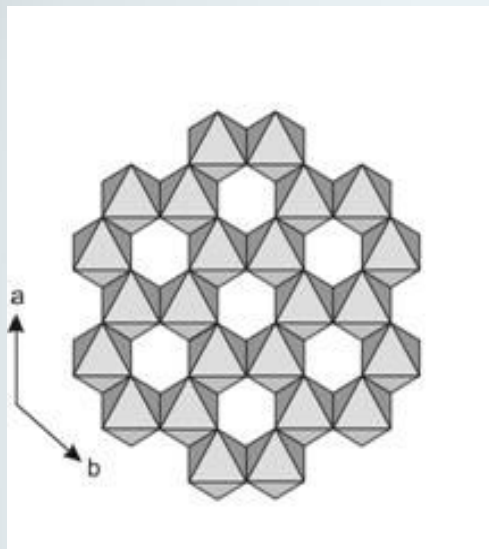




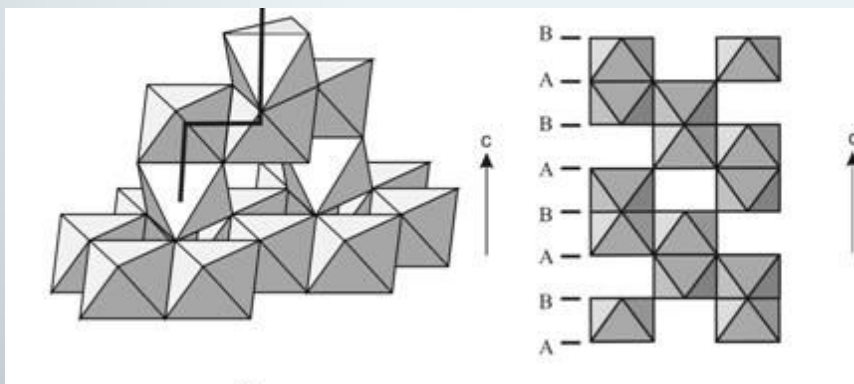
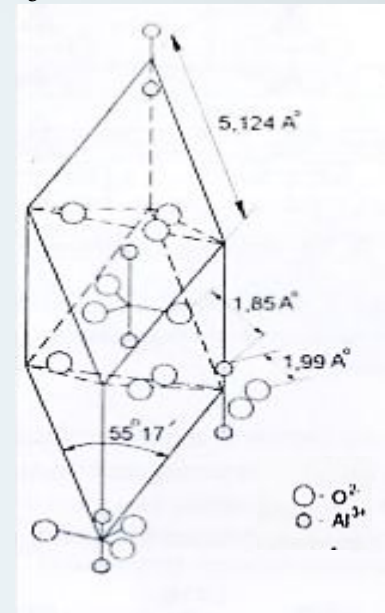
КОРУНД разновидности корунда



Корунд – тригональная α -модификация оксида алюминия (Al_2O_3), наиболее устойчивая в природных условиях, образуется в широком температурном интервале – $500\text{-}1500^\circ\text{C}$. Теоретически известны еще две полиморфные модификации – гексагональная β - Al_2O_3 и кубическая γ - Al_2O_3 .

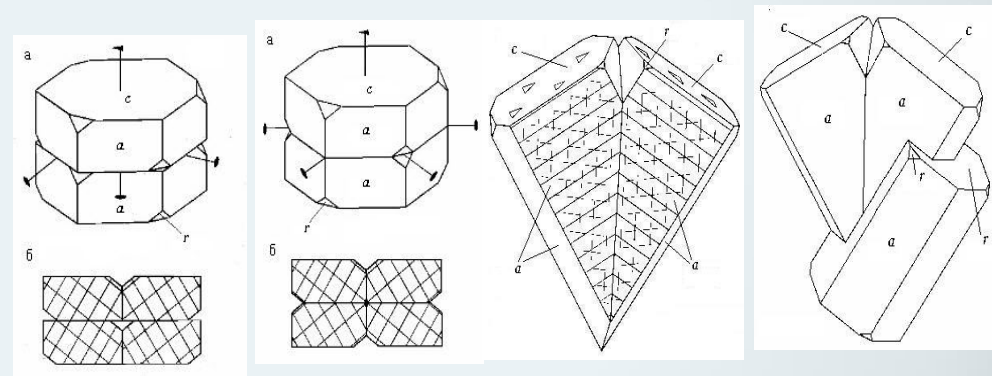
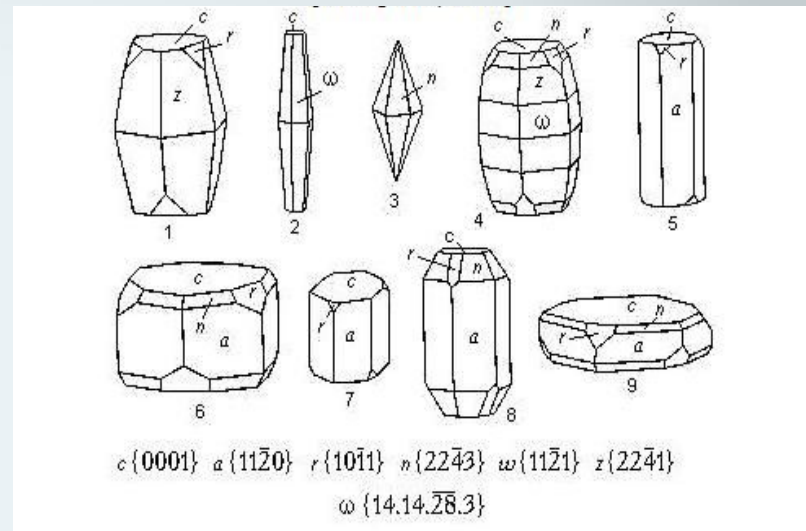


