



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



Кафедра химии и технологии кристаллов

ПЕРСПЕКТИВЫ УЛУЧШЕНИЯ ОПТИКО- СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНОГО АЛЕКСАНДРИТА МАЛЫШЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Автор: Смирнова В. В., студентка 4-го курса бакалавриата РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Соавторы: Ахметшин Э. А., старший преподаватель РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Экспериментальная и исследовательская часть работы проводилась в РХТУ им. Д. И. Менделеева на кафедре химии и технологии кристаллов.

Москва, 2025

Общая информация



Александрит – наиболее редкая и ценная природная разновидность минерала хризоберилла (BeAl_2O_4). В кристаллической решетке александрита часть ионов Al^{3+} замещено ионами Cr^{3+} , что обуславливает его изумрудно-зеленую окраску [2]. Особым свойством александрита является наличие александритового эффекта, заключающегося в изменении окраски минерала в зависимости от источника освещения. При дневном свете александрит имеет изумрудно-зеленую окраску, при искусственном – фиолетово-красную.

Данный минерал находит широкое применение в качестве ювелирного камня, а также как активное сырье для создания перестраиваемых твердотельных лазеров инфракрасного диапазона.

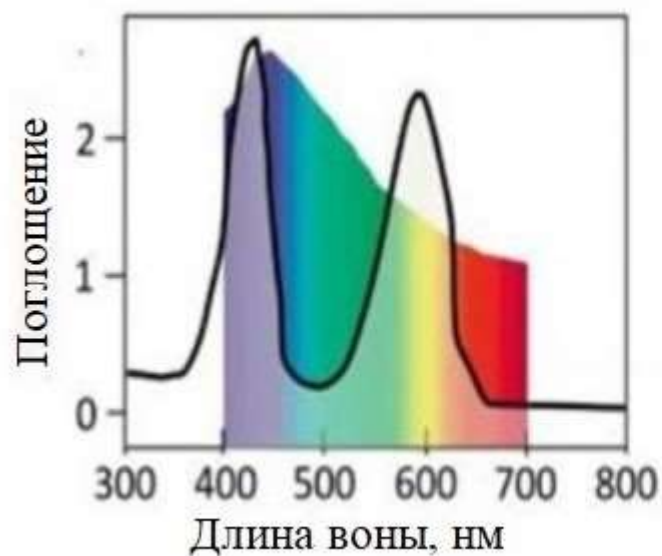


Александрит (ист. [Maxim Demidov jewelry brand](#))

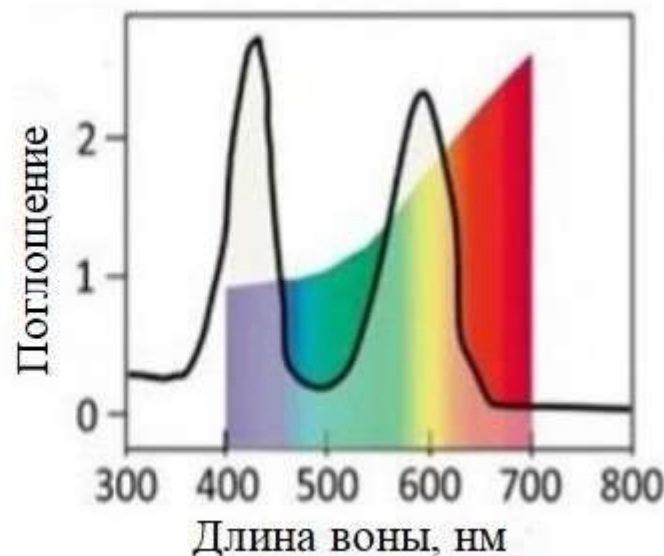
Механизм формирования александритового эффекта



Александритовый эффект обусловлен определенным расположением спектральных полос поглощения, находящихся в видимой области значений длины волны. Для полос поглощения, вызванных электронными переходами $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$ и $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$, значения длин волн 418 нм и 580 нм являются «критическими», при достаточной интенсивности которых данные значения создают избирательную чувствительность кристалла к источникам освещения. При дневном коротковолновом освещении доминируют волны сине-зеленой области спектра, поэтому минерал воспринимается зеленым. А при освещении лампой накаливания камень воспринимается красным, так как в его спектре преобладает интенсивность красных лучей [3].



