

# ***Красные камни***

К драгоценным красным камням относятся:

пироп, альмандин, рубин, шпинель.



# Пироп

Минерал назван так за свой ярко-красный цвет («пиропос» по-гречески - подобный огню). Яркий цвет, значительная твердость, близкий к алмазному блеск - все это позволило относить пироп к числу красивейших ювелирных камней. Ювелирный пироп известен на мировом рынке и под коммерческими названиями: аризонский, колорадский, богемский и капский рубин.



Пироп из кимберлитов.  
Трубка «Мир» (Якутия).  
Размер зёрен до 5 мм.



В отличие от многих других красных камней, попадавших в Европу из Азии, пироп расхордилсх по миру из Центральной Европы, из Богемии. Археологи находили украшения с этим камнем, датируемые II в. Письменные упоминания о богемском гранате встречаются с XVI в., но известно, что уже в XIII веке богемские крестьяне собирали зёрна граната на своих полях. Были времена, когда крупные пиропы ценились наравне с рубинами той же величины. Один из найденных здесь экземпляров размером с голубиное яйцо принадлежал большому знатоку и ценителю драгоценных камней императору Рудольфу II (1552- 1612).

С открытием знаменитых алмазоносных трубок (так называемых трубок взрыва) в Южной Африке был найден ещё один источник ярко-красных пиропов (часто более крупных, чем в Богемии), которые сначала приняли за рубины. Долгое время эти камни и продавались под названием "капские рубины". Позднее такие гранаты обнаружили в ряде районов Северной и Южной Америки, в Австралии. Основной источник ювелирных пиропов - Чехия, где в 60 км севернее Праги находится район добычи лучших в мире огненно-красных камней..

Пироп извлекается попутно с алмазами из кимберлитов Якутии, Южной Африки и Танзании. Пиропы очень хорошего качества встречаются на о. Шри-Ланка в комплексных россыпях драгоценных камней



Пироп - магматический минерал, встречающийся в виде равномерной вкрапленности в некоторых ультраосновных породах (кимберлитах, гранатовых перидотитах и пироксенитах), а также в россыпях, образовавшихся в результате разрушения этих пород. Пироп сравнительно широко распространен, однако его промышленные скопления известны только в алмазоносных кимберлитах Якутии и Африки, а также в эруптивных базальтовых брекчиях Чехии. С этими коренными источниками связаны и промышленные россыпи пироба, главным образом элювиально-делювиального происхождения.[ген\\_классиф\\_пироп.doc](#)

## МАГМАТИЧЕСКИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождения ювелирного пироба связаны с алмазоносными кимберлитами и с некоторыми эруптивными базальтовыми брекчиями, содержащими обломки пиробовых перидотитов.

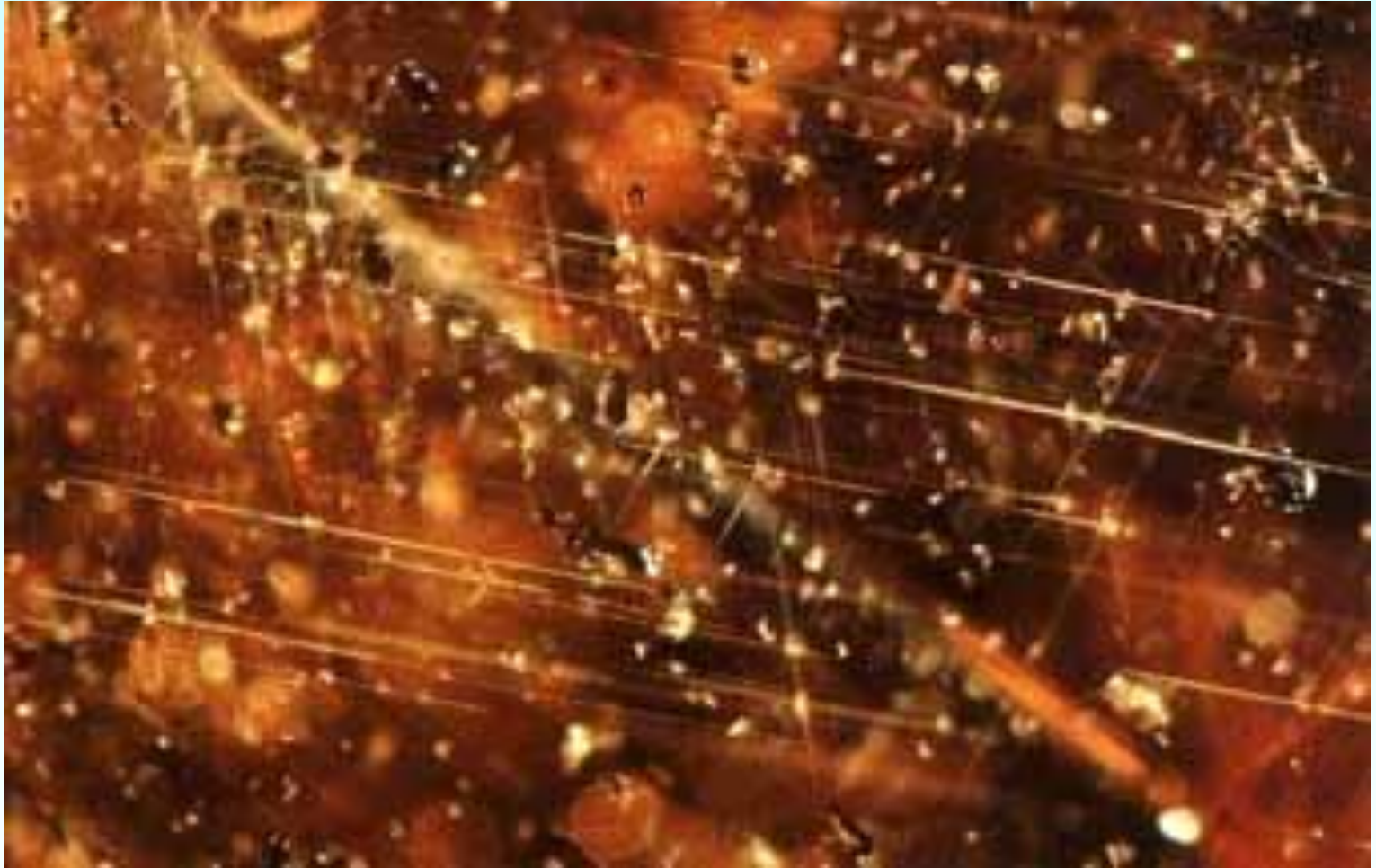
**Кимберлиты.** Скопления ювелирного пироба известны как в алмазоносных, так и в неалмазоносных кимберлитах.



Пироп встречается в обломках кристаллических пород в виде зерен размером от нескольких до 13-30 мм. В зернах пироба часты включения рутила, магнетита и хромдиопсида. Масса ограненных аризонских пиропов 0.5-1.5 карата, иногда до 5 каратов. Аризонские диатремы - источник промышленных россыпей.

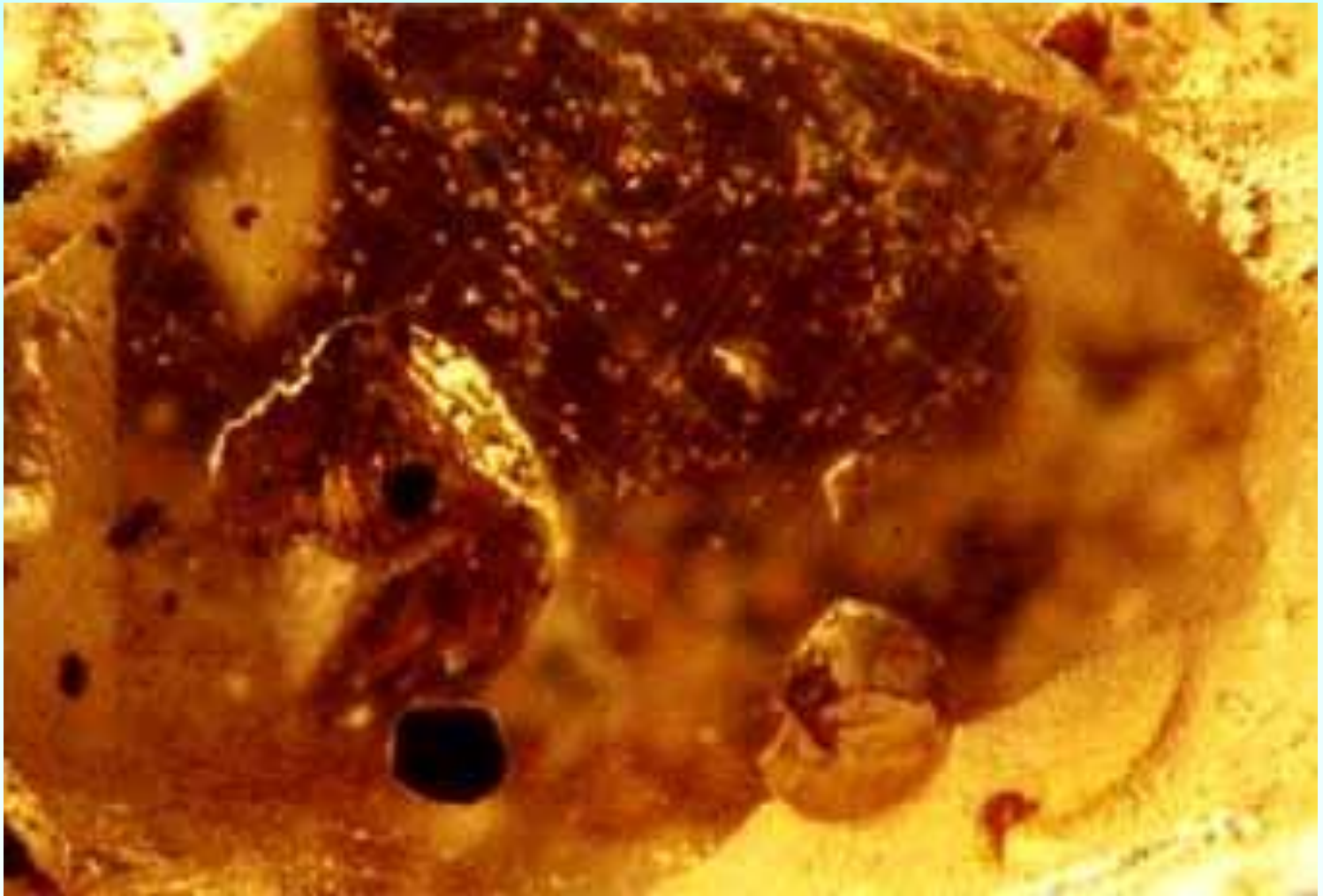
**Базальтовые эруптивные брекчии.** К этому типу относятся знаменитые месторождения пироба в Чехии. По морфологии и некоторым особенностям внутреннего строения они напоминают кимберлитовые трубки, однако Л. Сикора и многие другие исследователи считают их разновидностью диатрем, связанных со щелочнобазальтовым магматизмом. Эти трубки неалмазоносны и входят в состав миоценового вулканогенного комплекса Чешского среднегорья. Пироп содержится в эруптивных обломках гранатовых перидотитов, тела которых в районе Чешского среднегорья залегают на глубине до нескольких сот метров.

# Включения в пиропе



Включения пирита и двух разновидностей рутила в пиропе (умбалите).