Основу кристаллической структуры корунда составляет двухслойная плотнейшая упаковка из атомов O^{2-} , $2/3$ октаэдрических пустот занято Al^{3+} . Октаэдры AlO_6 , соединяясь ребрами, образуют гексагональный узор сетки с шестерными кольцами. Сетки располагаются параллельно (0001). Связь Al-O – ионная со значительной долей ковалентной составляющей.



Соседние сетки повернуты на 60° (180°) и сдвинуты так, что вакантные октаэдры промежуточного слоя закрываются октаэдрами соседних слоев. Распределение вакантных октаэдров определяет тригональную симметрию корунда. В структуре корунда присутствуют пары гранносвязанных октаэдров, из которых формируются зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль c .

Наличие цепочечного мотива вдоль c и сеток, параллельных (0001) отражается в том, что для корундов характерны два облика кристаллов – уплощенный по (0001) и удлинненный по c . Морфология кристаллов природных корундов характеризуется довольно широким разнообразием габитусных форм – хорошо образованных бочонковидных, столбчатых, пирамидальных и пластинчатых кристаллов, достигающих иногда больших размеров (до дециметра в поперечнике). Соотношение размеров граней варьирует в зависимости от состава среды минералообразования: чем меньше в ней кремния и больше щелочных и щелочноземельных металлов, тем более удлинены кристаллы.



Нередко кристаллы корунда образуют сростки и двойники

Кристаллы непрозрачные, полупрозрачные до прозрачных. Чаще всего встречающиеся непрозрачные разновидности корунда окрашены, как правило, в синевато-, розовато-, желтовато-серый цвет.

Изредка встречаются кристаллы корунда с чередованием зон, окрашенных в красный, розовый и синий цвета.



Помимо одиночных кристаллов, корунд слагает сплошные зернистые массы серовато-черного цвета, называемые наждаками, с примесями гематита, магнетита, шпинели и других минералов.

По химическому составу корунд представляет собой свободный глинозем - окись алюминия Al_2O_3 (Al-53,2%;O-46,8%) с различными примесями. Не содержащий примесей Al_2O_3 бесцветен, окраску корунда обуславливают примеси, изоморфно замещающие алюминий во время процесса кристаллизации. Обычные примеси – 3d-ионы Cr и Fe, причем содержание Fe_2O_3 не превышает 2%, Cr_2O_3 – 4%. Кроме того, присутствуют 3d-ионы таких элементов как Sc, Ti, V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, имеющие неспаренные электроны на внешних орбиталях, размер ионов 3d – переходного элемента близок к размеру ионов Al^{3+} . Все 3d-элементы, если они присутствуют в корунде, будут участвовать в механизмах окраски. Наличие гранно связанных октаэдров определяет возможность возникновения взаимодействия металл-металл, т.е. возникновение кластера, наряду с изолированными центрами окраски.

Особенности кристаллического строения (плотнейшая гексагональная упаковка и прочные ионно-ковалентные связи) находят отражение в физических свойствах корунда – высокой твердости и плотности. Твердость корунда составляет по шкале Мооса 9, плотность колеблется от 3,95 г/см³ у бесцветного корунда до 4,01-4,10 г/см³ у темноокрашенных разновидностей.

Корунды не обладают спайностью, но у них обычно проявляется отдельность по (0001) и (1010) и реже по (1120). Кристаллы характеризуются довольно высокой хрупкостью, излом раковистый и неровный. Блеск стеклянный.

