

Сравнительный анализ текстурных факторов и плотности природного малахита и его синтетического аналога

Бубликова Т. М.¹, Сеткова Т. В.¹, Корост Д. В.², Некрасов А. Н.¹, Корост С. Р.², Гафурова Д. Р.², Балицкий В. С.¹

¹ ФГБУН Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, Черногловка, tmb@iem.ac.ru

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва

Аннотация. Синтетический аналог малахита по структуре и физико-химическим характеристикам практически полностью соответствует природному минералу. Однако исследование показателей плотности методом гидростатического взвешивания и по методу Василенко выявили значимое расхождение: плотность синтетического малахита на 7–16 % меньше плотности природного минерала. Для выявления причин пониженной плотности проведено исследование природного и синтетического малахита методами электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской компьютерной микротомографии (КТ). Предварительно все образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового и рентгеноспектрального микроанализа. В результате исследований установлено, что суммарный объем пор в образцах синтетического малахита существенно превышает объем пор в образцах природного малахита. Таким образом, более высокая пористость является основным фактором пониженной плотности синтетического малахита в сравнении с природным минералом.

Ключевые слова: малахит, синтетический аналог, физико-химические характеристики, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская компьютерная томография.

Comparative analysis of the textural characteristics and density of natural malachite and its synthetic analogue

Bublikova T. M.¹, Setkova T. V.¹, Korost D. V.², Nekrasov A. N.¹, Korost S. R.², Gafurova D. R.², Balitsky V. S.¹

¹ D. S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, tmb@iem.ac.ru

² Geology Faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow

Abstract. The synthetic analogue of malachite is practically identical to the natural mineral in terms of structure and physical and chemical properties. However, an analysis of density measurements using hydrostatic weighing and Vasilenko methods revealed a significant discrepancy: the density of synthetic malachite is 7–16 % lower than that of the natural mineral. The study of natural and synthetic malachite to identify the causes of the reduced density was conducted using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray computed microtomography (CT). Previously, all samples were characterized via X-ray and EPMA analysis. In results was revealed that the total pore volume in the synthetic malachite significantly exceeds that in the natural malachite samples. Thus, higher porosity is the main factor contributing to the lower density of synthetic malachite compared to the natural mineral.

Keywords: malachite, synthetic analogue, physical and chemical properties, scanning electron microscopy, X-ray computed tomography.

Введение

Малахит, основной карбонат меди $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ – вторичный минерал зоны окисления медных сульфидных и полиметаллических месторождений. На протяжении нескольких веков малахит остается одним из популярных и востребованных ювелирно-поделочных камней благодаря своим уникальным текстурным характеристикам и высоким декоративным качествам. Исторический период активного использования отечественного малахита начался в XVIII в. с освоения зон окисления Уральских месторождений (Гумешевское, Меднорудянокское). К середине XX в. разработка месторождений была остановлена в связи с их практически полной выработкой. Современная добыча малахита на месторождениях Урала носит ограниченный характер, обеспечивая преимущественно

но коллекционный спрос. Большая часть малахита в настоящее время поступает из Центральной Африки (ДР Конго, Замбия). В сложившихся условиях дефицита природного малахита в период 1970–1980 гг. проводились исследования возможности получения синтетического аналога малахита. Результатом исследований стало создание трех технологий синтеза: во ВНИИСИМС (г. Александров), СПбГУ (Санкт-Петербург) и ИЭМ РАН (Черноголовка) (Бубликова и др., 2000; Шуйский, 2015; Balitsky et al., 1987). Разработанные методы позволяют синтезировать большинство текстурных разновидностей малахита.