Ширина картинки 1 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)

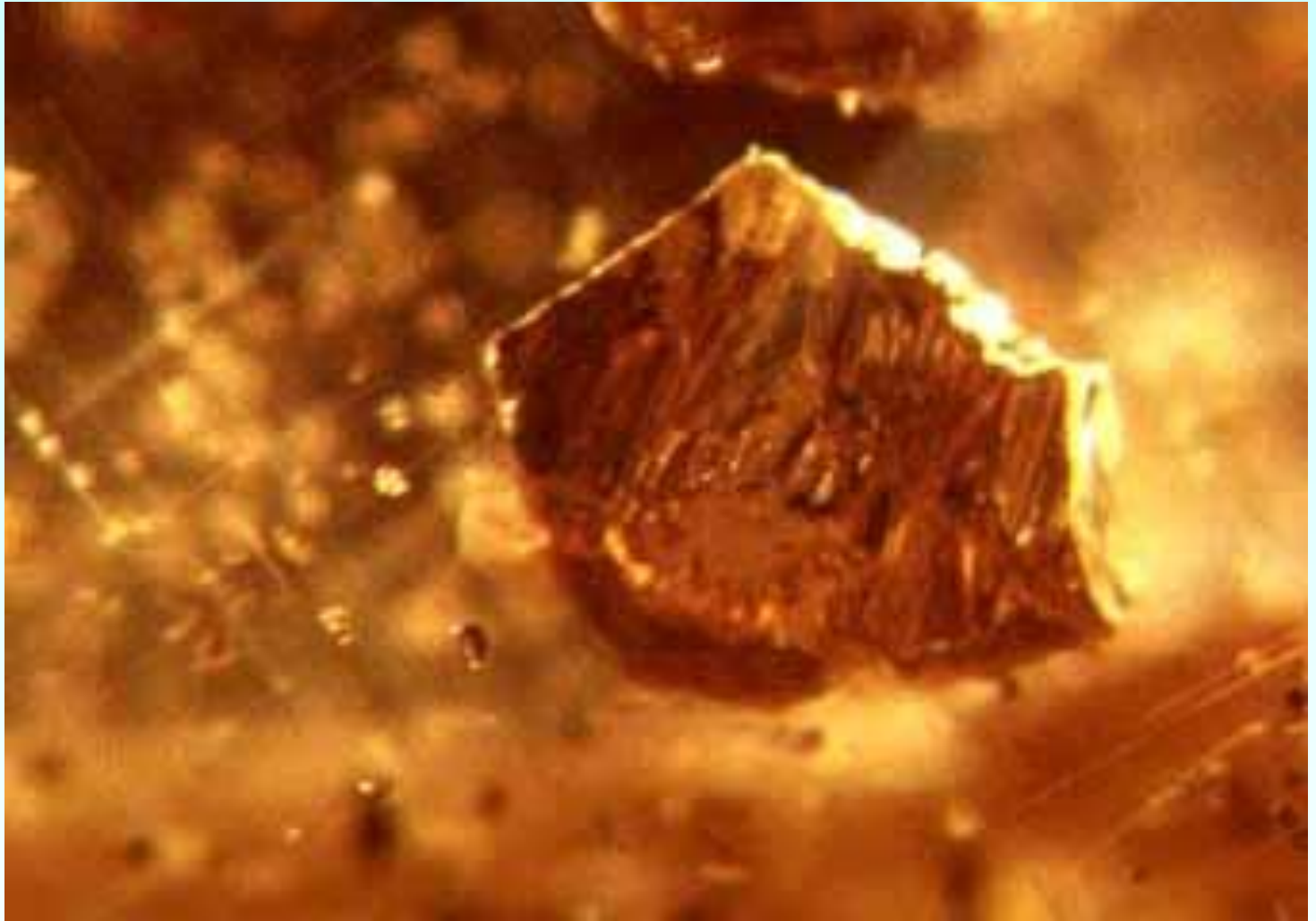


Апатит, рутил, циркон и пирит в пиропе.  
Ширина картинки 1 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)



Звезды рутила и апатит на пересечении игл рутила в пиропе (Африка, Умба).  
Ширина картинка 1 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)

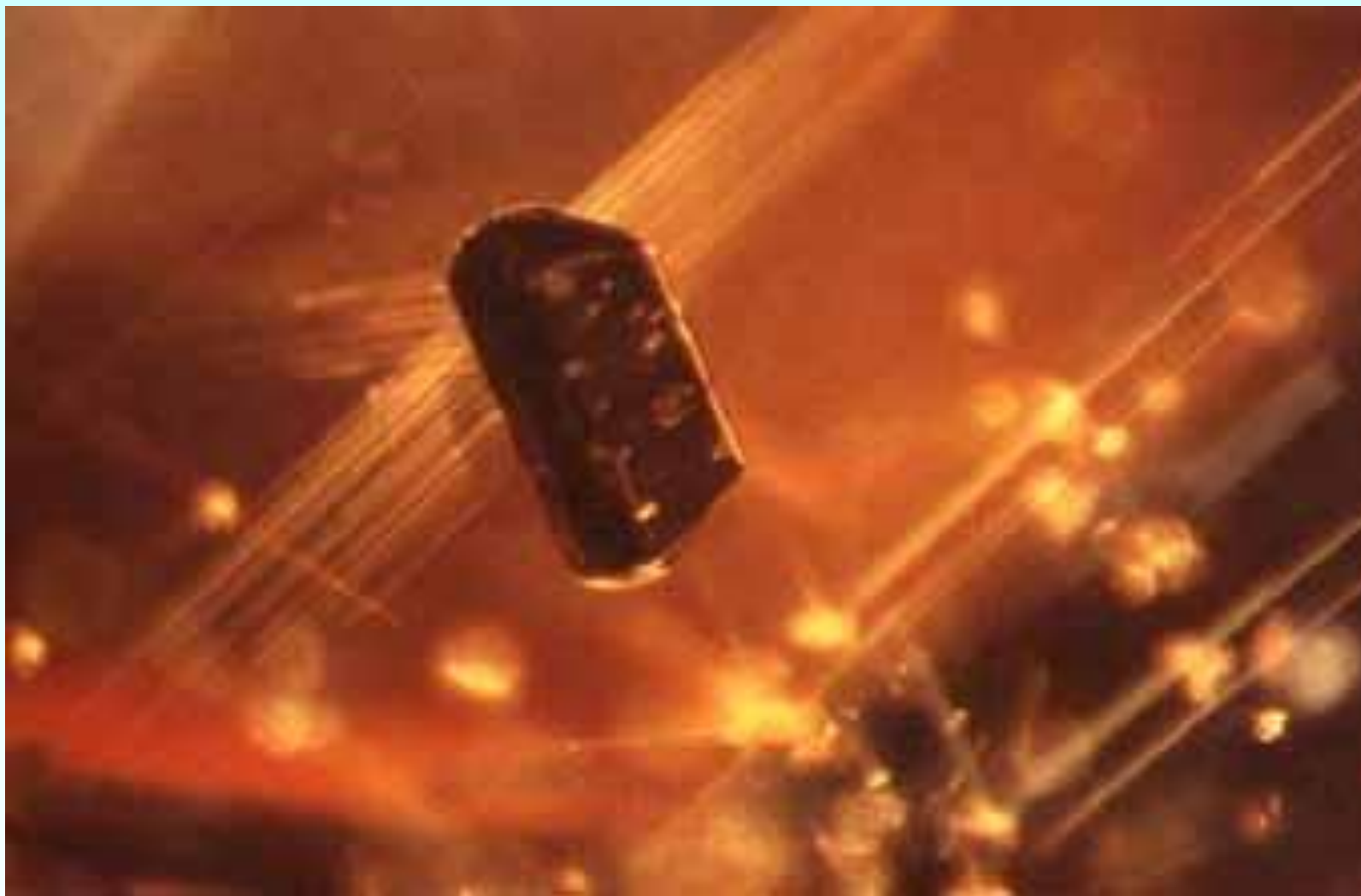




Кристаллы пирита в пиропе (Африка, Умба).  
Ширина картинки 0,25 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)



Циркон в пиропе (Африка, Умба).  
Размер включения 0,08 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)

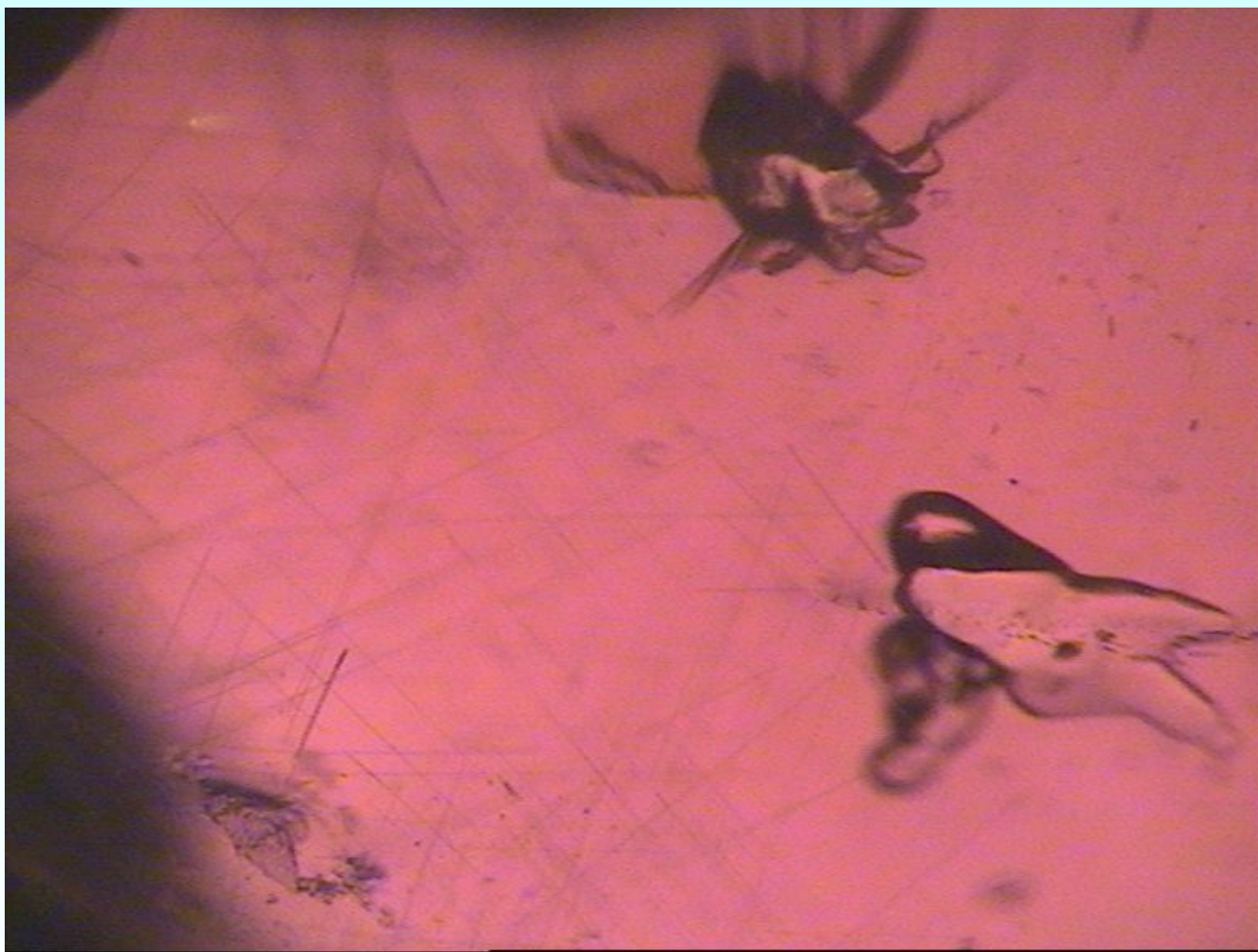


Две морфологические формы рутила в пиропе (Африка, Умба).  
Размер включения 0,08 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)