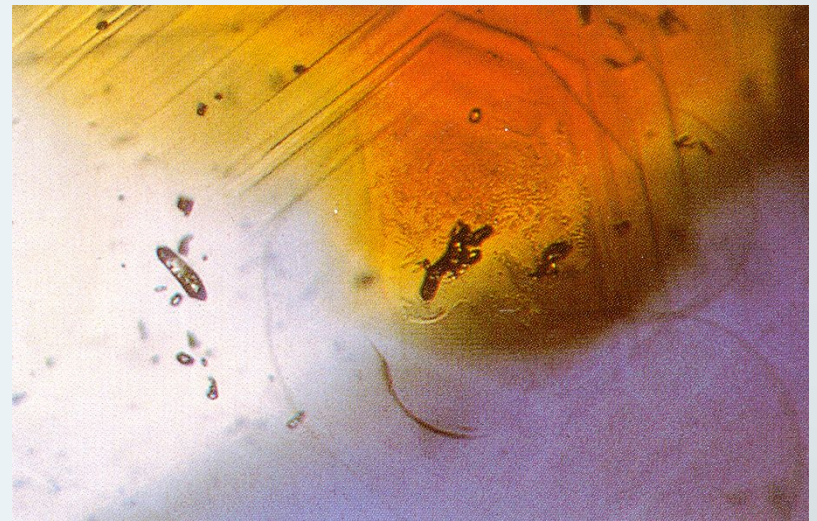
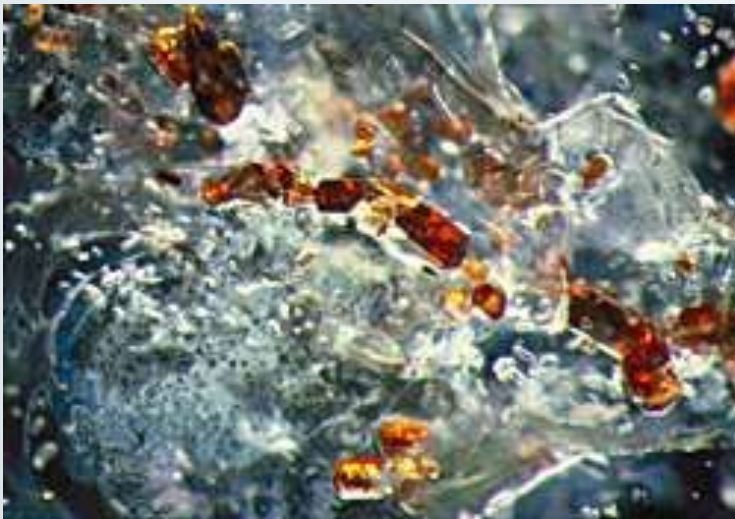
Корунд нерастворим в кислотах выдерживает нагрев до очень высоких температур (температура плавления – 2030⁰С).

Минерал одноосный, отрицательный. Показатели преломления n_e и n_o соответственно равны 1,758 и 1,767, вхождение в кристаллическую решетку Fe и Cr несколько увеличивает эти значения. Двупреломление ($n_o - n_e$) – 0,008-0,009, дисперсия 0,018. Окрашенные разновидности обладают отчетливым дихроизмом, цвета более насыщенные в направлении n_o .

Люминесценция корунда часто зависит от изоморфных примесей, входящих в структуру минерала. Кристаллы с изоморфной примесью хрома, марганца, титана и ванадия обладают люминесценцией, причем присутствие каждого из этих элементов вызывает свой характерный цвет люминесценции. Однако, следует учитывать, что хромофорные элементы входят в состав корунда в различных сочетаниях и количественных соотношениях, а примеси Fe²⁺ и Fe³⁺, содержащиеся в различных количествах практически во всех природных корундах, поглощают люминесценцию, вызванную воздействием источника дополнительной энергии (например, электромагнитного излучения). В геммологической практике чаще всего исследуют люминесценцию под действием ультрафиолетового света. Рубины в ультрафиолетовых лучах, как правило, характеризуются различной интенсивности красной люминесценцией, желтые и оранжевые корунды – соответственно желтой и оранжевой люминесценцией. Синие сапфиры, в основном, инертны.

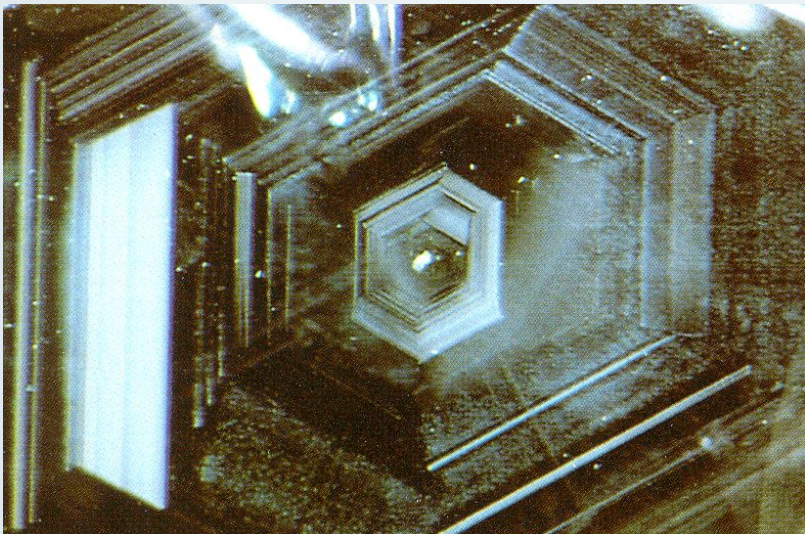
Внутреннее строение корундов очень многообразно и меняется не только в зависимости от источника происхождения (месторождения), но и наличия дополнительной обработки (облагораживания). Gubelin и Koivula предложили использовать при описании внутреннего строения камней термины, характеризующие время образования включений и структурных особенностей относительно минерала-хозяина. Таким образом, выделяются:

- протогенетические включения – твердофазные включения, образовавшиеся раньше минерала-хозяина и захваченные им в процессе роста. На протогенетический характер включений может указывать корродированность (растворение поверхности) минерала-включения и наличие трещин напряженности вокруг него (гало напряженности), хотя необходимо отметить, что эти признаки присутствуют не всегда. В корундах протогенетические включения представлены разнообразными минералами и реликтами магматического расплава (стеклом).

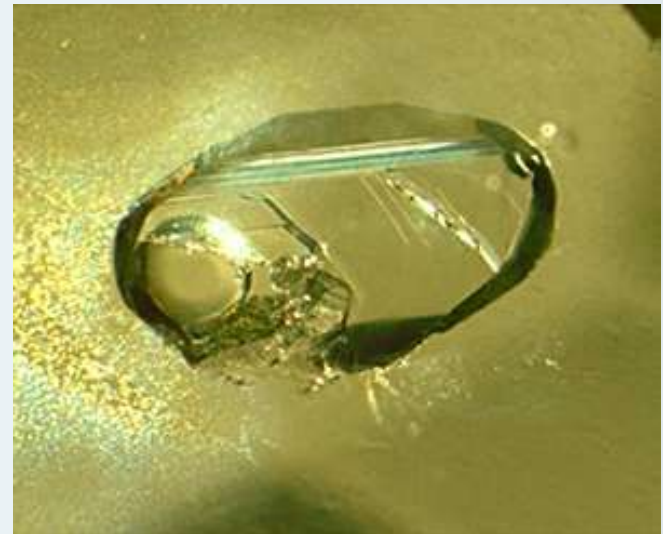


Включения кристаллов рутила в сапфире из Рок Крик (Монтана, США) - слева, ув. 25 х, и кристаллов апатита в сапфире из Колумбии – справа, ув. 40 х.

- Сингенетические включения образовались вместе и, одновременно, в «ловушке» минерала-хозяина. Они могут быть представлены однофазными (жидкость или минерал/стекло), двухфазными (жидкость + газ или жидкость + твердая фаза) или трехфазными образованиями (жидкость + газ + твердая фаза). В корундах такие включения встречаются очень часто, они представлены минеральными включениями /стеклом; первичными полостями (так называемыми отрицательными кристаллами), заполненными жидкостью, двух- или, очень редко, трехфазными включениями. К сингенетическим структурным особенностям относят ламелли первичного двойникования и зональность роста, выражающуюся в чередовании «слоев» – темных и светлых полос. В природных камнях такая зональность всегда следует граням кристаллов, т.е она прямолинейна, с резкими «угловатыми» поворотами.



Прямолинейная зональность роста, повторяющая гексагональные очертания кристалла сапфира из Монтаны, США, ув. 10 х.

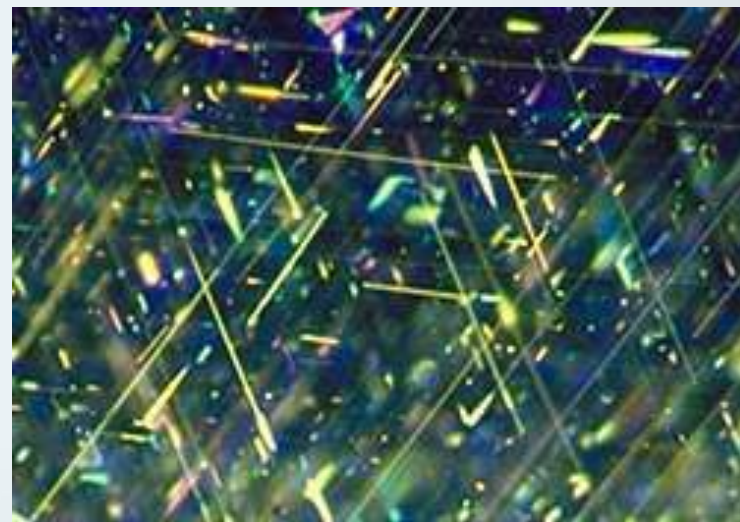
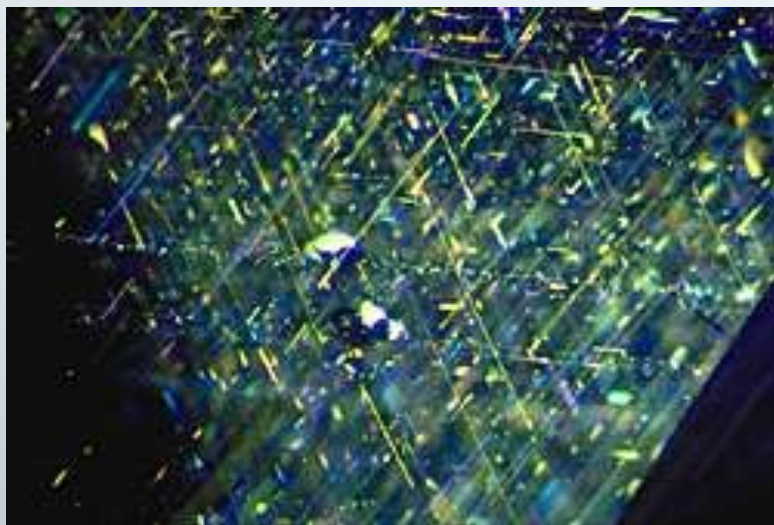