Условия образования малахита в природе, исследования его различных текстурных типов, цветовой зональности, происхождение сферолитов широко представлены в работах российских и зарубежных ученых (Григорьев, 1953; Вертушков и др., 1976; Семенов, 1987; Пономарев, Ерохин, 2005; Мукенди, 2009; Попова и др., 2015; King, 2001; Preis, Gamsjäger, 2002). Современный этап изучения малахита характеризуется применением прецизионных физико-химических методов для уточнения кристалломорфологических и структурных свойств природного минерала и его синтетического аналога. Рядом авторов было показано, что по структуре и физико-химическим характеристикам синтетический малахит идентичен природному минералу, а лучшие образцы не уступают ему по художественно-декоративным качествам (Черненко, Мельников, 2003; Слетов, 2015; Шуйский, 2015; Balitsky et al., 1987; Vublikova et al., 2019). Тем не менее были обнаружены и некоторые различия. Так, содержание летучих компонентов в синтетическом малахите оказалось на 1.5–2.0 мас. % выше, чем в природном (Бубликова и др., 2000). Авторы метода синтеза, разработанного в СПбГУ, также отмечают, что при нагревании образцов синтетического малахита до температуры 35–40 °С происходит потеря массы, составляющая 0.5–1.0 мас. % (Шуйский, 2015). Измерения плотности малахита, проведенные Т. В. Черненко и Е. П. Мельниковым двумя методами (гидростатического взвешивания и по методу Василенко), показали, что плотность синтетического малахита на 7–16 % меньше, чем природного (Черненко, Мельников, 2003). Изучение внутреннего строения агрегатов малахита и определение возможных причин пониженной плотности синтетического малахита в сравнении с природным минералом является целью настоящей работы. Актуальность данного исследования связана с тем, что показатели плотности малахита напрямую определяют его физико-механические свойства. Выявление структурных факторов, вызывающих дефицит плотности синтетического малахита, важно для материаловедческой оценки материала при его дальнейшей технологической обработке (резке, шлифовке и полировке) и влияния на декоративно-художественные качества минерала.

Материалы и методы исследования

Для исследования выбраны 5 образцов синтетического малахита, полученного по методу, разработанному в ИЭМ РАН, 5 образцов, синтезированных во ВНИИСИМС (Бубликова и др., 2000; Vublikova et al., 2019) и 5 образцов природного малахита месторождения Колвези (ДР Конго). Примеры образцов приведены на рис. 1.



Рис. 1. Примеры исследуемых образцов малахита: а – синтетический малахит (ВНИИСИМС); б – синтетический малахит (ИЭМ РАН); в – малахит месторождения Колвези (ДР Конго)

Fig. 1. Samples of the malachite under study: а – synthetic malachite (VNIISIMS); б – synthetic malachite (IEM RAS); в – natural malachite, Kolwezi deposit (DR Congo)

Образцы изучались под стереоскопическим микроскопом ADF S645 с видеокамерой ADFSTD16. Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре «D2 Phaser» Bruker. Морфологию, внутреннее строение и элементный состав предварительно напыленных золотом образцов (толщина слоя 3 нм) анализировали с использованием растрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy 450. Изучение образцов методом рентгеновской компьютерной микротомографии (микро-КТ) проводилось с помощью микротомографа SkyScan-1172 (Bruker), оснащенного микрофокусной рентгеновской трубкой Hamamatsu 100/250 и детектором (ПЗС-матрица 11 Mpix). Последующая реконструкция полученных данных проводилась с помощью программного обеспечения Datos и NRecon (Bruker).

Результаты исследований и их обсуждение

Малахит, синтезированный в открытой проточной системе по методу, разработанному во ВНИИСИМС, характеризуется наличием визуально различимых пустот неправильной формы размерами до нескольких миллиметров (рис. 2 а). Стенки пустот сформированы почковидными агрегатами, состоящими из сферолитов. Плотное прилегание и взаимное перекрытие сферолитов обеспечивают формирование монолитного слоя минерала. Механизм образования полостей обусловлен спецификой процесса кристаллизации, характерной для проточной системы. В условиях непрерывной подачи медьсодержащего раствора на затравках происходит массовое зарождение сферолитов. Сферолиты разрастаются, соприкасаются с соседними агрегатами и перекрывают доступ раствора к сферолитам предыдущей генерации. На участках отсутствия контакта возникают полости до 2–3 мм и мелкие поры размером от первых до десятков микрон, часто заполненные маточным раствором (рис. 2 б, в). Образованию пустот также способствует постоянное перемешивание раствора углекислым газом (Бубликова и др., 2000).

