного водой. Такие параметры выбраны вследствие того, что трещины размером 1 мкм наиболее заметны из-за возникающего эффекта радужных полос (интерференции в тонких пленках). Трещины размером менее 1 мкм трудно различимы в 10х лупу, а для трещин размером более 1 мкм разница давлений насыщенного пара будет менее значительной. Расчет будем проводить по уравнению Томпсона:

$L_n (P_{кр}/P_{пл}) = -2\sigma_{жг} v\cos(\theta)/N_a k T r_к$,

где $\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение воды, Н/м, θ – краевой угол смачивания, рад; N_a – число Авогадро, моль$^{-1}$; k – константа Больцмана, Дж/К; Т – температура, К; $r_к$ – радиус капилляра, м; $P_{кр}/P_{пл} = 0{,}999$.

Из расчета видно, что давления не сильно отличаются и возникающие капиллярные явления практически не повлияют на процесс испарения, однако, данное уравнение приведено для идеального капилляра, в действительности же трещина имеет ломаный характер и неидеальные стенки, что значительно осложняет процесс испарения воды в глубине трещин.

Чтобы облегчить процесс удаления воды образец выдерживался в ацетоне. Ацетон является хорошим растворителем для большинства полимеров, полностью смачивает поверхность изумруда (т.е. имеет на поверхности изумруда краевой угол смачивания $\theta<5$), что способствует легкому проникновению в трещины, неограниченно растворяется в воде, связывает воду, образуя прочные водородные связи, имеет более низкую температуру кипения. Это приводит к тому, что под вакуумом при температуре порядка 110 °С смесь интенсивно испаряется из трещин и пор.

Очистка пороков от смеси ацетон-вода производилась под вакуумом порядка 10^{-2} мм.рт.ст. непосредственно перед пропиткой для одновременного удаления и воздуха, также препятствующего наполнению реагентом. Для проведения экспериментов была сконструирована вакуумная установка. На рисунке представлено ее схематическое изображение.

Были выбраны следующие реагенты пропитки в соответствии с предъявляемыми требованиями (близкий показатель преломления, характер смачивания, условия полимеризации, свойства до и после полимеризации, стоимость):

1. Силиконовая пропитка;
2. Акриловая грунтовка;
3. Алкидный лак;
4. Кремнийорганический лак (КО-3);
5. Нитролак;
6. Цианакрилатный клей;
7. Эпоксидная смола;
8. Полиэфирная смола.

Для определения условий импрегнирования каждым реагентом была произведена оценка характера зависимости краевого угла смачивания от температуры, результаты приведены в табл. 1.

Исследования показали, что поверхность изумруда лиофильна по отношению ко всем выбранным реагентам пропитки, кроме полиэфирной смо-лы при низкой температуре, однако, при нагревании характер взаимодействия меняется на противоположный, и поверхность изумруда становится