В корунде из Шри-Ланки отрицательный кристалл, заполненный жидкостью, содержит также пузырек газа и кластер кристаллов графита, ув. 25 х.

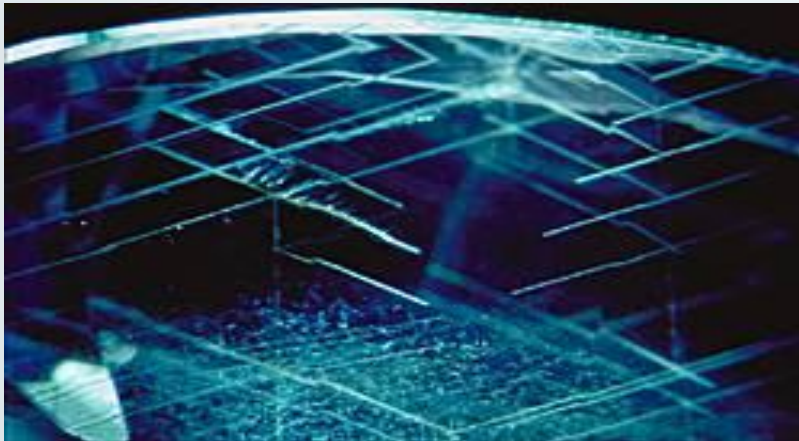
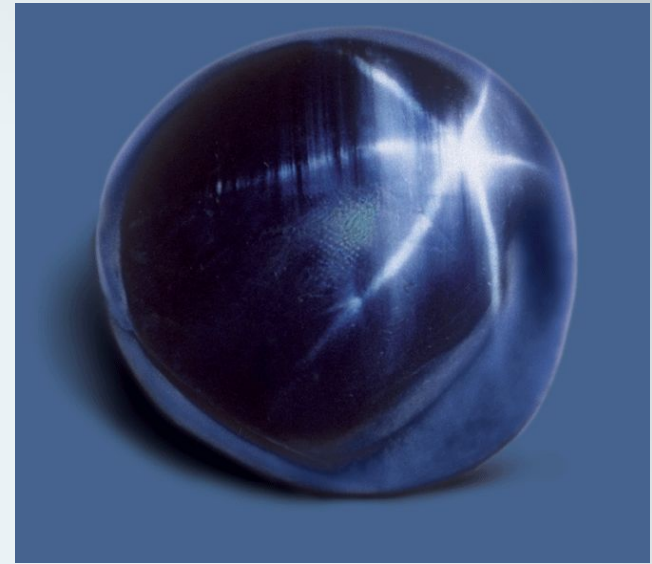
Многие исследователи считают также сингенетичными включения в трапич-корундах. Такие камни представляют собой кристаллы, разделенные на 6 секторов перпендикулярными базальной плоскости зонами, насыщенными включениями карбонатов, графита, оксидов железа, газовой-жидкими включениями. В трапич-корундах часто присутствует «ядро», также содержащее многочисленные включения.



- Эпигенетические (вторичные) включения образовались после минерала-хозяина. Твердфазные включения этого типа представлены пылеобразными частицами, иглами, пластинками минералов сформировавшимися в результате экссольюции (распада твердого раствора), расположенными закономерно. В корундах наиболее распространены включения рутила, гематита, ильменита, бемита. Плотную массу таких включений называют «шелк» (см. рис., слева ув. 45 х, справа – рутиловый «шелк»).