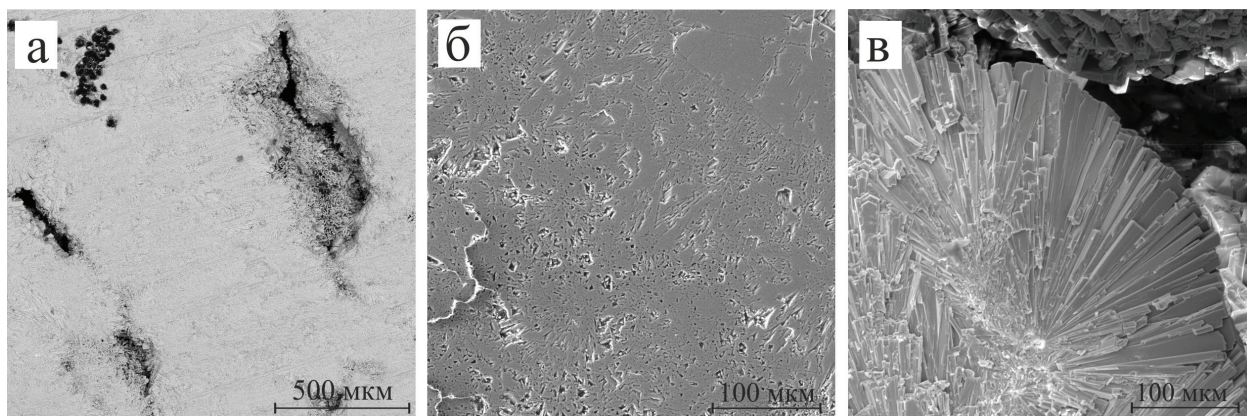


Рис. 2. Синтетический малахит, выращенный во ВНИИСИМС: а – пустоты и полости, заполненные кристаллизационным раствором; б – микропоры; в – сферолиты в агрегатах малахита. СЭМ изображения в обратных электронах

Fig. 2. Synthetic malachite grown at VNIISIMS: а – voids and cavities filled with crystallisation solution; б – micro-pores; в – spherulites in malachite aggregates. SEM images in backscattered electrons

В малахите, синтезированном в закрытой рециркуляционно-испарительной системе (ИЭМ РАН), в условиях постоянного температурного режима макропустоты, как правило, отсутствуют. Однако при резком повышении температуры кристаллизации значительно увеличивается интенсивность теплопереноса. Испарение легколетучих компонентов раствора (H_2O , CO_2 , NH_3) происходит из объема раствора с образованием пузырей. На участках непрерывного возникновения и отрыва пузырей газовой смеси отложение малахита не происходит, что приводит к возникновению в растущем слое своеобразных пустотелых трубчатых каналов диаметром 1–3 мм (рис. 3 а). При понижении температуры в кристаллизаторе процесс теплопереноса замедляется вплоть до прекраще-

ния отделения газовых пузырей, что приводит к зарастиванию полых каналов новообразованным малахитом. Закрытые каналы, как правило, содержат остатки раствора. На микроуровне в полосчатых и почковидных разновидностях синтетического малахита прослеживается скопление мелких пор, которые располагаются вдоль границы цветовых зон. Кристаллы в агрегате полосчатого малахита на участках светло-зеленого цвета располагаются под углом к кристаллам малахита темно-зеленого цвета. В местах их неплотного соприкосновения остаются поры размером 5–30 мкм (рис. 3 б). В почковидном малахите микропоры возникают также между соседними сферолитами и при неполном прилегании кристаллов в сферолитах (рис. 3 в).