# *Следующие 4 слайда – бусы из пироба!*



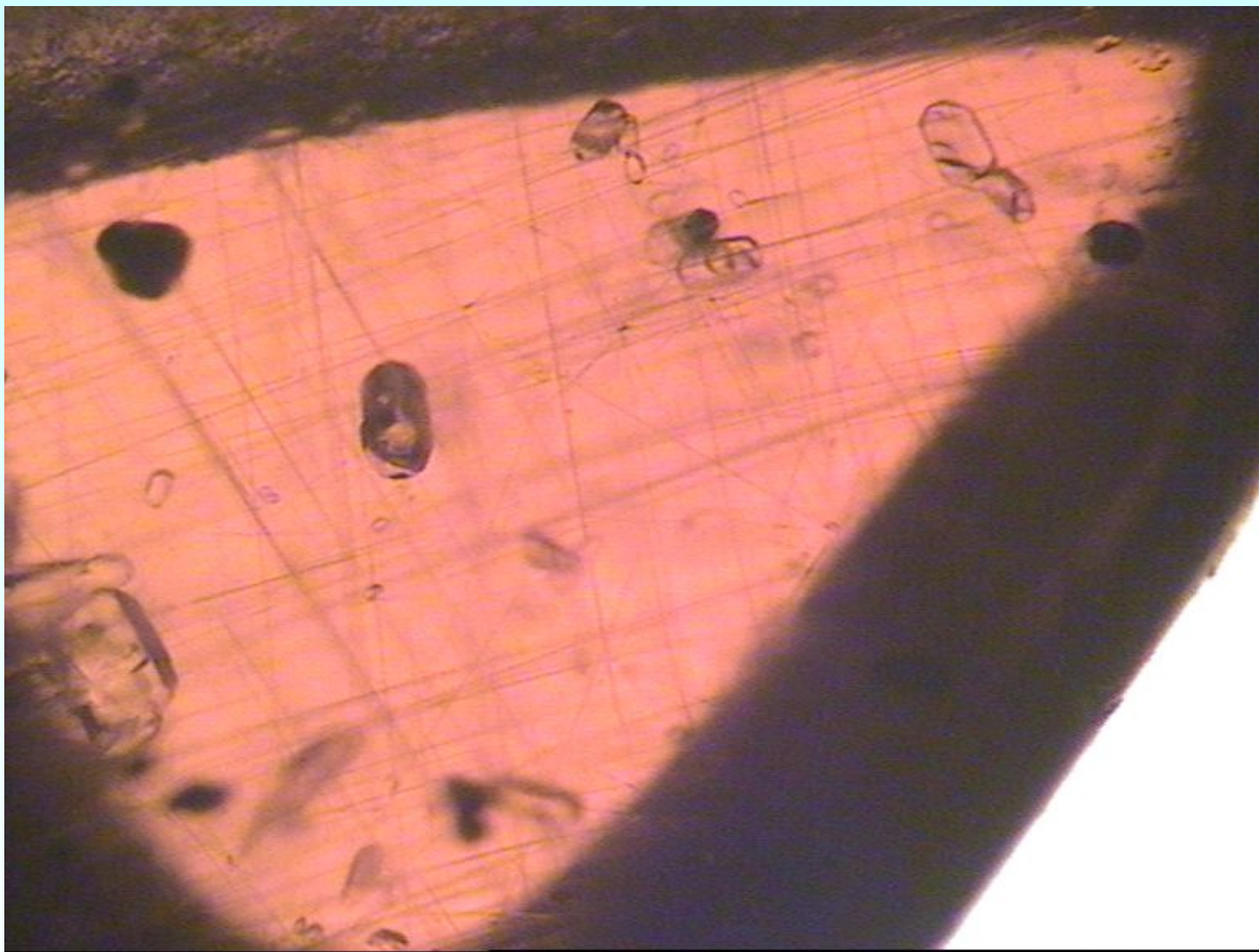
*Магнетит, монацит и циркон в гранате в бусинке.  
Ширина картинки 0,5 мм.*



*Иголки рутила и кристаллик монацита в бусинке из граната. Ширина картинки 0,5 мм.*



*Кристаллик циркона с плеохраичным двориком в бусинке. Ширина картинки 0,5 мм.*

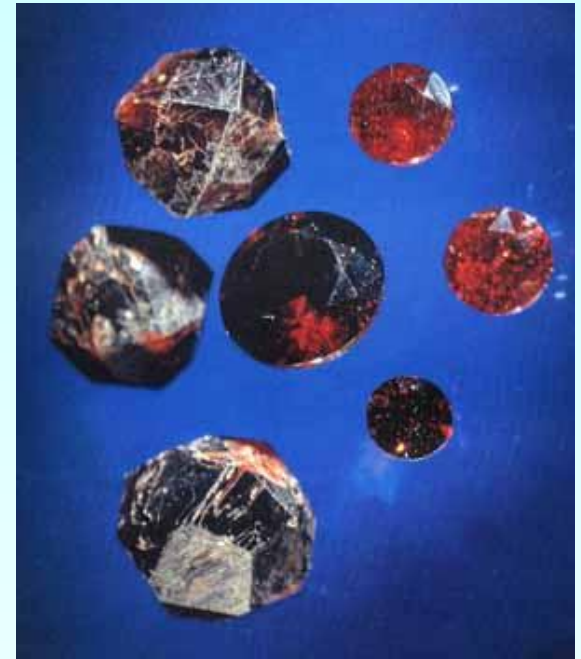


*Рутил, циркон и монацит в бусинке из граната.  
Ширина картинки 0,5 мм.*



# Альмандин.

Название этой разновидности граната происходит от латинского «alabandicus» - так Плиний именовал камни, обработанные в Алабанде, районе Малой Азии, где этот минерал обрабатывали и продавали. Это же, вероятно, объясняет и другое его название - "восточный гранат" в отличие от пироба, который исторически считался европейским камнем. Альмандины, добытые на Цейлоне (ныне Шри-Ланка), продавались под названием "цейлонский рубин". Цвет альмандина - вишнёвый, малиново-красный с фиолетовым или иногда оранжевым оттенком.



Гранаты. Средний Урал, Россия.  
Коллекция А.Канонерова.  
*Из книги Камни мира. 2003 г.*





Из ювелирных гранатов альмандин наиболее распространен. Самые ценные камни добываются в россыпях Индии и о. Шри-Ланка. В Австралии альмандин встречался в золотоносных россыпях. Ювелирный альмандин известен в пегматитах Бразилии и о. Мадагаскар, а также в метаморфических сланцах Аляски, Карелии, Урала и ряда других районов мира, где, как правило, он извлекается попутно с абразивным сырьем и другими полезными ископаемыми. Ценится альмандин сравнительно недорого. Месторождения альмандина относятся к магматическому классу, пегматитам, метаморфогенному классу и россыпям ген. Месторождения альмандина относятся к магматическому классу, пегматитам, метаморфогенному классу и россыпям ген

## МАГМАТИЧЕСКИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождения ювелирного альмандина этого класса связаны с молодыми эффузивными и субвулканическими породами кислого и среднего состава, содержащими вкрапленники хорошо ограненных кристаллов граната. Альмандинсодержащие вулканические породы известны в Восточных Карпатах (Чехия) и Закарпатье (Украина), а также в Испании, КНР, Японии, США и других странах.



Гранаты из эффузивов в качестве ювелирного сырья почти не изучены, хотя они в большинстве случаев прозрачны, а их зерна достигают 5-8 мм в диаметре. Добыча алмаنديна из крепких неизменных эффузивных пород нереальна, но месторождения этого типа могут давать начало делювиальным и аллювиальным россыпям. Такие россыпи известны в Закарпатье, Чехии и Испании (месторождение абразивных гранатов в провинции Альмерия).



В **России** алмандин – содержащие эффузивы и субвулканические риолит-дацитовые тела известны на Чукотке. Цвет алмаنديна розовато- и оранжево-бурый, вишнево-красный; кристаллы, как правило, прозрачны, иногда с включениями магнетита, шпинели, кварца и биотита. Размер зерен 0,5-5,0 мм. В **Украине**, в Закарпатье вкрапленники темно-красного алмаنديна размером 2-6 мм встречаются в риолит- и андезит-дацитах, а также в аналогичных по составу туфах. Они прозрачны, но иногда прорастают рутилом, брукитом и магнетитом.

В **США**, в шт. Невада прозрачные темно-красные кристаллы граната размером от 2 до 10-12 мм встречаются в плиоценовых риолитах в округлых полостях - жеодах с белым зернистым кварцем. По составу это алмандин-спессартин, содержащий 69.3 % алмандинового компонента.



## ПЕГМАТИТОВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Эти месторождения не имеют самостоятельного значения, но являются важным источником высокосортного ювелирного альмандина в россыпях. Альмандин нередко встречается в аплитовидных зонах гранитных пегматитов, залегающих в гранитах, кристаллических сланцах и гнейсах. Скопления крупных гранатов отмечены главным образом в редкометальных (мусковит-берилловых) пегматитах, формирующихся в слюдяных, биотит-гранатовых, дистеновых и ставролитовых гнейсах и сланцах.

## МЕТАМОРФОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Альмандин является обычным минералом горных пород, претерпевших региональный метаморфизм эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций. Скопления альмандина в кристаллических сланцах и гнейсах представляют собой главный промышленный тип коренных месторождений и являются источником крупных россыпей.

**Россия.** На северном берегу Ладожского озера находится *Кительское месторождение* альмандина, относящееся к этому типу. Наибольшая концентрация наблюдается в сильноплочатых сланцах, богатых силлиманитом и биотитом.

**В Индии** альмандином и силлиманитом богаты бенгальские гнейсы - источники крупных аллювиальных россыпей. В штатах Бихар (районы Хазарибаг и Аравелли) и Раджастхан (район Кишенгарх) чистые альмандины встречаются в крупно кристаллических сланцах.

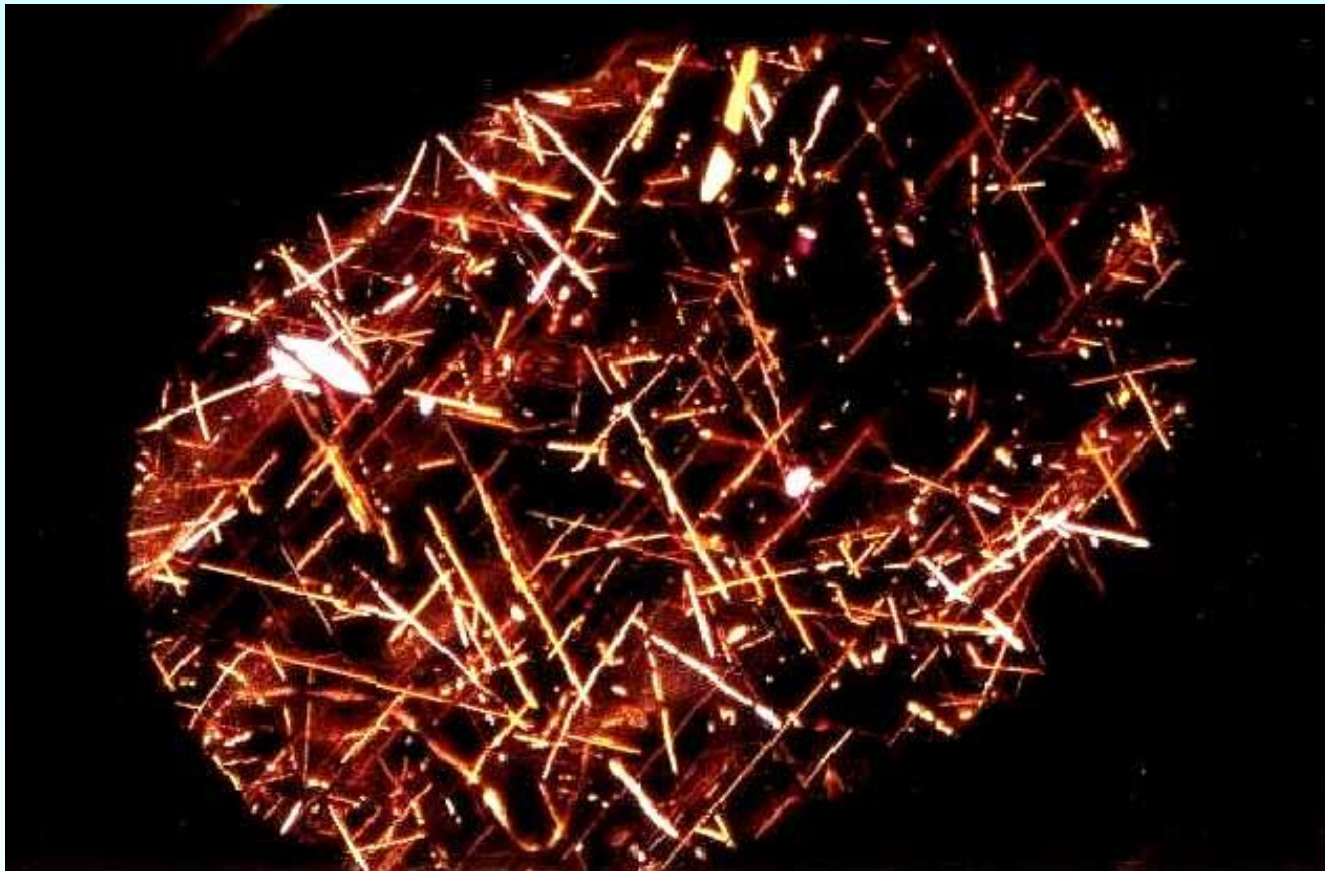
На **о. Шри-Ланка** скопления ювелирного альмандина приурочены к породам кварц-силлиманит-гранатового состава, протягивающимся широкой полосой от юго-западного к северо-восточному берегу острова в районе Тринкомали.