а



б

Общее представление о формировании александритового эффекта:
а – при дневном освещении;
б – при освещении лампой накаливания.
(ист. [Александрит Урала](#))

Александриты в сырье



В настоящее время месторождения александрита известны в Мьянме, Шри-Ланке, Бразилии, Танзании, Индии и России [2]. Россия долгое время являлась основным поставщиком александрита на мировой ювелирный рынок. Однако, в связи с редкостью данного минерала, на сегодняшний день объем поставок значительно сократился. Месторождение, располагающееся в районе поселка городского типа Малышева, на Среднем Урале, является классическим. Александриты, добываемые на этом месторождении, демонстрируют эталонную смену цвета с голубовато-зеленого на пурпурно-красный. Согласно техническим условиям (ТУ 7026-001-26420171-94), распространяющимся на природные александриты в сырье, в зависимости от проявления этого эффекта в соответствии с образцами-эталоном камни подразделяются на 3 группы:

1. с сильным александритовым эффектом;
2. со средним александритовым эффектом;
3. со слабым александритовым эффектом.

Камни, александритовый эффект которых выражен значительно слабее или полностью отсутствует относятся к группе хризоберилла.

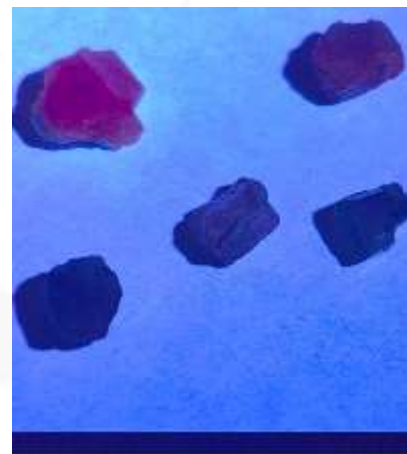


Цветовое разнообразие александритов из разных стран (ист. SGC Zentralkurs, SSEF, 2023)

Предварительные операции



Для проведения экспериментальной работы по установлению влияния термообработки и рентгеновского облучения на оптико-спектральные свойства александрита была изучена партия природного сырья александрита с Малышевского месторождения и проведен отбор двух групп образцов. Обе группы состояли из светло-зеленых прозрачных александритов с неявно выраженным александритовым эффектом и разной степенью выраженности флуоресценции. По наличию флуоресценции предполагалось наличие хрома в химическом составе образца: наличие данного эффекта свидетельствовало о наличии примеси хрома [5].



Одна группа подвергалась термообработке при 750°C в различных средах и последующему рентгеновскому облучению. Другая группа – термообработке при 1100°C в различных средах. С целью изучения оптико-спектральных характеристик образцов, а также изменения положения и размеров пиков поглощения, на каждом этапе проводимых экспериментов выполнялся оптико-адсорбционный анализ, осуществляемый с помощью спектрофотометра UNICO 2800 (UV/VIS) с использованием диафрагмы диаметром 4 мм в диапазоне 190 - 1100 нм.