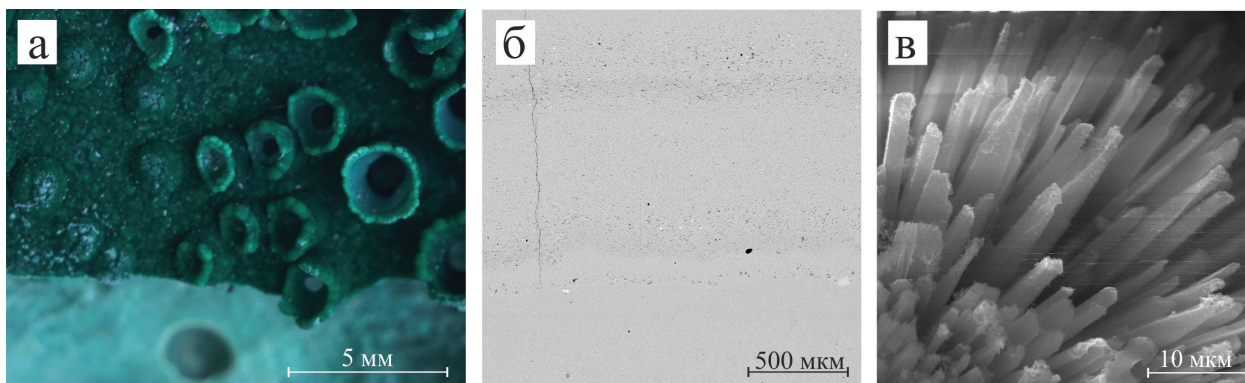


Рис. 3. Синтетический малахит, полученный по методу ИЭМ РАН: а – полые каналы («газмиты») в нарощем слое малахита; б – микропоры, расположенные вдоль границ цветовых слоев; в – кристаллы в сферолите малахита. СЭМ изображения: б – в обратных электронах, в – во вторичных электронах

Fig. 3. Synthetic malachite IEM RAS: a – hollow channels («gas channel») in the grown layer of malachite; б – micropores located along the boundaries of the colour layers; в – crystals in a malachite spherulite. SEM images: б – in backscattered electrons, с – in secondary electrons

Формы выделения малахита в природе многообразны: мелкокристаллические налеты на других минералах, тонкие корочки и прожилки, крупные почковидные агрегаты и жильные образования, гроздевидные образования, сталактиты, а также крупные глыбы весом до нескольких тонн. В виде кристаллов (игольчатых, пластинчатых) малахит встречается довольно редко. Вышеперечисленные дефекты агрегатов синтетического малахита могут присутствовать в природном малахите. В изученном, визуально цельном, образце природного малахита размером 1×2×5 см обнаруживаются каверны 2–3 мм (рис. 4 а). Так же как в синтетическом малахите на границе цветовых слоев

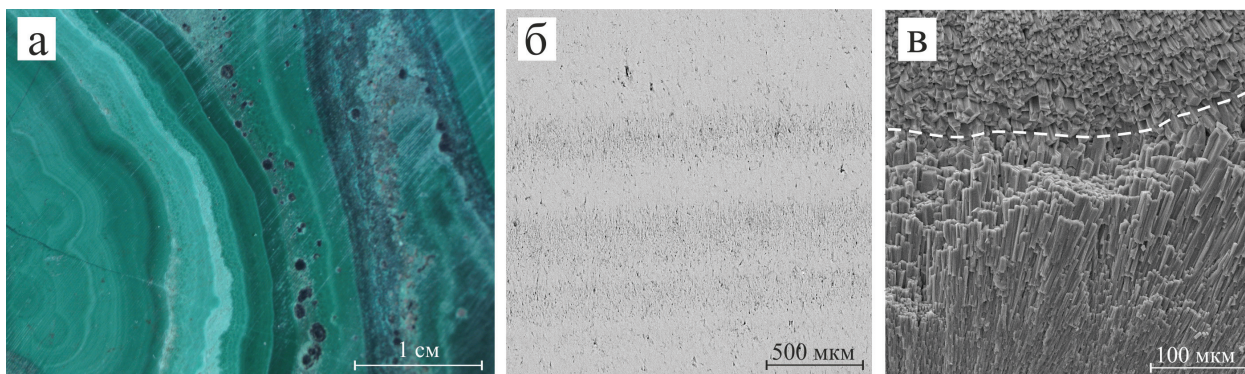


Рис. 4. Малахит месторождения Колвези (ДР Конго): а – каверны в образце малахита; б – микропоры, расположенные вдоль границ цветовых слоев; в – образец полосчатого малахита (штриховой линией показана граница раздела цветовых слоев). СЭМ изображения: б – в обратных электронах, в – во вторичных электронах

Fig. 4. Natural malachite, Kolwezi deposit (DR Congo): а – cavities in a malachite sample; б – micropores; в – a sample of banded malachite (the boundary between the coloured layers is indicated by a dotted line). SEM images: б – in backscattered electrons, с – in secondary electrons

наблюдается скопление пор микронных размеров (1–30 мкм) (рис. 4 б, в). Полые трубчатые образования, схожие по строению с пустотелыми каналами в синтетическом малахите, описаны для природного малахита В. А. Слетовым и названы как «газмиты» или «амфоры» (Слетов, 2015). В отличие от синтетического малахита, который имеет постоянный химический состав, в образцах природного малахита нередко встречаются включения или вросстки других минералов: псевдомалахит, азурит, брошантит, антлерит, хризоколла и другие.