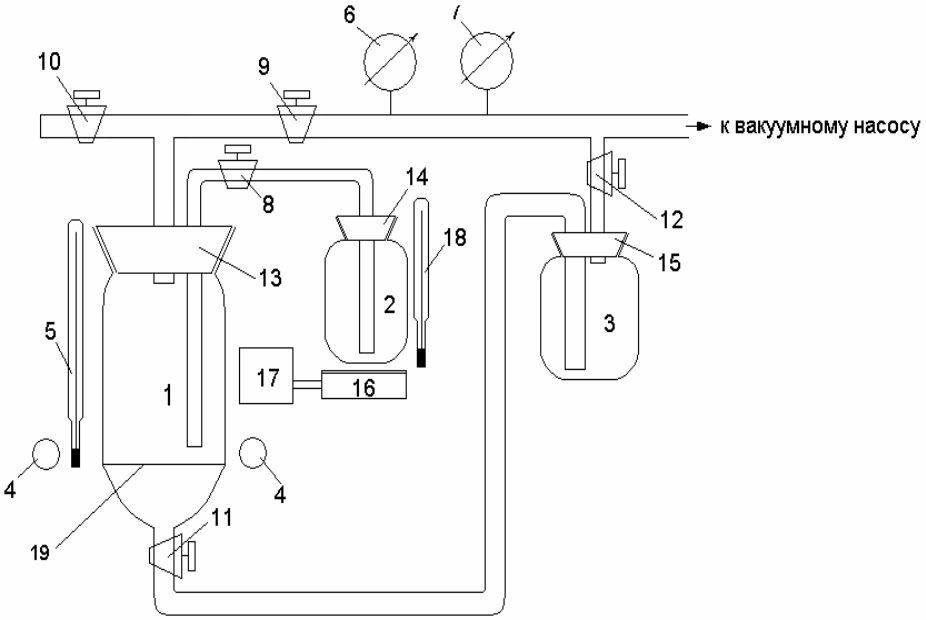

Схема сконструированной вакуумной установки: *1* – рабочая емкость, в которой производится пропитка изумрудов, содержащая перфорированную перегородку *19; 2* – емкость с реагентом пропитки; *3* – емкость для слива реагента пропитки; *4* – нагревательный элемент, с помощью которого нагревается рабочая емкость 1; *5* - термометр, с помощью которого производится контроль температуры рабочей емкости *1; 6,7* – соответственно манометр и термопарный вакуумметр, показывающие давление в рабочей емкости 1; *8* – кран подачи реагента пропитки (при его открытии реагент под действием разности давлений поступает в рабочую емкость 1); *9* – кран сообщения рабочей емкости 1 и вакуумного насоса; *10* – кран напуска атмосферы; *11* – кран слива лишнего реагента пропитки; *12* – кран сообщения емкости 3 для слива реагента пропитки и вакуумного насоса; *13* – герметичная крышка рабочей емкости 1; *14* – герметичная крышка емкости 2 с реагентом пропитки; *15* – герметичная крышка емкости 3 для слива реагента пропитки; *16* – плитка, для нагрева реагента пропитки; *17* – ЛАТР, с помощью которого регулируется нагрев плитки 16 и, соответственно, емкости 2 с реагентом пропитки; *18* – термометр, с помощью которого контролируется температура нагрева реагента пропитки перед проведением импрегнирования

лиофильной по отношению к этому реагенту; нагревание способствует улучшению смачивания практически всех выбранных реагентов, причем в случае полиэфирной смолы и кремнийорганического лака это влияние очень значительно (краевой угол уменьшается более чем в 2 раза). Следовательно, пропитку выбранными реагентами необходимо проводить при повышенных температурах, исключение составляет только алкидный лак: при нагревании краевой угол смачивания увеличился, значит и пропитку следует проводить при пониженной температуре.

Результаты проведения импрегнирования выбранными реагентами пропитки в соответствии с разработанной методикой сведены в табл. 2.

Оценка результатов проводилась двумя методами: визуальным и в соот-

Таблица 1

Оценка характера зависимости смачивания реагентами поверхности изумруда от температуры

Реагент пропитки	Краевой угол смачивания θ, град.	
	10 °С	**50 °С**
Силиконовая пропитка	33,7	29,1
Акриловая грунтовка	73,9	65,7
Алкидный лак	50,1	52,7
Кремнийорганический лак	80,1	27,9
Нитролак	Полное смачивание θ<5°, при нагревании растекание улучшается.	
Цианакрилатный клей	30,2	29,4
Эпоксидная смола	47,4	45,4
Полиэфирная смола	104,5	46,8

Таблица 2

Результаты импрегнирования

Реагент	Показатель преломления	Пороки, ставшие менее заметными в 10х лупу, % от общего количества	Изменения прозрачности, % + - увеличение, - - уменьшение	Исходная группа чистоты	Группа чистоты после импрегнирования
Силиконовая пропитка	1,46	0	-10	К2 5	К2 5
Акриловая грунтовка	1,53	20	+10	К2 5	К1 4
Алкидный лак	1,53	10	Незначительно	К2 5	К2 5
Лак КО-3	1,43	10	Незначительно	К2 5	К2 5
Цианакрилатный клей	1,48	15	Незначительно	К2 5	К2 5
Нитролак	1,52	20	+10	К2 5	К1 4
Полиэфирная смола	1,55	30	+15 +30	К2 5	5 3
Эпоксидная смола	1,57	50	+30 +50	К2 5	4 3

ветствии с принятой в России системой оценки природных изумрудов кабошонного и ограночного качества.