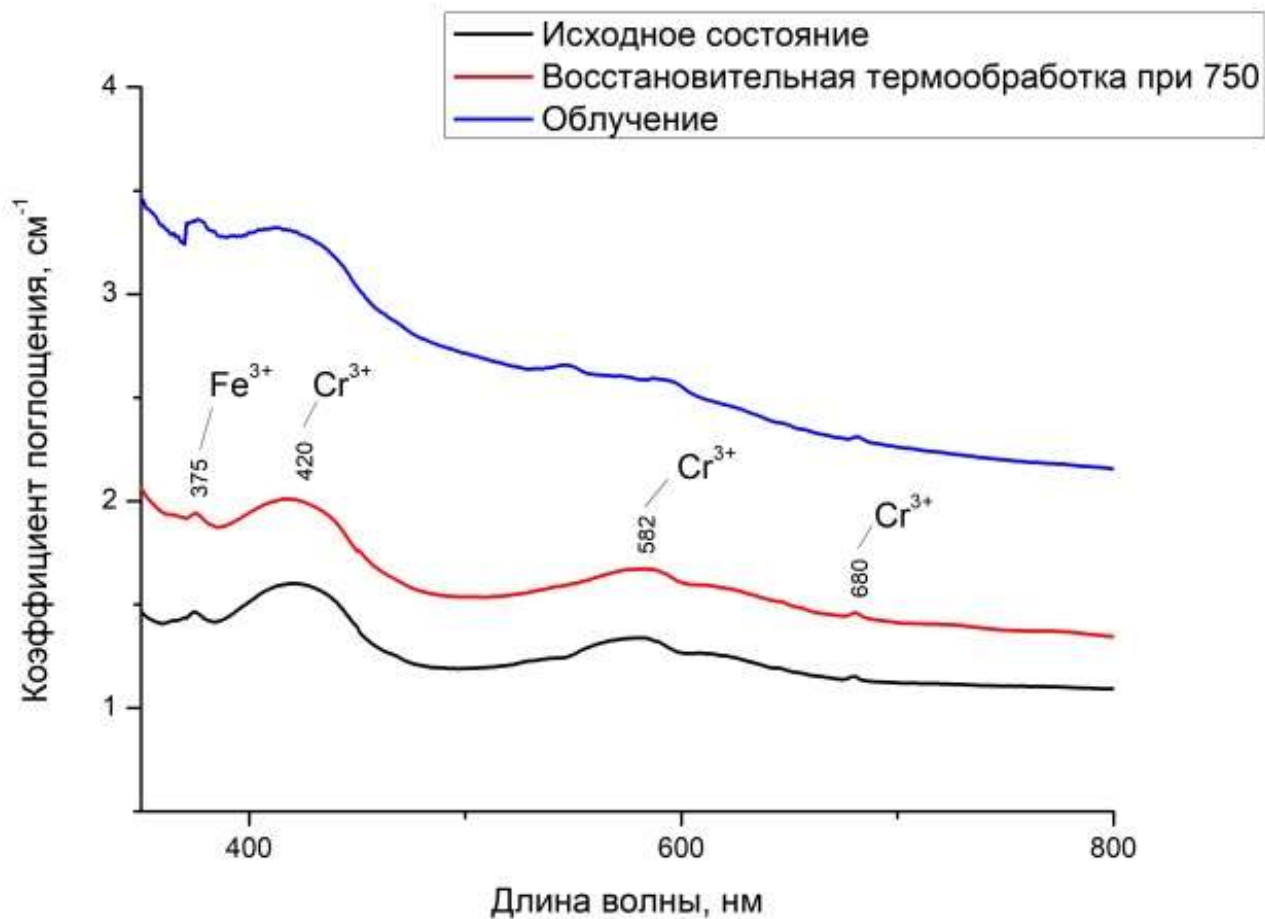
Экспериментальная часть



Термообработка осуществлялась в электропечи с резистивным нагревателем марки СНОЛ, позволяющей контролировать нагрев в диапазоне до 1600°C. Была проведена серия экспериментов в различных средах при температурах 750 и 1100°C в течение 60 минут. Окислительная термообработка проводилась на воздухе, восстановительная – в закрытом контейнере с добавлением восстановительных агентов на основе углерода.

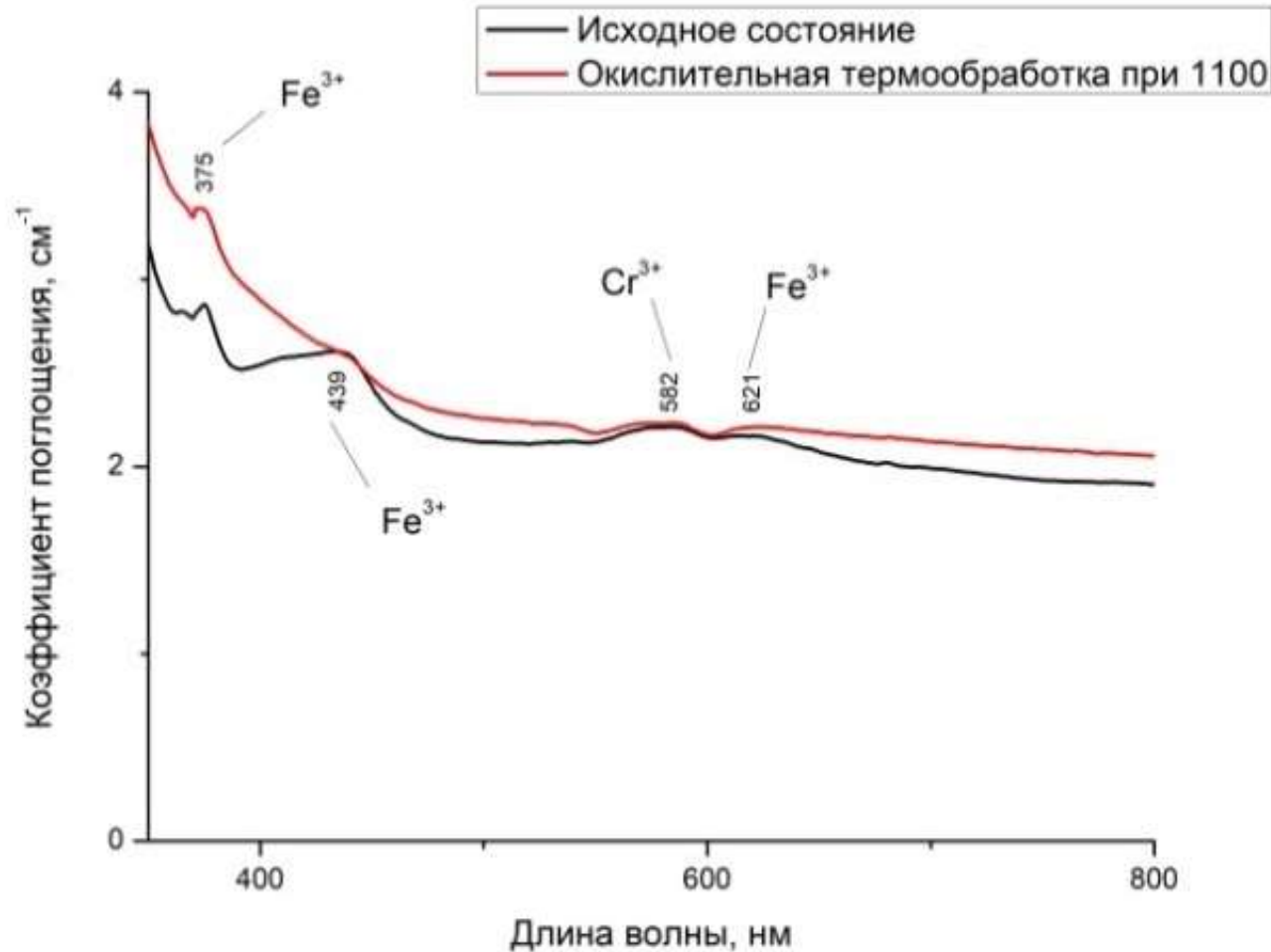
Для изучения влияния ионизирующего излучения на образцы александрита, прошедшие термообработку при 750°C, подвергались рентгеновскому облучению. Данная процедура осуществлялась на рентгеновской установке с применением катодной трубки с молибденовым катодом 5БХВ6-М. Параметры режима облучения: сила тока – 50 мА, напряжение – 40 кВ, энергия рентгеновского излучения – 20 кэВ. В данных условиях мощность поглощенной образцами дозы составляет 3 Гр/с. Шлифы подвергались облучению в течение 6 часов. Таким образом, величина поглощенной дозы составила 64,8 кГр.