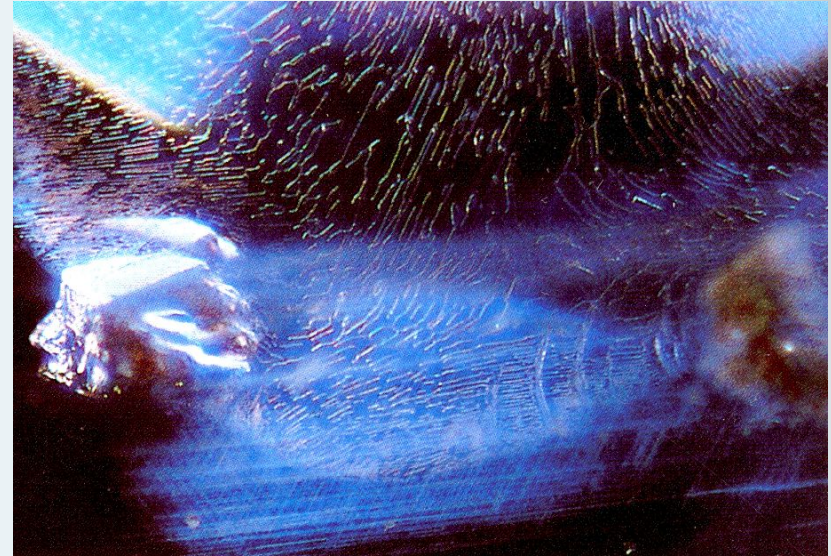
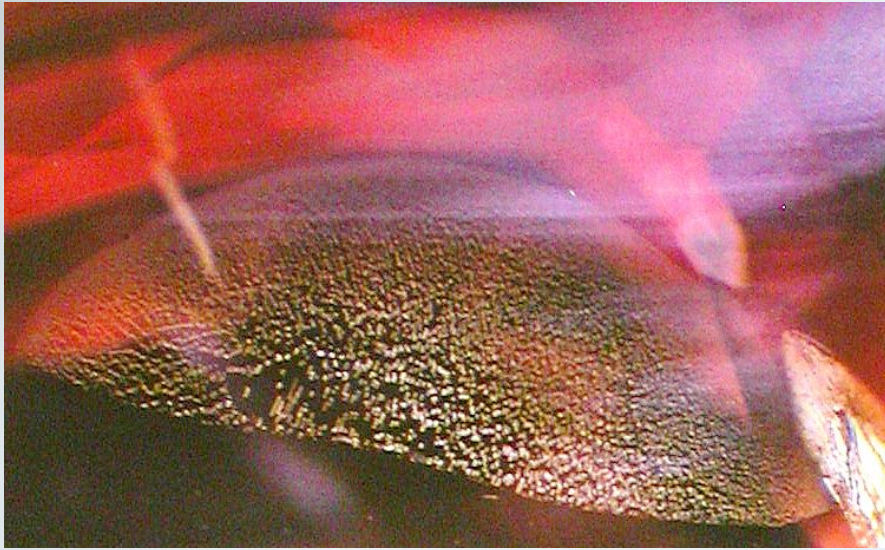
Микроскопические включения рутила образуют ориентированные вроски в трех направлениях, у которых ребра [001] параллельны ребрам [1120] корунда. Включения располагаются под углом $60/120^\circ$ друг к другу, на базопинакоиде кристаллов отчетливо проявляется астеризм в виде шестилучевой звезды, связанный с отражением света от закономерно ориентированных вросков рутила. Образование «звезды» возможно не только благодаря включениям рутила, но и гематита, ильменита, тяготеющим к ребрам (1010) корунда.



Еще одно исключительное включение в корундах – бемит, обычно образующийся вдоль ромбоэдрических граней в трех направлениях ($86,1/93,9^\circ$), два направления лежат в одной плоскости. Такие включения напоминают рутиловый «шелк».

Чрезвычайно распространенное в корундах эпигенетическое включение – вторичные полости. Это нарушения, образовавшиеся в уже сформированном кристалле, часто заполняются жидкостью, или жидкостью и газом, жидкостью и твердым материалом, жидкостью + твердым материалом + газ, получили название «залеченных» трещин. Часто они имеют характерную форму в виде «отпечатков пальцев», «перьев», «флагов» .

«Залеченные» трещины – «отпечатки пальцев» в рубине из Шри-Ланки (слева, ув. 15х) и сапфире из Таиланда (справа, ув. 35 х) .



Для корундов многих месторождений характерны ламеллы полисинтетического (вторичного) двойникования, развитые в трех направлениях под углами $86,1/93,1^{\circ}$, параллельные граням ромбоэдра (см. рис. ув. 25 х), иногда сопровождаемые иглами бемита.



Природный корунд применяется в качестве сырья для производства абразивных материалов, и в небольшом количестве используется как огнеупорный материал.

Прозрачные и красиво окрашенные разновидности корунда используются в ювелирном деле. Их объединяют под общим названием «благородные» или ювелирные корунды. Наиболее известны красная разновидность – рубин и синяя – сапфир.