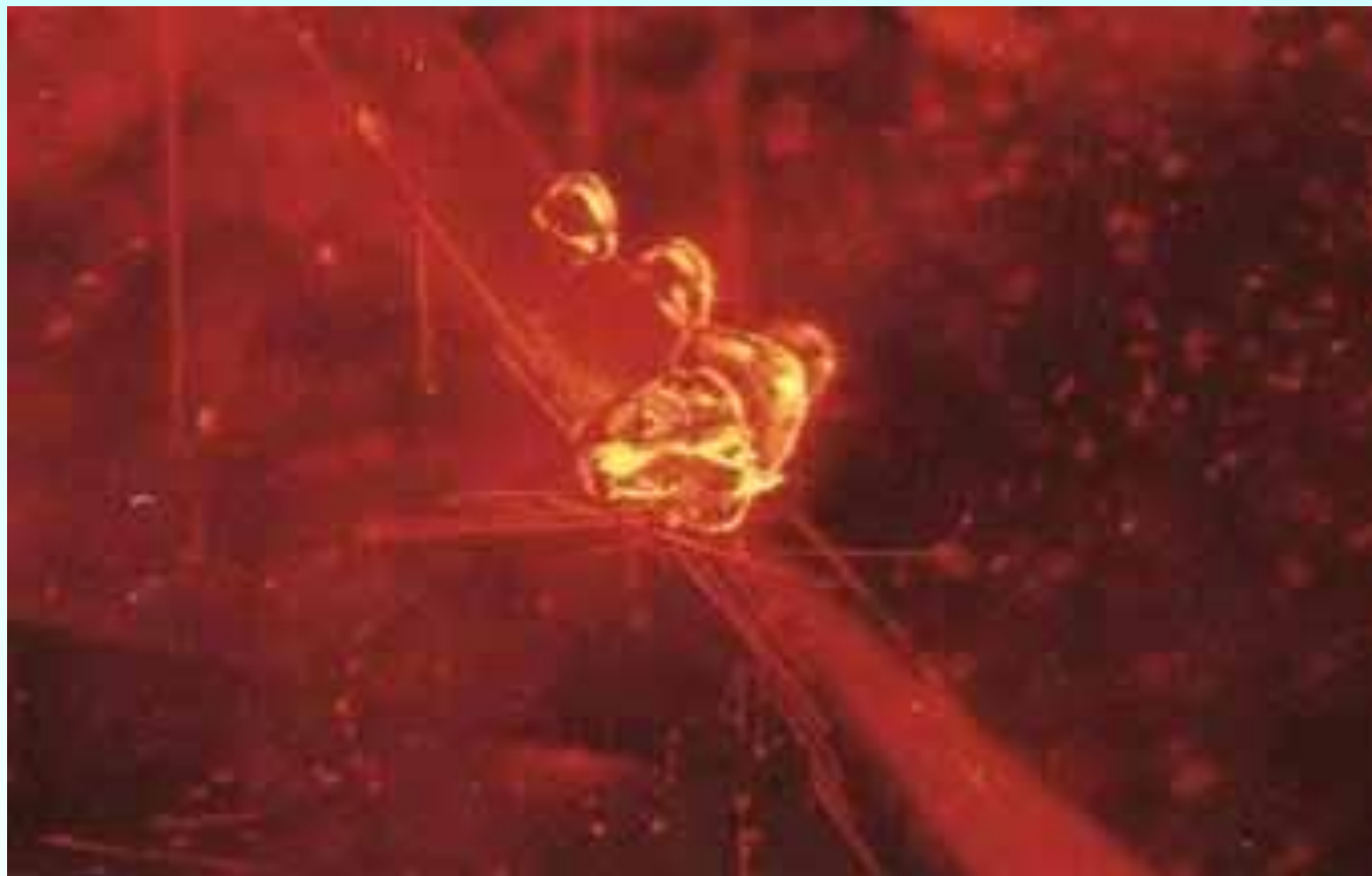
**США.** Из коры выветривания кристаллических сланцев в шт. Айдахо было добыто несколько тонн кристаллов альмандин размерами 6-20 мм. Здесь встречен «звездчатый» альмандин, астеризм которого обусловлен включениями тончайших иголочек рутила, придающих камням беловато-голубой переливчатый оттенок. По данным Дж. Синканкаса темно-розовые и винно-красные альмандины очень хорошего качества добывали в округе Берке, шт. Каролина из сланцев и гнейсов.

**Гренландия.** По данным Дж. Синканкаса, ювелирный альмандин в кристаллических сланцах и гнейсах встречается во многих местах западного побережья острова в районе залива Диско. В гнейсах на о. Лонго прозрачные альмандины густого красного цвета ассоциируют с кварцем, ортоклазом и графитом. Такие же альмандины известны на о. Симиуталук в слюдисто-полевошпат-роговообманковых сланцах.

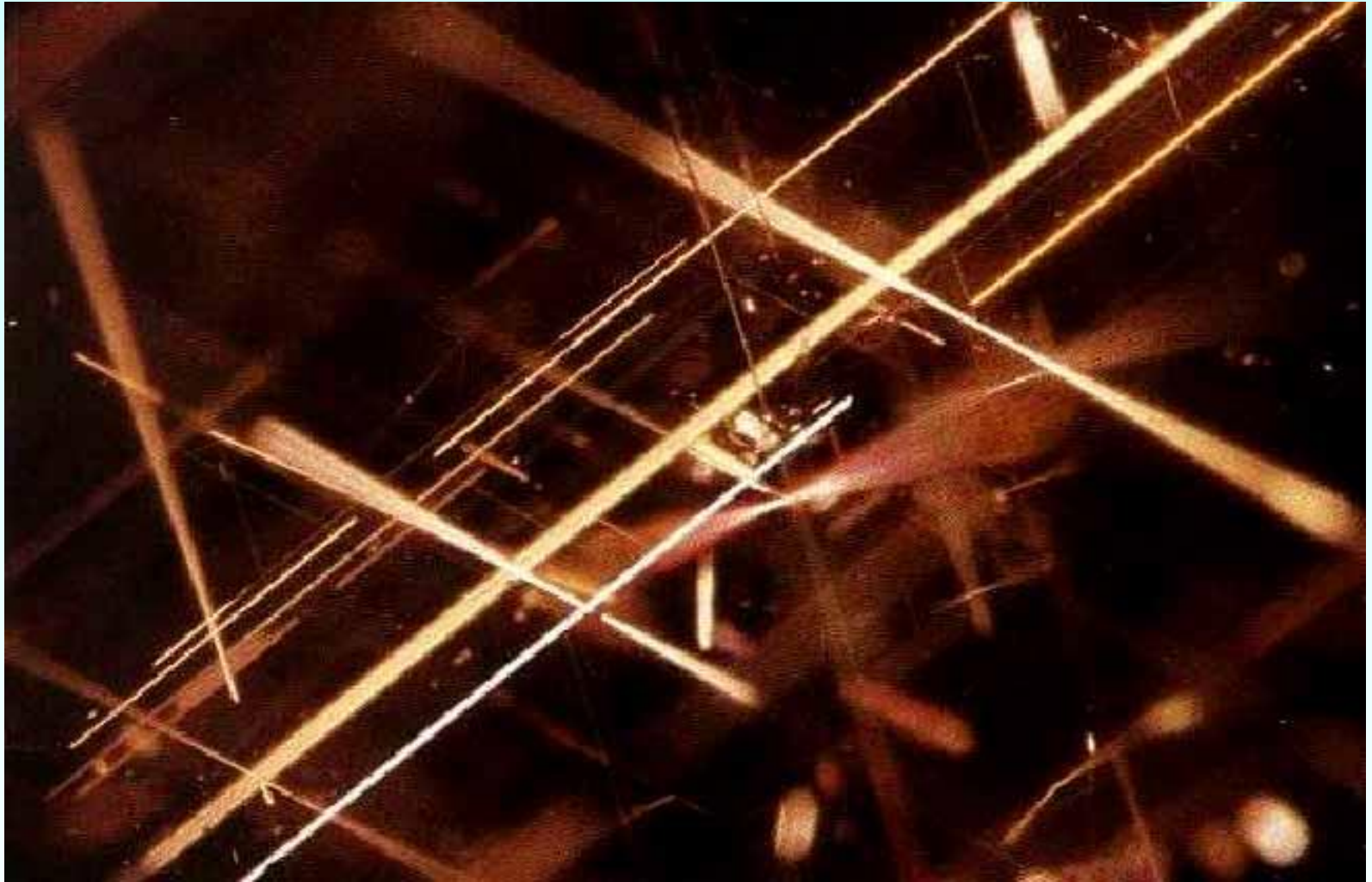
# Включения в алемандине.



Включения рутила. Ширина картинкн 2,5 мм.  
(*Gübelin, Koivula, 1996*)



Апатит и рутил в алмандине .  
Ширина картинки 0,5 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)

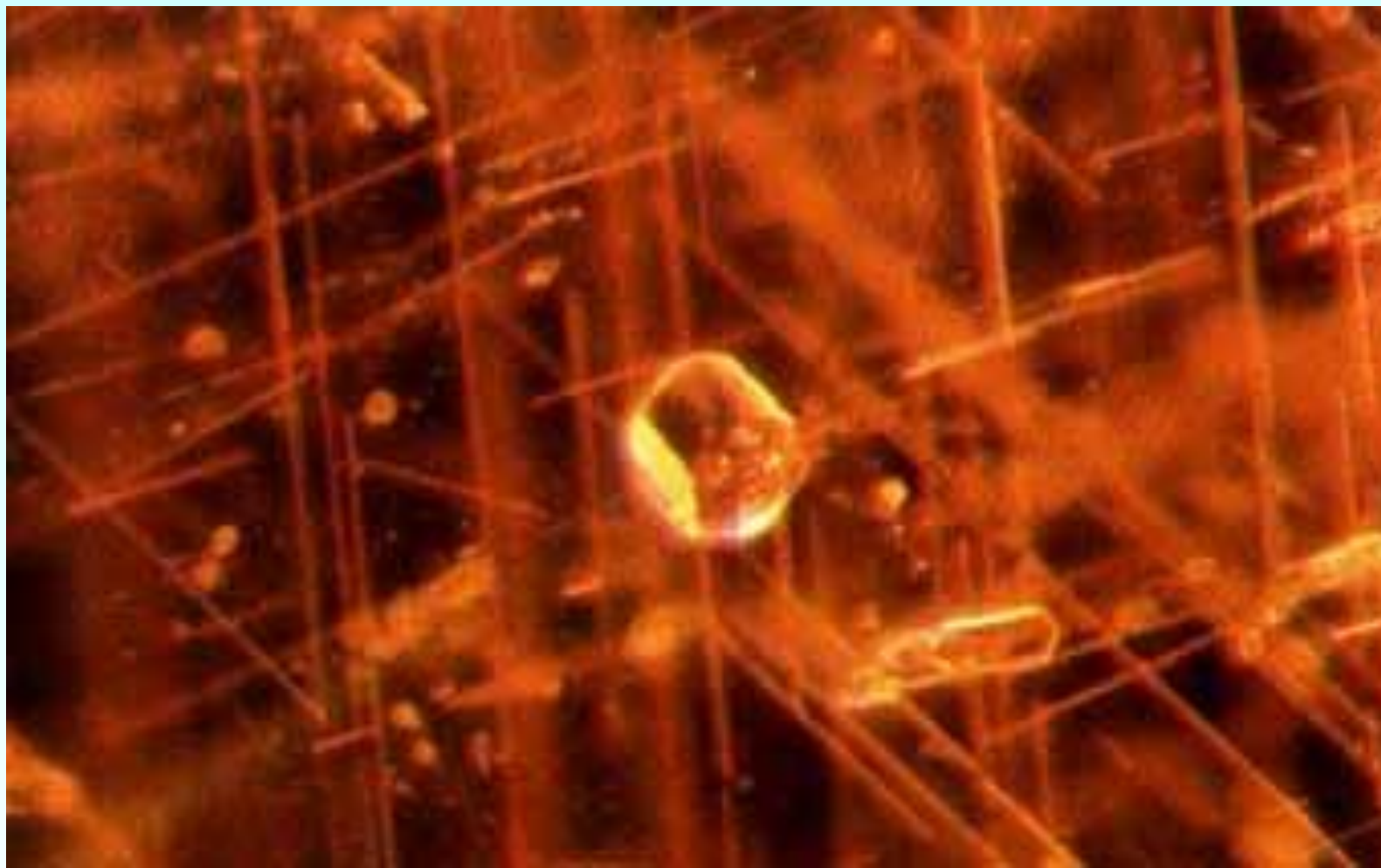


Иголки рутила в альмандине.  
Ширина картинки 1 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)