Таким образом, в исследованных образцах как синтетического, так и природного малахита установлено наличие пор, микротрещин и пустот размерами от первых микрон до нескольких миллиметров. Однако дать сравнительную количественную оценку пористости по результатам изучения строения поверхностных слоев и сколов образцов не представляется возможным. В связи с этим, общая структура порового пространства была исследована методом микро-КТ, который является неразрушающим и позволяет детально анализировать строение минерала во всем объеме образца без изменения его структуры и свойств (Корост и др., 2010; Абросимов и др., 2021; Герке и др., 2021;).

Для более детального исследования выбрано два образца: синтетический малахит (1), полученный по методу ИЭМ РАН, и природный малахит (2) (месторождение Колвези, ДР Конго). Предварительно образцы охарактеризованы методом рентгенофазового анализа (PDF card № 00–002–0345) (рис. 5); визуально они цельные, однородные, не имеют пустот и трещин размером более 30 мкм. Оба образца отсканированы в идентичных условиях и с одинаковыми параметрами, что позволило провести сравнительный анализ результатов съемки. Разрешение съемки составляло ~1 мкм. Среди имеющихся образцов малахита, полученного по методу ВНИИСИМС, удовлетворяющих указанным выше условиям, не найдено.

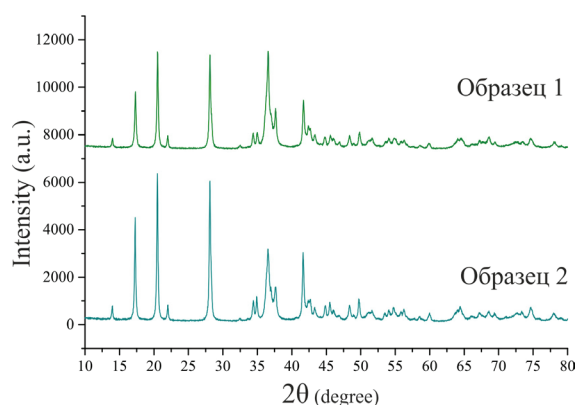


Рис. 5. Дифрактограммы исследуемых образцов: 1 – природный малахит, месторождение Колвези (ДР Конго); 2 – синтетический малахит (ИЭМ РАН)

Fig. 5. XRD powder diffraction pattern: 1 – natural malachite, Kolwezi deposit (DR Congo); 2 – synthetic malachite (IEM RAS)

В результате исследований методом микро-КТ установлено, что образец природного малахита имеет более однородное строение по сравнению с синтетическим аналогом (рис. 6, 7). В образце синтетического малахита можно выделить две зоны с разной степенью рентгеновской абсорбции (рис. 6 а). Рентгеновская абсорбция любого вещества определяется его составом и объемной плотностью и на КТ срезах отображается разными оттенками серого цвета: чем выше значение рентгеновской абсорбции, тем светлее оттенок серого. Соответственно, часть синтетического малахита, которая на КТ срезе имеет светло-серый цвет, характеризуется большим поглощением рентгеновского излучения, чем серая.

На рис. 6 б, 7 б представлены увеличенные фрагменты КТ срезов, на которых хорошо видны имеющиеся в образцах поры. Можно отметить, что диаметр пор в природном минерале меньше, чем в синтетическом (наиболее крупные поры отмечены желтыми стрелками). Последующее математическое моделирование на основе КТ данных позволило получить параметры для количественного анализа порового пространства. В объеме каждого образца было условно вырезано по три подобъема в виде кубиков с ребром 1 мм; положение кубиков схематично обозначено розовыми квадратами на рисунках (см. рис. 6 а, 7 а). В объеме каждого полученного кубика были сегментированы поры и построен рендер порового пространства. Средний диаметр пор в каждой модели больше 2 мкм, что определяется разрешением съемки (1 мкм), так объекты меньшего размера, т. е. равные 1 пикселю на изображениях, могут представлять собой шум и не учитываются при оценке пористости. На построенных рендерах порового пространства (рис. 8), видно, что поры в синтетическом малахите имеют больший размер.