Результаты термообработки при 750°C и рентгеновского облучения



Восстановительная термообработка при 750°C усиливает поглощение. Рентгеновское облучение приводит к дальнейшему усилению поглощения и окраски образцов. При этом особенно сильное усиление поглощения отмечается в коротковолновой области полученного спектра, что, скорее всего, связано с увеличением концентрации хромофорных центров, обусловленных ионами Fe³⁺, вследствие наведения радиационных дефектов.

Результаты термообработки при 1100°C



Окислительная термообработка при 1100°C усиливает поглощение в области 350 – 420 нм, чем обуславливлено просветление образцов. Это, вероятно, связано с перестройкой центров окраски: изменением структурной локализации ионов Fe³⁺, образующих пики поглощения в области 374 – 376 и 438 – 444 нм, которым отвечают электронные переходы ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ соответственно [3].

Выводы



- Термообработка в восстановительной среде усиливает голубовато-зеленую окраску образцов за счет увеличения поглощения;
- Ионизирующее излучение увеличивает интенсивность поглощения, особенно в коротковолновой области, обусловленного наведением радиационных центров окраски и, как следствие, происходит усиление окраски;
- Термообработка в окислительной среде приводит к осветлению образцов и приобретению ими желтоватых оттенков, связанных с изменением структурной локализации ионов Fe^{3+} , соответствующих следующим электронным переходам ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ и ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$.
- Полученные результаты свидетельствуют о том, что оптико-спектральные характеристики природных александритов Малышевского месторождения могут подвергаться модифицированию окраски и александритового эффекта.

Для уточнения влияния методов модифицирования и улучшения качественных характеристик природных александритов необходимо проведение дальнейших исследований.

Благодарности



Авторы выражают благодарность Национальной аналитической сертификационной лаборатории (НАСЛ) высокочистых веществ и материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении аналитических (оптико-спектральных) исследований.

Библиография



1. Ахметшин Э. А., Савина Е. И., Плечов П. Ю., Петрова О. Б. Улучшение цветовых характеристик сапфиров facsy месторождения «Кедрового» методом термообработки // ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень, 2022; (2): 30 – 50.
2. Бетехтин А. Г. Курс минералогии: учебное пособие / А. Г. Бетехтин. – М. : КДУ, 2007. – 721 с.
3. Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С. Природа окраски самоцветов. – М., Недра, 1984, 196 с.
4. Яровой П. Н., Медведев В. Я., Букин Г. В., Михаленко А. А., Иванова Л. А. Радиационно-наведенные центры окраски в александрите // Письма в ЖТФ, том 17, вып. 8. 1991. С. 70 – 73.
5. Solomonov V. I., Mikhailov S. G., Lipchak A. I., Kozlov Yu. S. Impurity luminescence of alexandrite crystals // Journal of applied spectroscopy, vol. 69, No. 3, 2002.



Ахметшин Эдуард Анварович

4966945@mail.u

Спасибо за внимание

Смирнова Валерия Валерьевна

val.s.7865@mail.u