Иголки рутила в альмандине  
Ширина картинки 1 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)

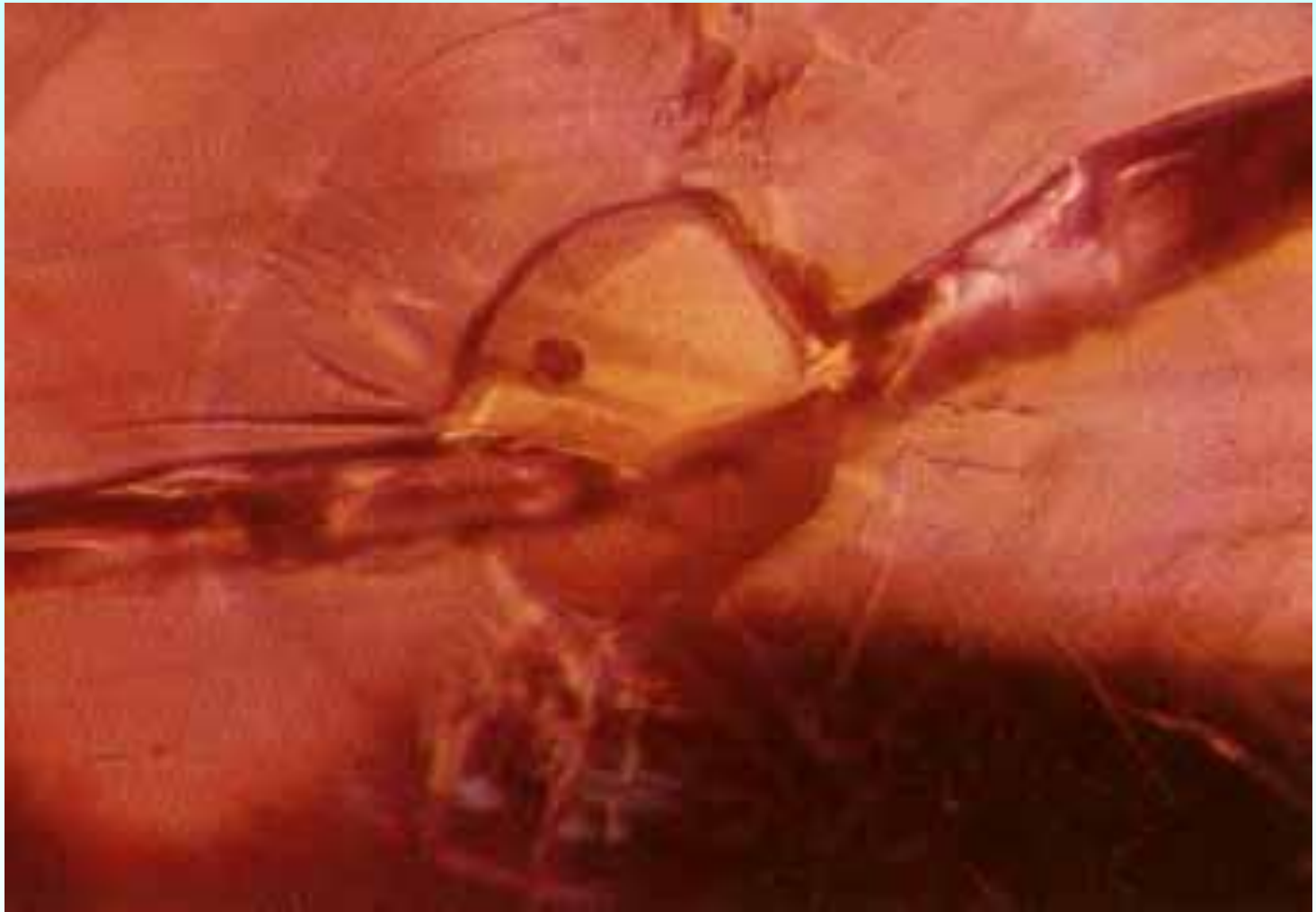




Иголки рутила и апатит в альмандине  
Ширина картинки 1 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)



Ильменит в альмандине.  
Ширина картинки 1 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)



Монацит в альмандине.  
Ширина картинки 0.3 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)



Кварц в альмандине. Ширина картинки 0.5 мм.  
(*Gübelin, Koivula, 1996*)



Кристалл рутила в альмандине.  
Ширина картинки 0.3 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)



Рутил в альмандине.  
Ширина картинки 0.3 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)



Метамиктный циркон в алмандине.  
Ширина картинки 0.3 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)



# Родолит

**Родолит** - розовато-красный гранат, название которого в переводе с греческого означает «розовый камень». Впервые найден в округе Мекон (шт. Северная Каролина, США). Ранее родолит считали разновидностью альмандина, однако установлено, что он содержит две части пироба и одну альмандина, т. е. может рассматриваться как железистая разновидность пироба.



Чистые родолиты яркие и имеют очень красивую окраску: от красновато-розовой до темной с пурпурным оттенком. Красная окраска родолитов зависит от присутствия  $Fe^{2+}$  в восьмерной координации. В природе родолит встречается в виде хорошо ограненных кристаллов размером до 2 см.



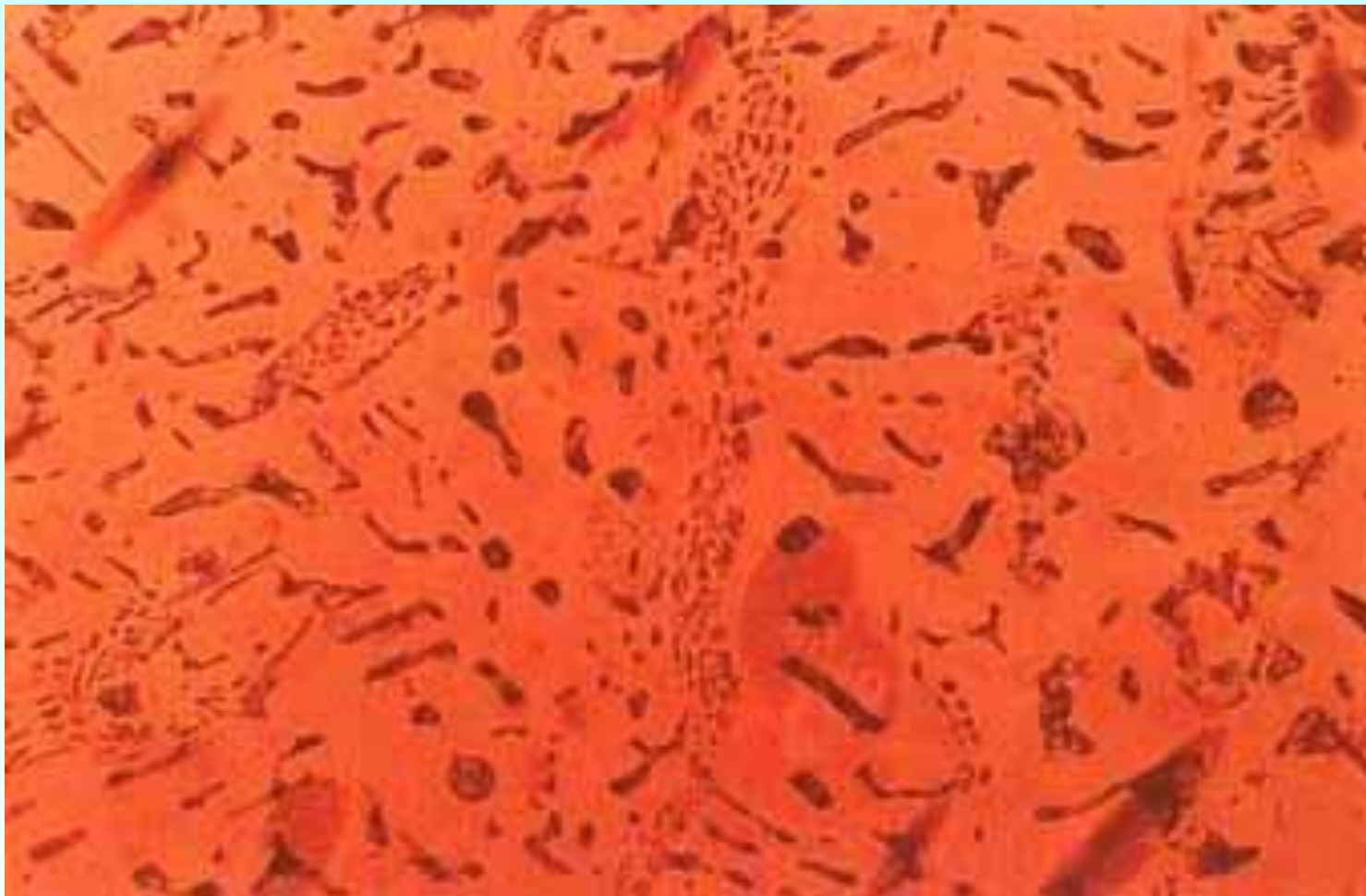


Масса самого крупного ювелирного камня из Северной Каролины - 43,3 карата, а в ограненном виде около 14 каратов. Показатель преломления родолита 1,76. Твердость 7 по Моосу, плотность 3,83 - 3,93 г/см<sup>3</sup>.

Месторождения ювелирного родолита известны только в США, где он встречается в виде вкрапленников в гиперстеновых гнейсах, генезис, вероятно, метаморфический.

На этих месторождениях ювелирный родолит добывали попутно с абразивными гранатами. В последние годы появились сведения о находках драгоценного родолита в Восточной Африке

# Включения в родолите



Флюидные включения в родолите  
Ширина картинки 0.3 мм. (*Gübelin, Koivula, 1996*)

# Рубин



Широко известный драгоценный камень - красный рубин представляет собой разновидность корунда. Название минерала происходит от санскритского "корвинда", а его благородная разновидность - от латинского "ruber", означающего "красный". На Руси его издавна именовали яхонтом.

*Рубин. Высота 4,2 см.  
Мисор, Индия.  
Канадский музей  
природы.  
Камни мира*



# Методы синтеза корунда

Среди синтетических аналогов природных драгоценных камней рубин занимает особое место - именно он стал первым синтетическим минералом, который начали искусственно выращивать в промышленных масштабах и широко использовать вместо природных камней в технических целях и ювелирном деле. Заслуга в этом принадлежит французскому ученому Огюсту Вернейлю, создавшему немного более ста лет тому назад оригинальную методику и аппаратуру для выращивания кристаллов рубина массой 20-30 карат за 2-3 часа.