Рубин чаще всего представлен короткостолбчатыми кристаллами с преобладающим развитием граней гексагональной призмы и пинакоида. Подчиненное значение имеют грани ромбоэдра (1011) и дипирамиды (2243). На гранях пинакоида часто отмечается характерная тонкая сетка из равносторонних треугольников, образующихся за счет пересечения штрихов, расходящихся под углом 120° . Штриховатость связана с полисинтетическим двойникованием кристаллов по (1011). Грани призмы осложнены ступеньками.



Для сапфира более характерны кристаллы гексагонально-дипирамидального и бочонковидного облика, хотя отмечаются и таблитчатые и ромбоэдрические формы.

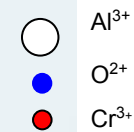
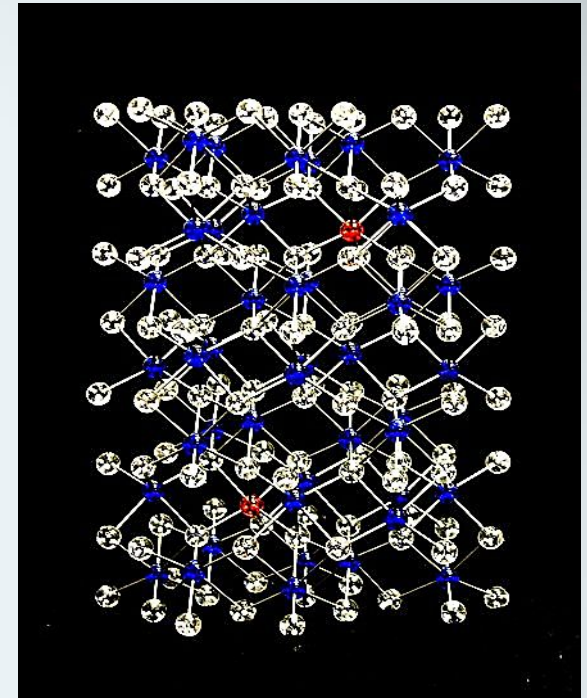


Для усиления окраски ограненных корундов их обычно обрабатывают так, чтобы таблица располагалась параллельно базопинакоиду, но когда кристаллы имеют слишком темную окраску, таблицу располагают параллельно оси *c*. Для полупрозрачных корундов, и корундов с эффектом астеризма используют огранку кабошон, основание кабошона ориентируют также параллельно базопинакоиду. Замутненный и трещиноватый материал обрабатывается в виде шариков и бусин.

В рубине часть ионов алюминия замещена ионами трехвалентного хрома, полностью имитирующего в структуре положение ионов Al^{3+} . Заметная концентрация изоморфных ионов хрома допускает возможность образования в структуре минерала пар $Cr^{3+} - Cr^{3+}$ с расстояниями между ионами $2,73 \text{ \AA}$ (эффективный радиус $Cr^{3+}=65\text{\AA}$). Это приводит к соответствующему увеличению параметров элементарной ячейки. Большой атомный вес хрома по сравнению с алюминием обуславливает также возрастание по мере замещения им ионов Al^{3+} плотности и показателя преломления, а также изменение других физических свойств минерала. Вместе с этим появляется полоса поглощения света с максимумом около 550 нм , обуславливающая красный цвет рубина.

Коричневый оттенок рубинов связан с присутствием ионов железа (Fe^{3+}), для таких камней характерно усиление коротковолнового ультрафиолетового поглощения.

Фиолетовый оттенок рубинам придают примеси ванадия (V^{3+}), они же в сочетании с Cr^{3+} могут вызывать александритоподобный эффект у корундов.



В других окрашенных разновидностях корунда роль хромофорных компонентов играют главным образом железо, титан, марганец и ванадий, вхождение которых в различных валентных соотношениях, сочетаниях и количествах и обуславливает широкую цветовую гамму остальных драгоценных разновидностей этого минерала. Собственно сапфиры обязаны своей яркой синей окраской структурному вхождению в корунд обменно-связанных пар $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$, изолированным Fe^{3+} в различных количественных комбинациях. Появление зеленого оттенка, а затем смена его зеленым и желтым цветом связаны с увеличением в этом ряду разновидностей минерала роли Fe^{2+} при одновременном уменьшении отношения обменно-связанных пар $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$. Цвет желтого корунда также может быть обусловлен наличием примесей ионов Fe^{3+} или Mg^{2+} в сочетании с дырочным центром ($\text{Mg}^{2+} - \text{O}^-$). Присутствие в корунде наряду с трехвалентным железом Mn^{4+} обуславливает коричневый цвет минерала. Розовато-оранжевая окраска обусловлена комбинацией Cr^{3+} в сочетании с центром окраски $\text{Mg}^{2+} - \text{O}^-$. Комбинация Cr^{3+} с $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ придает корундам пурпурный и фиолетовый цвет, розовая окраска связана Cr^{3+} или Ti^{3+} .