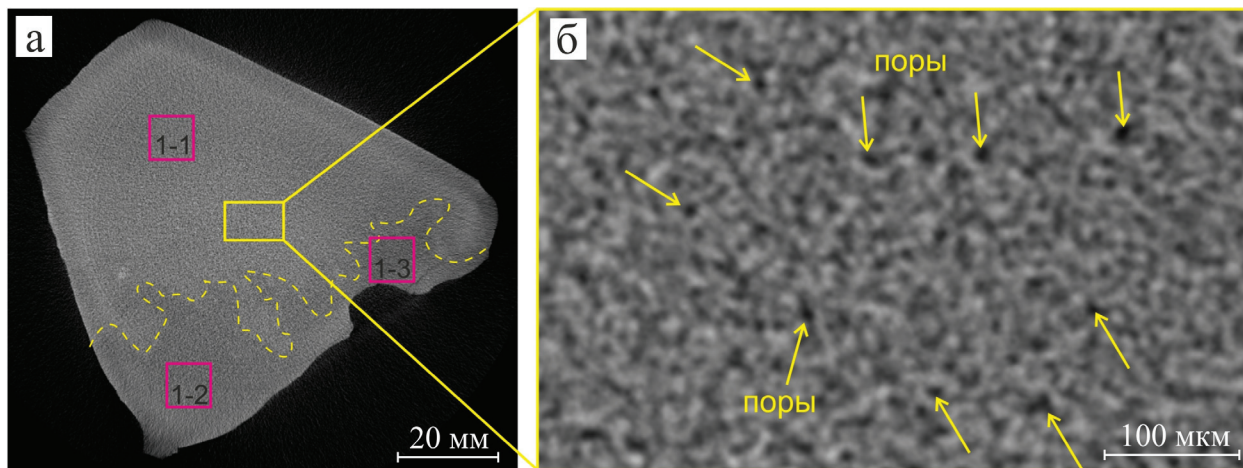


Рис. 6. Образец 1 (синтетический малахит): а – КТ срез, иллюстрирующий неоднородное строение образца (желтый пунктир разделяет две зоны с разной степенью рентгеновской абсорбции); б – увеличенный фрагмент
 Fig. 6. Sample 1 (synthetic malachite): а – CT slice illustrating the heterogeneous structure of the sample (the yellow dotted line separates two regions with different degrees of X-ray absorption); б – enlarged section

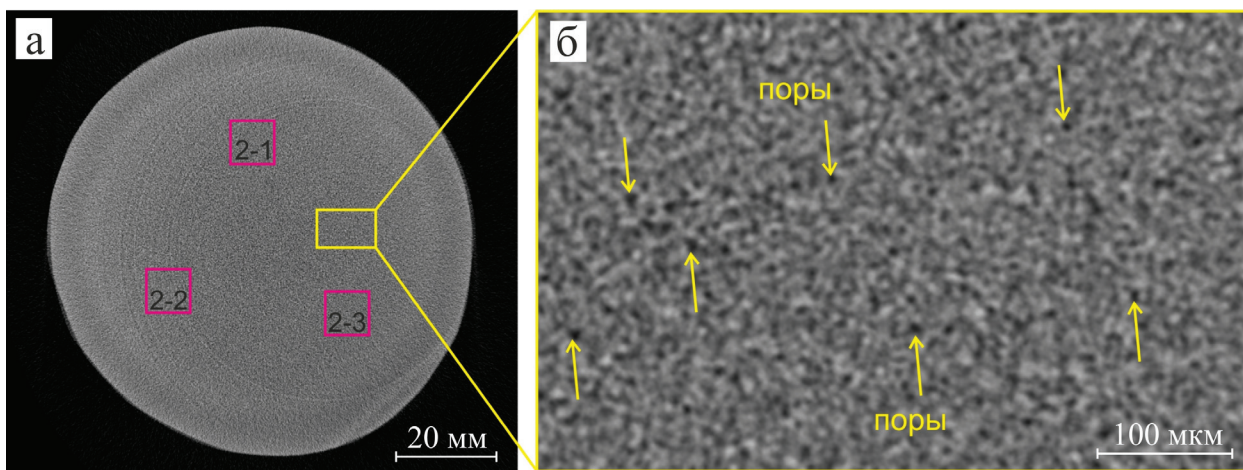


Рис. 7. Образец 2 (природный малахит): а – КТ срез; б – увеличенный фрагмент
 Fig. 7. Sample 2 (natural malachite): а – CT slice; б – enlarged section

Таблица 1. Характеристики порового пространства образцов, рассчитанные из КТ данных (1 – синтетический малахит; 2 – природный малахит)