Первые же упоминания о синтезе рубина связаны с именем Марка Гудена, который в 1837 г. получил микроскопические кристаллики рубина путем сплавления в доменной печи алюмо-аммониевых квасцов с примесью хромата калия в глиняном тигле, покрытом ламповой копотью (сажей). Мелкие кристаллики рубина позднее синтезировали Дж. Эбельман, Х. Сенорман, Клэри и другие исследователи. Однако все эти работы не имели никакого практического значения.



Е. Фреми и Е. Файль впервые попытались получить кристаллы корунда из раствора в расплаве. В качестве *растворителя* глинозема они использовали *окись свинца*. Добавление в исходную смесь окиси хрома или окиси кобальта позволяло получать кристаллики соответственно красного и синего цвета.

Первые кристаллы рубина О. Вернейль получил совместно с Е. Фреми из расплава *фторидов бария и кальция* и *криолита* ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) с добавкой *окиси хрома*. В 1890 г. ими были переданы в Парижскую академию наук сотни сверкающих кристаллов разноокрашенных корундов, которые по условиям получения не могли быть дешевле природных рубинов. Но уже в 1892 г. О. Вернейль получил первые результаты по синтезу кристаллов корунда из чистой окиси алюминия. Полностью исследования были завершены им в 1902 г. Простота и надежность метода Вернейля привела к быстрой организации промышленного производства указанных кристаллов вначале во Франции, а позднее практически во всех высокоразвитых странах мира. Синтетические рубины и другие окрашенные разновидности корунда начали широко использоваться в качестве подшипников и осей в часах и других точных приборах, резцов для обработки металлов, акустических игл и пластинок, а также для изготовления ювелирных камней



В ювелирных изделиях используют преимущественно корунд красного и синего цвета с различными оттенками; в меньшей степени применяют камни других расцветок. В таблице (из В.С. Балицкого) приведены некоторые окраски выращиваемых в настоящее время корундов с указанием установившихся названий изготовленных из них ювелирных камней.

<b>Цвет корундов</b>	<b>Название ювелирных корундов</b>
Бесцветный	Белый сапфир
Красный	Рубин
Темно-красный	Цветной гранат
Розовый	Розовый сапфир
Темно-розовый	Розолин
Лилово-розовый	Роза Франции
Оранжевый	Падпараджа
Голубой	Бирманский сапфир
Желтый	Топаз
Пурпурный	Аметист



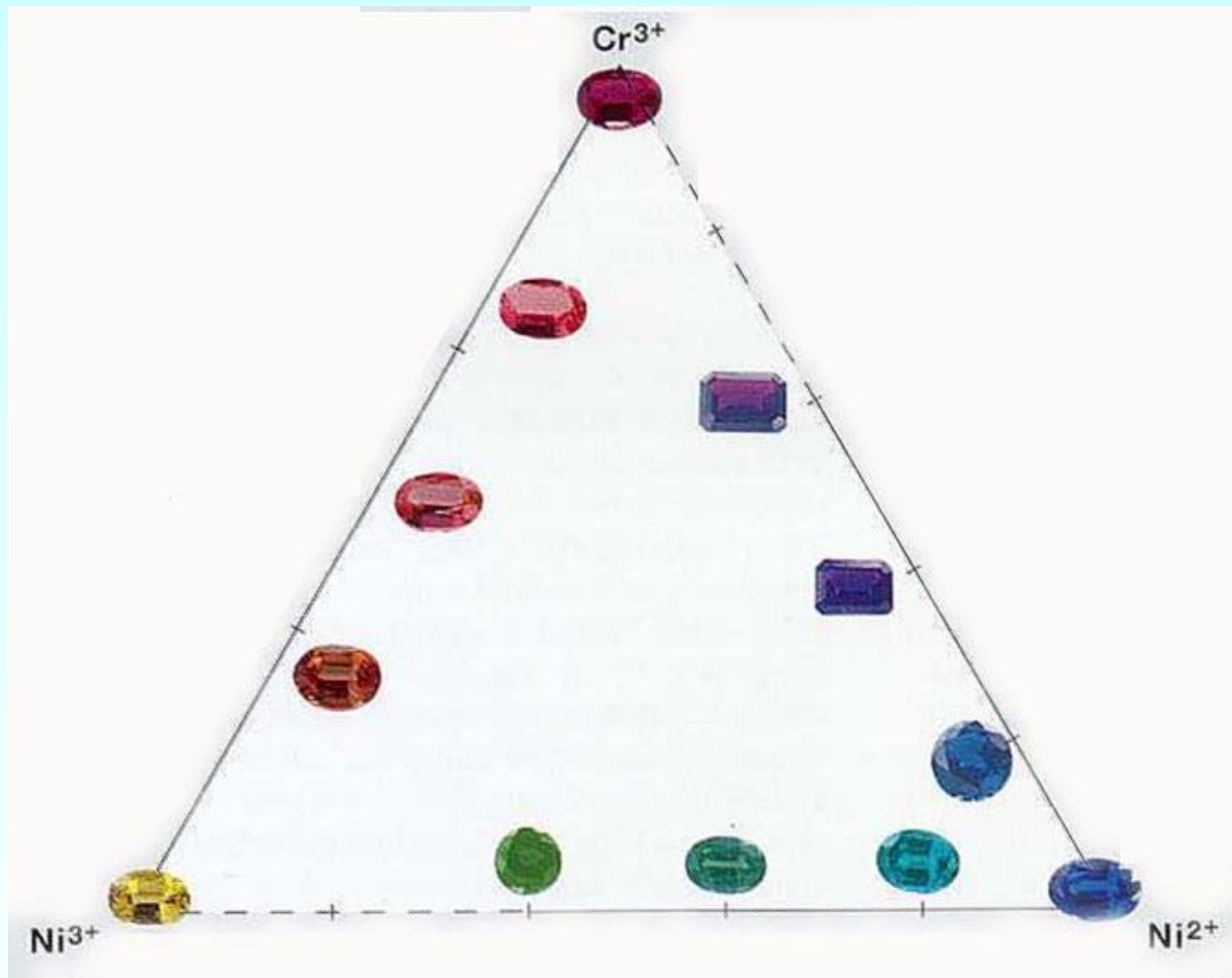
Для получения рубина в шихту вводят окись хрома. Максимальное содержание ее в темноокрашенных рубинах хорошего качества составляет примерно 3%. При введении больших ее количеств содержание различных включений и внутренние напряжения в кристаллах достигают таких величин, что кристаллы становятся мутными и трещиноватыми, непригодными для изготовления драгоценных камней. Получение кристаллов корунда, окрашенных в другие яркие цвета, является довольно сложной задачей, поскольку обуславливающие их хромофорные примеси, способные изоморфно замещать алюминий в структуре корунда ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ), входят в него только в сотых и даже тысячных долях процента. Введение в корунд трехвалентного марганца приводит к окрашиванию кристаллов в желтовато-розовый, титана - в розовато-фиолетовый и никеля - в желтый цвета. Однако наиболее яркие цвета с красивыми оттенками получают введением в шихту смеси различных компонентов (таблица ).



## Зависимость цвета синтетических корундов от вводимых примесных компонентов

Цвет корундов	Состав добавки примесных компонентов
Красный, розовый	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
Синий	$\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
Оранжевый (падпараджа)	$\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$
Желтый	$\text{NiO}$
Зеленый (типа турмалина)	$\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_3$
Фиолетовый	$\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$







Замечательными ювелирными камнями являются синтетические звездчатые рубины и сапфиры, обладающие астеризмом. Этот оптический эффект, так же, как и в природных кристаллах, обусловлен ориентированным расположением в них многочисленных мельчайших кристаллов рутила, образующихся при добавлении в шихту окиси титана. Крупные производства синтетических рубинов (сотни миллионов каратов в год) сосредоточены в Швейцарии, Франции, ФРГ, США и Великобритании. В значительно меньших количествах (десятки миллионов каратов в год) рубин выращивается в Японии, Индии и Израиле

*Стоимость синтетических окрашенных корундов несопоставимо ниже* природных. По данным Американского горнорудного института, в США прозрачный рубин и сапфир продаются по цене менее 1 долл. за 1 булю, а цена на ограненные из них камни колеблется в зависимости от размера, качества и оттенка в пределах 2-20 долл. за ограненный камень. Звездчатые рубины и сапфиры стоят значительно дороже, и камень массой 1-10 кар оценивается в 12-20 долл. за карат. В Японии стоимость рубина в сырье составляет 40-50 долл. за 1 кг



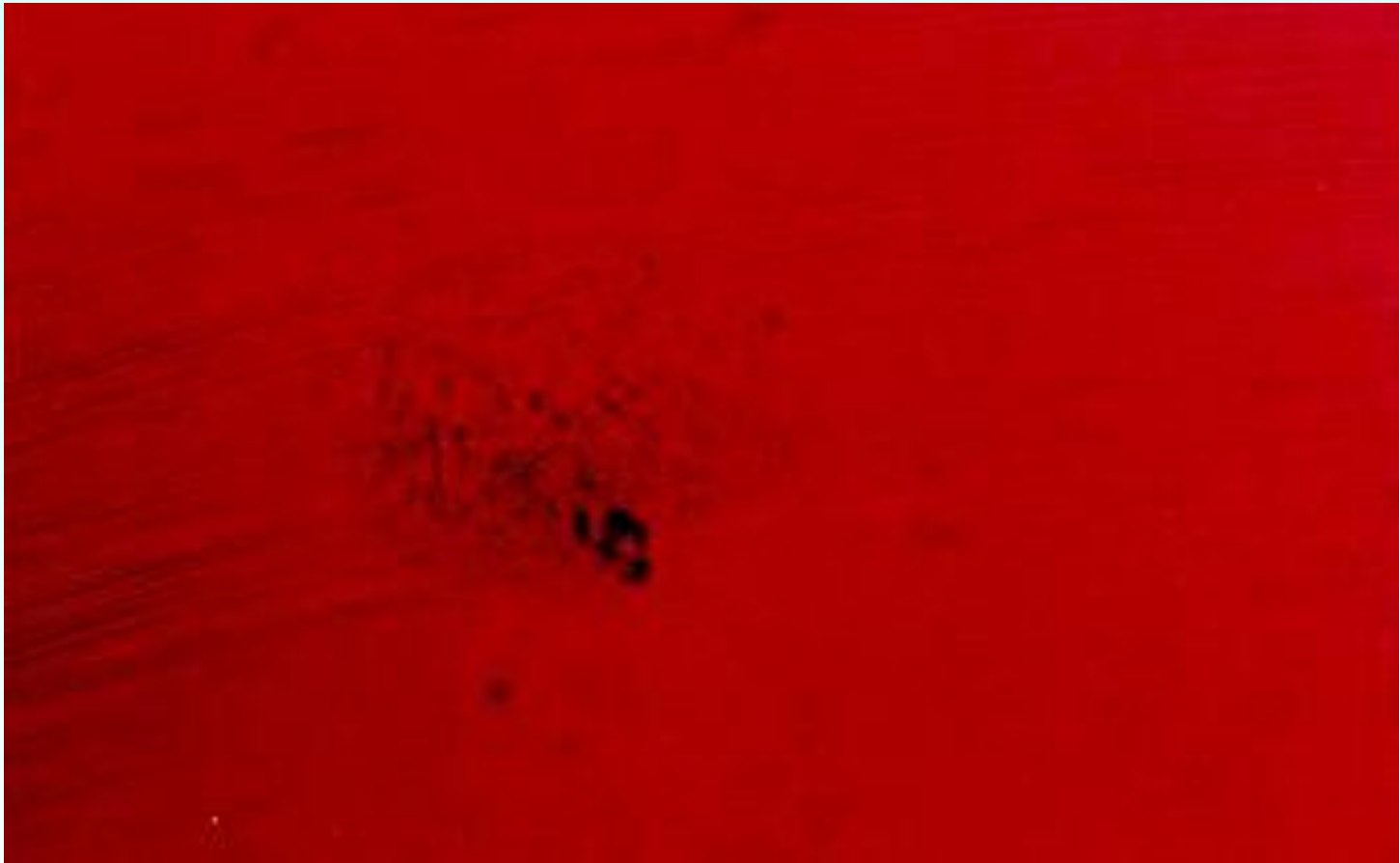
# Метод Вернейля

Наиболее распространенным методом выращивания рубина и других разновидностей корунда является метод Вернейля. В качестве *исходного материала* для получения чистого корунда - лейкосапфира - используют тончайший (размер частиц 1-20 мкм) порошок окиси алюминия. Последний готовят обычно путем прокаливания алюмо-аммиачных квасцов  $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в поддонах из кремнезема при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Спекшуюся массу растирают в порошок и просеивают до получения частиц необходимого размера. Шихту помещают в бункер с ситчатым дном, который находится в основной воронке аппарата Вернейля. Просеянный порошок, захваченный потоком кислорода, вводимым непосредственно в основную воронку, в которую подается водород, и сплавляется на огнеупорном штифте в шарик. Далее в результате геометрического отбора шарик преобразуется в небольшой (с диаметром и высотой соответственно примерно 3 и 5 мм) штырек. По мере поступления порошка, его плавления и кристаллизации на штырьке образуется характерная буля, которая по мере роста вместе со штифтом опускается вниз.