Корунды различных месторождений характеризуются разнообразными качественными и количественными соотношениями хромофорных центров. Как следствие, в окраске камней может проявляться характерная цветовая гамма, присущая конкретному источнику происхождения.

Корунд принадлежит к числу полигенных минералов, распространен довольно широко и встречается среди разнообразных по составу и происхождению горных пород. Как породообразующий минерал он наблюдается в некоторых кристаллических сланцах и роговиках высоких ступеней метаморфизма, скарнированных мраморах, вторичных кварцитах, корундовых сиенит-пегматитах и плагиоклазитах (плюмазитах, кыштымитах, марундитах). В виде примеси он отмечен в перидотитах, щелочных и нефелиновых сиенитах, гранитах, гранитных пегматитах, базальтах, андезитах, трахитах и других магматических породах. Ввиду высокой твердости и устойчивости к выветриванию корунд является обычным минералом россыпей.

Разнообразие окрасок благородного корунда и связанных с ними собственных названий способствует терминологической неопределенности наименований. Если название «рубин» более или менее единодушно присваивается прозрачным корундам красного цвета различной интенсивности и оттенков, то термин «сапфир» в литературе (Ю.П. Солодова, А.Н. Платонов, Е.Я. Киевленко и др.) принадлежит камням различной окраски. Сапфирами называют прозрачные корунды синего цвета различной интенсивности и оттенков (собственно сапфиры), а также розовые, зеленые, фиолетовые, коричневые, желтые, оранжевые и другие благородные корунды. Некоторые ювелирные разновидности имеют собственные названия: лейкосапфиром называется бесцветный прозрачный, а падпараджей – розово-оранжевый прозрачный корунд.





По номенклатуре СИВЮ (Международная конфедерация по ювелирным камням, изделиям из серебра, алмазам и жемчугу) к разновидностям корунда относятся красный рубин, синий сапфир и корунды всех цветов, кроме синего и красного; коммерческие названия предполагают употребление терминов рубин и сапфир, соответственно, для красной и синей разновидности, а корунды всех прочих цветов (кроме падпараджи – оранжевого) предлагается именовать сапфирами, но с обязательным обозначением цвета (например, зеленый сапфир, черный сапфир).

На рисунке: цвет рубина по версии Швейцарского Геммологического института

Российское законодательство не дает четкого определения понятиям «природный рубин» и «природный сапфир», хотя и оперирует ими (ФЗ «О драгоценных металлах и драгоценных камнях», УК РФ). В 2008 г. в действие введены СТО 45866412-10-2008 «Рубины природные необработанные (в сырье). Технические условия», СТО 45866412-09-2008 «Сапфиры природные необработанные (в сырье). Технические условия», СТО 45866412-06-2008 «Рубины природные обработанные (ограненные вставки). Технические условия», СТО 45866412-05-2008 «Сапфиры природные обработанные (ограненные вставки). Технические условия», разработанные ГОХРАНОм России и являющиеся стандартом организации. СТО предназначены для аттестации, классификации и сортировки природных рубинов и сапфиров на территории РФ в соответствии с нормами действующего законодательства и содержат определения понятий «рубин» и «сапфир». Необходимо отметить, что хотя перечисленные выше документы являются только стандартом предприятия, фактически они применяются для аттестации рубинов и сапфиров при отпуске (зачислении) из Госфонда РФ, пересечении границы РФ (ввозе и вывозе), осуществлении государственного контроля за качеством сортировки и оценки драгоценных камней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буканов В.В. Цветные камни. Энциклопедия. Спб., 2008.
2. Булах А.Г. Общая минералогия. Спб., Изд-во Спб. Университета, 1999.
3. Дыбков В.Ф., Карякин А.Е., Никитин В.Д., Татаринов П.М. Курс месторождений неметаллических полезных ископаемых. М., «Недра», 1969.
4. Киевленко Е.Я. Геология самоцветов. М., Земля. Ассоциация Экост, 2001.
5. Киевленко Е.Я., Сенкевич Н.Н., Гаврилов А.П. Геология месторождений драгоценных камней, М., Недра, 1982.
6. Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С. Природа окраски самоцветов. М., Недра, 1984.
7. Gubelin E.J., Koivula J.I. Photoatlas of inclusions in Gemstones. Vol. 1. Basel, Opinio, 2004.
8. Gubelin E.J., Koivula J.I. Photoatlas of inclusions in Gemstones. Vol. 3. Basel, Opinio, 2008.
9. Schmetzer K., Hanni H.A., Bernhardt H.-J., Schwarz D. Trapiche Rubies GEMS & GEMOLOGY, 1996
10. www.geo.web.ru
11. www.ruby-sapphire.com
12. www.ssef.ch
13. www.webmineral.ru
14. www.wiki.web.ru