Table 1. Pore space characteristics of the samples, calculated based on CT data (1– synthetic malachite; 2 – natural malachite)

Образец	Количество объектов (пор)	Суммарный объем пор, мкм ³	Средний диаметр пор, мкм	Максимальный диаметр пор, мкм	
1	1-1	11 562	3 375 138.3	5.36	14.65
	1-2	12 917	4 349 253.7	5.56	15.11
	1-3	13 755	4 609 958.5	5.54	15.49
2	2-1	21 933	2 583 406.1	4.14	11.26
	2-2	20 002	2 285 488.7	4.10	10.84
	2-3	21 092	2 539 162.9	4.15	11.42

Различия, отмеченные при визуальном анализе КТ срезов и рендера порового пространства, подтверждаются результатами расчетов на основе КТ данных (табл. 1). Количество пор в образцах природного малахита существенно больше, чем в синтетическом аналоге, однако средний и макси-

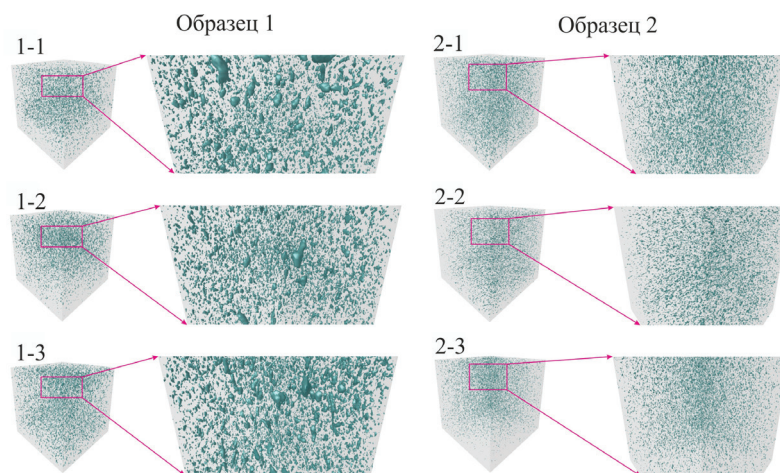


Рис. 8. Рендер порового пространства в объеме кубиков с ребром 1 мм. Образец 1 – синтетический малахит; образец 2 – природный малахит. Положение кубиков 1-1, 1-2, 1-3 и 2-1, 2-2, 2-3 схематично показано розовыми квадратами на рис. 6 а, 7 а

Fig. 8. Rendering of the pore space in cubes with 1 mm edges. Sample 1 – synthetic malachite; sample 2 – natural malachite. The positions of cubes 1-1, 1-2, 1-3 and 2-1, 2-2, 2-3 are schematically shown by pink squares in figs. 6 a and 7 a

мальный диаметры пор в синтетическом малахите превосходят эти же показатели в природном минерале. В соответствии с расчетами суммарный объем пор в исследованных образцах синтетического малахита в среднем на 40 % превышает объем пор в природном малахите. Таким образом, повышенная пористость синтетического аналога обуславливает его пониженную плотность в сравнении с природным минералом, что в свою очередь сказывается на снижении значения рентгеновской абсорбции.

Заключение

Внутреннее строение 15 образцов синтетического и природного малахита исследовано методами оптической и электронной микроскопии. В изученных образцах установлено наличие пор, микротрещин и пустот размерами от первых микрон до нескольких миллиметров.

Детальное изучение порового пространства двух образцов (синтетический малахит ИЭМ РАН и природный малахит месторождения Колвези, ДР Конго) проведено методом рентгеновской компьютерной микротомографии. Применение математического моделирования полученных КТ-данных позволило рассчитать размеры и объем пор в модельном подобразце образцов. Установлено, что средний и максимальный диаметры пор в синтетическом малахите больше, но количество их меньше, чем в природном минерале. Суммарный объем пор в образце синтетического аналога в среднем на 40 % больше, чем в природном образце. Повышенный объем пор в синтетическом малахите обуславливает его более низкую плотность и, как следствие, измененное поведение при механических и химических воздействиях. Более пористый материал обладает меньшей механической прочностью, повышенной хрупкостью при обработке и меньшей износостойкостью в процессе эксплуатации. Кроме того, за счет большего объема пор, увеличивающих удельную площадь поверхности, синтетический малахит более подвержен влиянию влаги и химических реагентов.