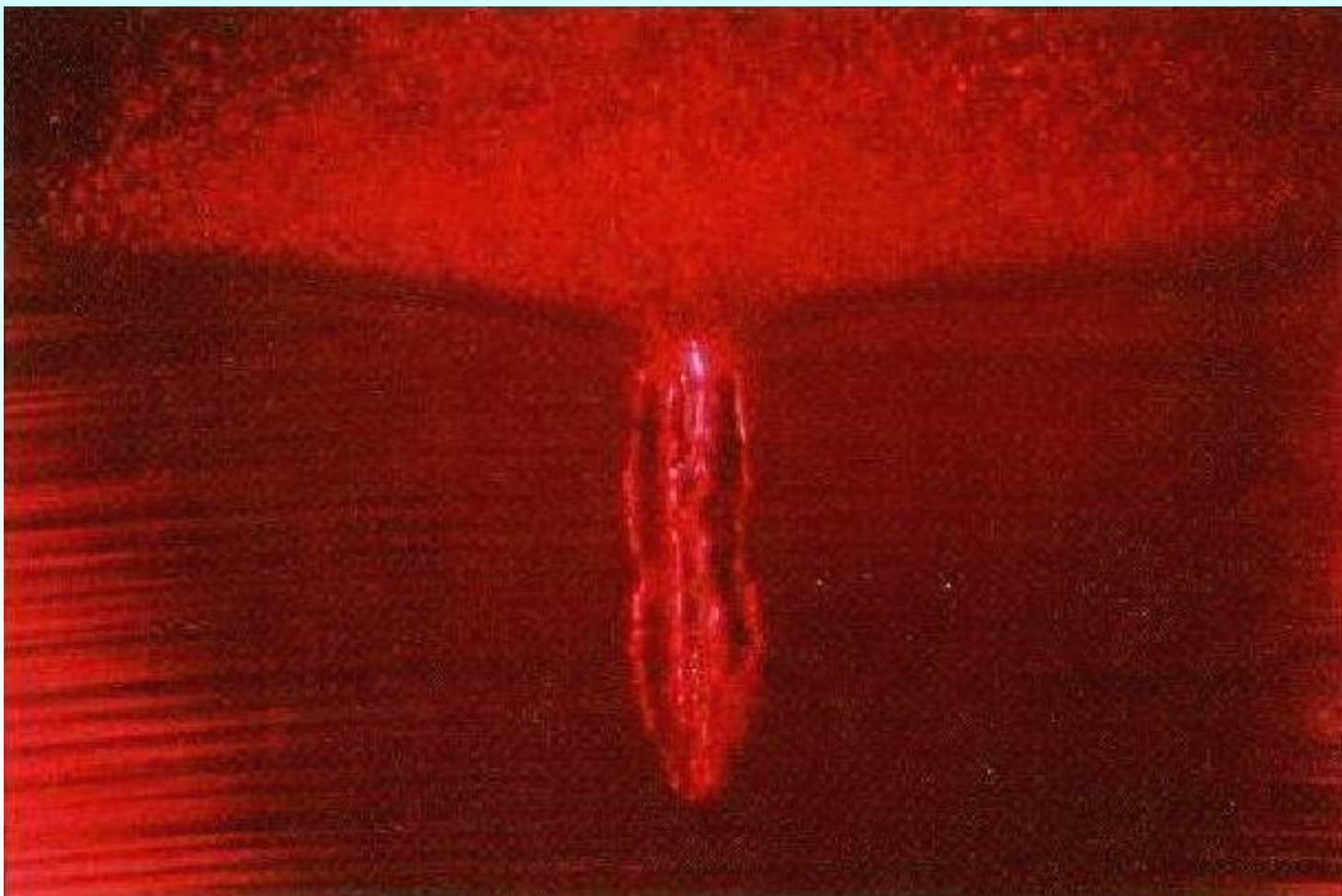


Скорость роста були составляет порядка 10- 20 мм/ч. Промышленно пригодные кристаллы длиной 50-60 мм и диаметром 15-20 мм (масса приблизительно 200 кар) выращивают за 3-3,5 ч. при температуре 2040°C. Були ориентированы так, что их геометрическая ось составляет с оптической осью кристалла угол от 50 до 80°. Для получения були с заранее заданной кристаллографической ориентацией используют затравочные корундовые стержни, закрепленные на штифте. Температура, необходимая для осуществления процесса, достигается при подаче кислорода и водорода в горелку с соотношением газов порядка 1:3. Дополнительные усовершенствования методики и аппаратуры Вернейля позволяют выращивать корунд не только в виде булей, но и в виде стержней длиной 500-800 мм и диаметром 15-50 мм. и монокристаллических дисков диаметром до 300 мм и толщиной до 40 мм, используя горизонтально расположенную и вращающуюся затравку. Методом Вернейля были впервые получены и звездчатые рубины и сапфиры (1947 г). Кристаллы выращивали обычным методом Вернейля, добавляя в шихту окись титана в количестве 0,1-0,3%. Затем кристаллы выдерживали при температурах - 1100 -72 ч и 1500°C -2 ч, что приводило к собирательной кристаллизации закономерно ориентированных тонких (шелковистых) иголочек рутила внутри були.

# Включения в рубинах, выращенных методом Вернейля



Скопления газовых пузырьков в «вернейлевском рубине». (*Gübelin, Koivula, 1996*)



Большой газовый пузырь в «вернейлевском рубине».  
(*Gübelin, Koivula, 1996*)



Газовые пузырьки в «вернейлевском рубине».  
Увел. 58<sup>x</sup>. (*Gübelin, Koivula, 1996*)



# Метод Чохральского

Другим методом промышленного выращивания кристаллов рубина из расплава является метод Чохральского. Разогрев тигля с шихтой в этом случае осуществляется обычно с помощью высокочастотного генератора. Выращивание проводится на ориентированном затравочном кристалле, закрепленном на держателе, способном поступательно перемещаться и вращаться с заданной скоростью. Кристалл вытягивается со скоростью 5-30 мм/ч при скорости вращения 10 - 60 об/мин. Полученные кристаллы представляют собой стержни диаметром 25- 60 мм и длиной 200-250 мм. Они характеризуются довольно высокой однородностью и низкими значениями остаточного напряжения. Блочность в кристаллах практически отсутствует. Твердые и газовые включения в кристаллах рубина, выращенных методом Чохральского, встречаются значительно реже, чем в вернейлевских рубинах. Твердые частицы представлены кристалликами из материала тигля и окислов примесного компонента.





Метод Чохральского позволяет получать кристаллы значительно более однородные в структурном отношении, чем кристаллы, выращенные методом Вернейля, и это предопределяет широкое использование его для получения кристаллов, необходимых для научных и технических целей. Такие кристаллы, несомненно, являются прекрасным материалом для изготовления ювелирных камней, но стоимость их еще значительно выше, чем вернейлевских рубинов

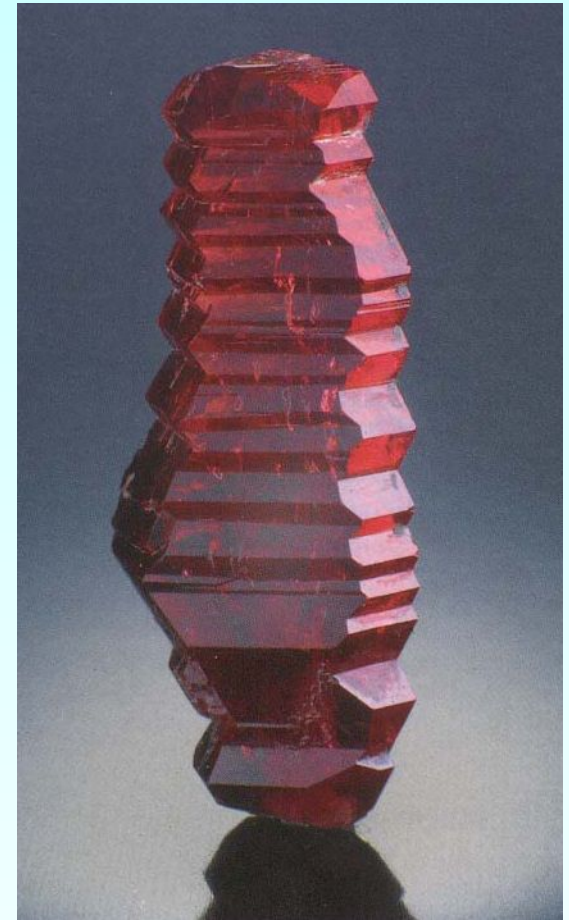


## Флюсовый метод (раствор-расплавный)

Кристаллы рубина выращиваются также методом флюса при использовании в качестве растворителей смеси окислов и фторидов свинца или последних с окисью бора. Растворимость корунда в расплавах этих соединений при температурах 1300 - 1400° С может достигать 30-40%. Кристаллизация осуществляется в платиновых удлиненных цилиндрических тиглях объемом несколько литров. При использовании в качестве растворителя фтористого свинца (температура плавления 888° С) рост кристаллов корунда осуществляется в интервале температур 1200 -1400° С. Шихту готовят из смеси  $PbF_2$  и  $Al_2O_3$  с соотношением 3:1 и с небольшой добавкой окиси хрома. Кристаллизацию ведут после гомогенизации расплава при температуре 1400° С путем медленного охлаждения его со скоростью 1,5 град/ч. При этом образуются гексагональные пластинки размером в несколько миллиметров (до 10-15 мм).