Лучшие результаты показали следующие виды реагентов пропитки: эпоксидная смола, полиэфирная смола и нитролак.

Разработанная методика является принципиально новой, т.к. позволяет полностью очистить трещины перед пропиткой (вплоть до вакуумной очистки от воздуха), а также варьировать характеристики реагентов пропитки, улучшая их адгезионные свойства к поверхности изумруда и способствуя тем

самым качественному заполнению трещин. Все стадии разработанной методики имеют научное обоснование. Проведенные исследования показали, что важную роль на всех стадиях играют капиллярные явления. Хотя по расчетам они практически не влияют на процесс испарения воды из идеального капилляра (размером 1 мкм), для неидеальной трещины возникает необходимость связывания воды для облегчения процесса удаления. Для этой цели оптимально подошел ацетон, т.к. он образует крепкие водородные связи с водой и является также растворителем для всех выбранных реагентов пропитки, поэтому если даже смесь ацетон – вода не испарится полностью, то ее наличие не будет препятствовать заполнению трещин реагентом, а напротив понизит вязкость полимера, улучшит смачивание поверхности изумруда, обеспечив тем самым более качественное заполнение дефекта.

Возникающие капиллярные явления определяют также условия проведения самой пропитки. Как было уже сказано, температура определяет характер смачивания поверхности изумруда выбранными реагентами. Нагревание позволило улучшить смачивание всех реагентов (причем некоторых более чем в два раза), кроме алкидного лака.

Таким образом, кроме известных и широко используемых эпоксидных смол был выявлен ряд реагентов, показавших хорошие результаты по улучшению качества изумрудов. Важно отметить также, что особые перспективы имеют полиэфирные смолы и кремнийорганические полимеры. Последние потому, что обладают химическим сродством к поверхности силикатов. Это известно из работ о химизме взаимодействия кремнийорганических соединений с поверхностью силикатных стекол Сильвестрович С.И. и Оганесовой М.И. и ряда других работ. Очевидные перспективы имеют также окрашенные реагенты пропитки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nassau K.,* Gemstone Enhancement, London: Butterworths, 1984, 216 pp.
2. Рид П., Геммология, пер. с англ. – М.: Мир: ООО «Издательство АСТ», 2003. – 366 с.
3. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. - М.: Химия, 1976.
4. *Турашева А.В.* Геолого-экономичес-кий анализ минерально-сырьевой базы приоритетных видов камнесамоцветного сырья России, «Разведка и охрана недр», №1, 2004.
5. *Сильвестрович С.И., Оганесова М.И.* О химизме взаимодействия кремнийорганических соединений с поверхностью силикатных стекол, «Силикаты» / Труды института, выпуск LV. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1967.
6. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. - М.: Химия, 1967.
7. *Попов М.П., Жернаков В.И., Золотухин Ф.Ф., Самсонов А.В.* Уральские изумрудные копи: история изучения, геологический очерк, минералогический кадастр, библиография. – Екатеринбург, УГГГА, 1998.
8. *Никольский Б.П. и др.* Справочник химика, Т1,2,3 – М.: Госхимиздат, 1951.
9. *Карякин Н.И., Быстров К.Н., Киреев П.С.* Краткий справочник по физике. - М.: «Высшая школа», 1964
10. ТУ 95 335-88.

Коротко об авторах

Ахметшин Эдуард Анварович – ассистент кафедры химии и технологии кристаллов,
Поздеева Е.В. – научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов,
РХТУ им. Д.И. Менделеева.