Полученные результаты имеют важное прикладное значение для совершенствования технологии синтеза малахита. Количественная оценка дефектов внутреннего строения указывает на необходимость корректировки технологических параметров процесса. В частности, снижение скорости кристаллизации за счет оптимизации температурного градиента в кристаллизаторе будет способствовать формированию более плотных агрегатов с минимальным объемом пор, что позволит приблизить физико-механические свойства синтетического малахита к его природному аналогу.

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002

Литература

1. Абросимов К. Н., Герке К. М., Фомин Д. С., Романенко К. А., Корост Д. В. Томография в почвоведении: от первых опытов к современным методам (обзор) // Почвоведение. 2021. № 9. С. 1097–1112. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21090021>.
2. Бубликова Т. М., Балицкий В. С., Тимохина И. В. Синтез и основные свойства ювелирно-поделочного малахита // Синтез минералов. Т. 1. Александров. Изд-во: ВНИИСИМС. 2000. 662 с.
3. Вертушков Г. Н. Веретенникова Т. Ю., Мазурин К. П. Месторождения малахита в окрестностях Нижнего Тагила // Минералогия и петрография Урала. 1976. Вып. 124. С. 3–21.
4. Герке К. М., Корост Д. В., Карсанина М. В. [и др.]. Изучение и анализ современных подходов к построению цифровых моделей ядра и методов моделирования многофазной фильтрации в масштабах порового пространства // Георесурсы. 2021. Т. 23, № 2. С. 197–213. <https://doi.org/10.18599/grs.2021.2.20>.
5. Григорьев Д. П. О генезисе натечных, или метакolloидных, колломорфных агрегатов минералов // Записки ВМО. 1953. Ч. 82. Вып. 1. С. 7–22.
6. Корост Д. В., Калмыков Г. А., Япаскурт В. О., Иванов М. К. Применение компьютерной микротомографии для изучения строения терригенных коллекторов // Геология нефти и газа. 2010. № 2. С. 36–42.
7. Мукенди Э. Б. Критерии геолого-промышленной оценки малахита Демократической Республики Конго: автореф. дис... канд. геолого-минерал. наук: 25.00.11. Москва, МГРИ. 2009. 21 с.
8. Пономарев В. С., Ерохин Ю. В. Микроэлементный состав малахита Меднорудянского месторождения // Уральская минералогическая школа–2005. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2005. С. 128–131.
9. Попова В. И., Попов В. А., Блинов И. А. О взаимоотношениях малахита и псевдомалахита в Меднорудянском месторождении (средний Урал) // Минералогия. 2015. № 2. С. 31–37.
10. Семёнов В. Б. Малахит. Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во. 1987. Т. 1. 239 с.; Т. 2. 159 с.
11. Слетов В. А. Малахит: ложные псевдосталактиты и «пузырьковые газмиты» // Новые данные о минералах. 2015. Вып. 50. С. 117–122.
12. Черненко Т. В., Мельников Е. П. Свойства и диагностика природного и синтетического малахита // Вестник геммологии. 2003. № 8–9. С. 11–26 (№ 8); С. 31–35 (№ 9).
13. Шуйский А. В. Экспериментальная минералогия и генезис выращиваемого малахита: автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.05. СПб. Изд-во: СПбГУ, 2015. 185 с.
14. Balitsky V. S., Bublikova T. M., Sorokina S. L., Balitskaya L. V., Shteinberg A. S. Man-made jewelry malachite // Gems and Gemology. 1987. V. 23. P. 152–157. <https://doi.org/10.5741/GEMS.23.3.152>.
15. Bublikova T. M., Balitsky V. S., Khanin D. A., Nekrasov A. N., Setkova T. V. Features of the internal structure of a synthetic malachite // Moscow university geology bulletin. 2019. V. 74, No. 1. P. 73–80. <https://doi.org/10.3103/S0145875219010034>.
16. King R. J. Azurite and malachite // Geology Today. 2001. V. 17, No. 4. P. 152–156. <https://doi.org/10.1046/j.0266-6979.2001.00294.x>.
17. Preis W., Gamsjäger H. // J. Chem. Thermodynamics. 2002. V. 34. P. 631. <http://dx.doi.org/10.1006/jcht.2002.0928>.