Наиболее совершенные кристаллы рубина, полученные методом флюса, имели форму гексагональных пластин размером до 3 см в поперечнике и толщиной до 1 см. Они были получены в платиновых тиглях из растворов окиси алюминия в расплаве состава  $PbO-PbF_2-V_2O_3$  с небольшой добавкой окиси хрома. Кристаллизация осуществлялась в температурном интервале  $1260-950^{\circ}C$  со скоростью охлаждения 1 град/ч. В процессе производства используются платиновые тигли, способные противостоять температурам порядка  $1300^{\circ}C$ . Среди современных производителей искусственных кристаллов корунда могут быть названы такие фирмы, как Чэтем, Кэшан, Книшка, Киосера, Инамори, Рамаура и Лехляйтнер. <..\HTML\html\korund.html>



Синтетический кристалл рубина, выращенный фирмой Книшка. (Robert Weldon, Gem&Gem, 1990, №3)

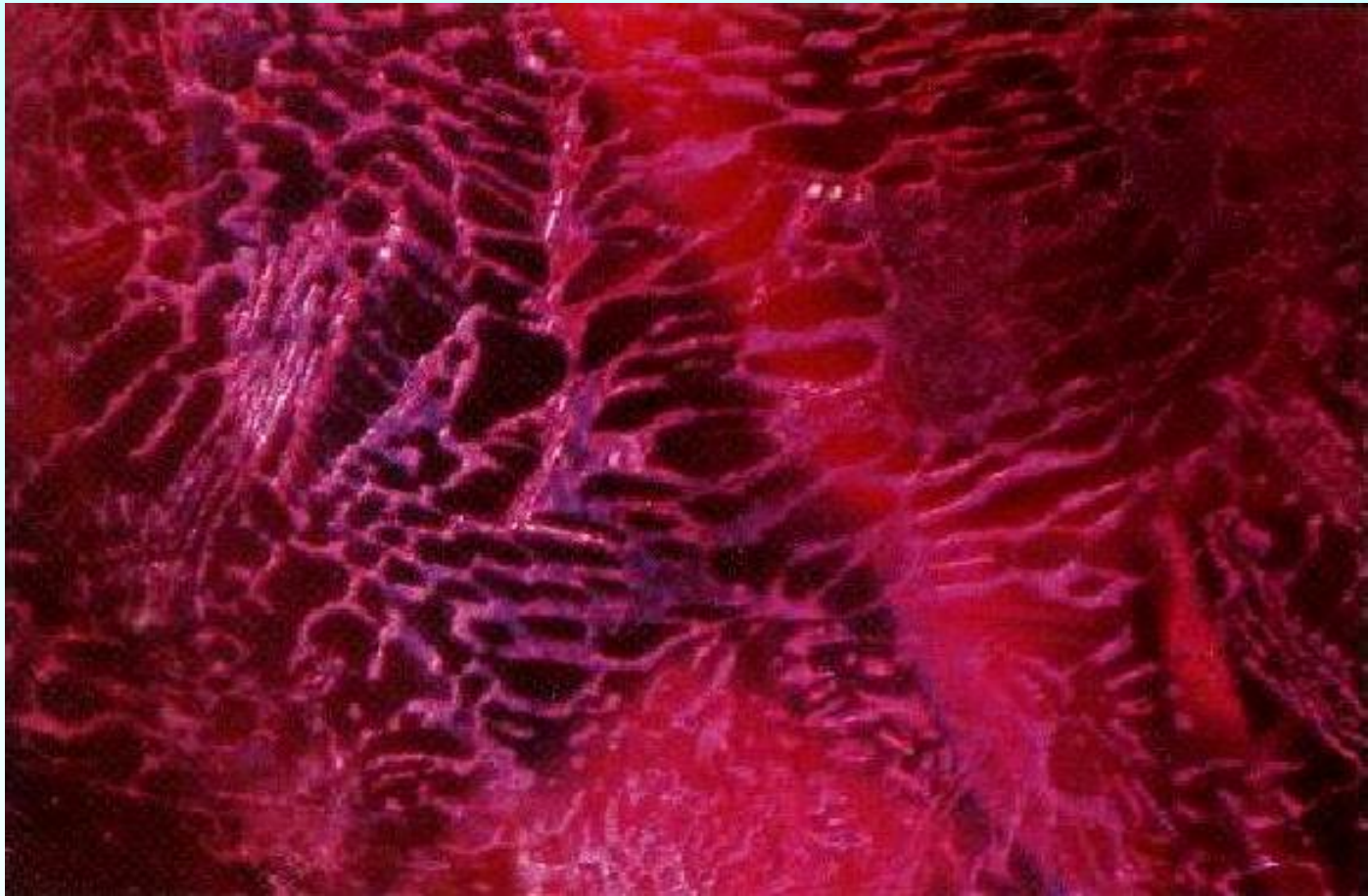
Они используют расплавы, содержащие флюс, в состав которого входят окиси и/или фториды свинца и оксиды бора, а также окись алюминия и оксид хрома. Скорости роста кристаллов при выращивании методом флюса значительно уступают скоростям роста кристаллов из расплава. Поскольку кристаллизация происходит значительно ниже точки плавления, кристаллы имеют естественную кристаллографическую огранку, отчетливое зонально - секториальное строение и распределение примесей.

Скорости роста кристаллов при выращивании методом флюса значительно (в 10-15 раз) уступают скоростям роста кристаллов из расплава. Но даже при очень длительном процессе роста размеры таких кристаллов не могут превысить первых сантиметров. Поэтому кристаллы рубина и сапфира, выращенные методом флюса, не могут пока конкурировать в области технического использования с кристаллами, полученными из расплава. Однако такие кристаллы являются великолепным материалом для изготовления ювелирных камней. Включения в таких синтетических камнях располагаются таким образом, что напоминают занавеси. Во многих камнях, выращенных этим методом, в качестве характерной особенности наблюдаются включения твердого флюса (используемого для понижения температуры плавления расплава), часто в форме пучков перьев.

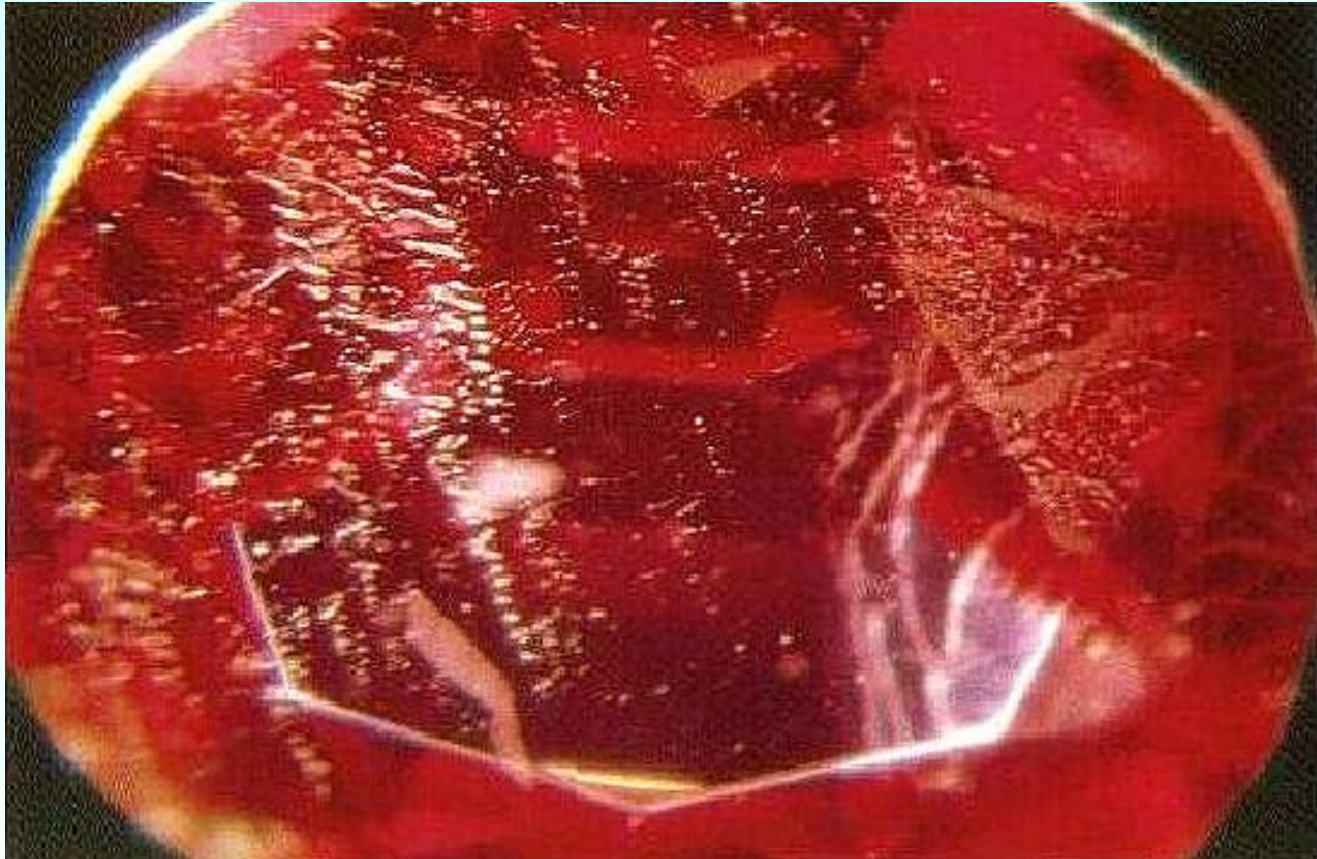
## Включения в рубинах, выращенных методом флюса



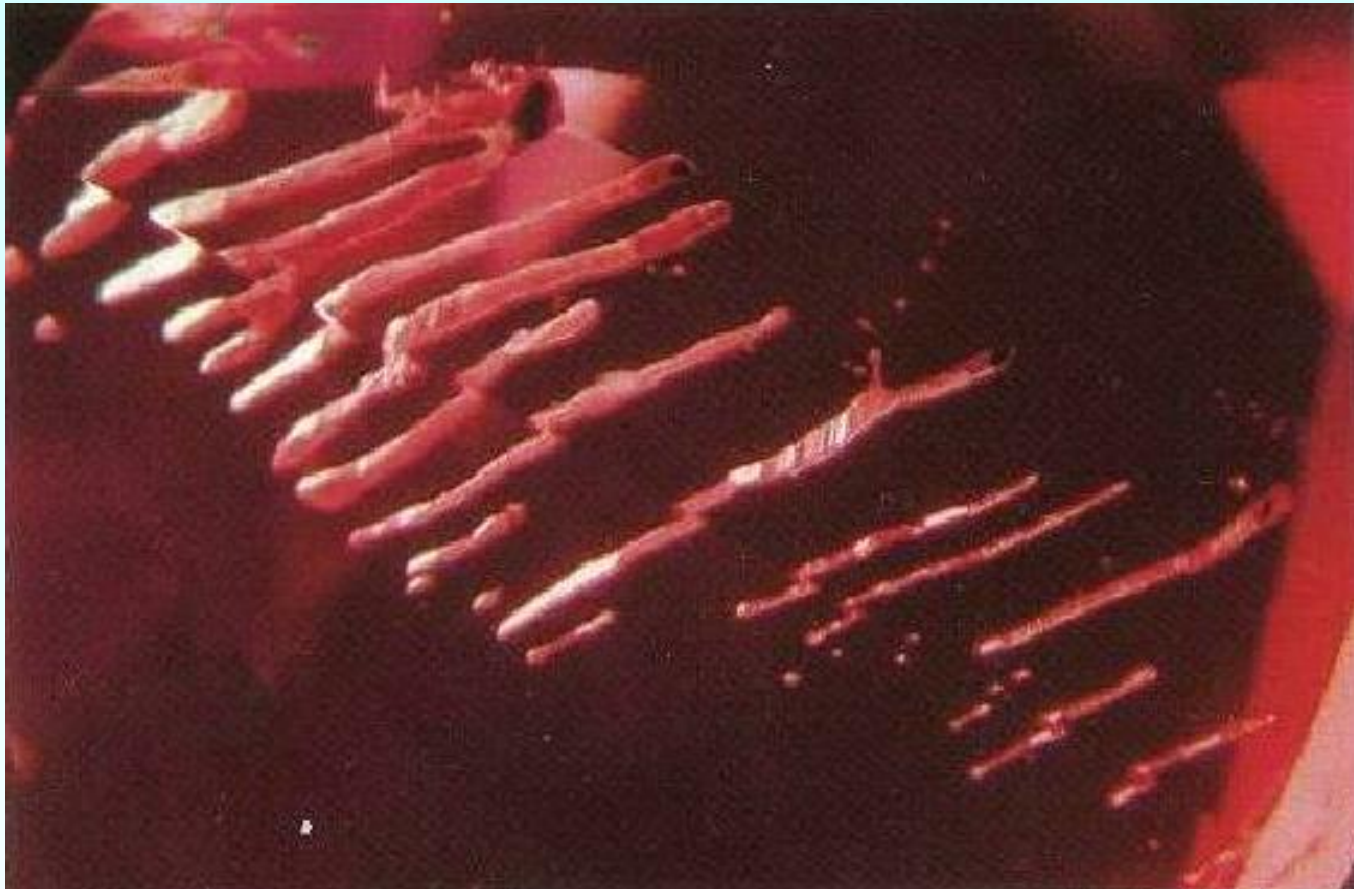
Включения в виде вуали. Фирма Чатэма. Увел. 20<sup>x</sup>.  
(*Gübelin, Koivula, 1996*)



Включения флюса в виде сети. (*Gübelin, Koivula, 1996*)



Флюсовые включения в виде отпечатков пальцев в рубине фирмы  
Кэшана. (*Gübelin, Koivula, 1996*)

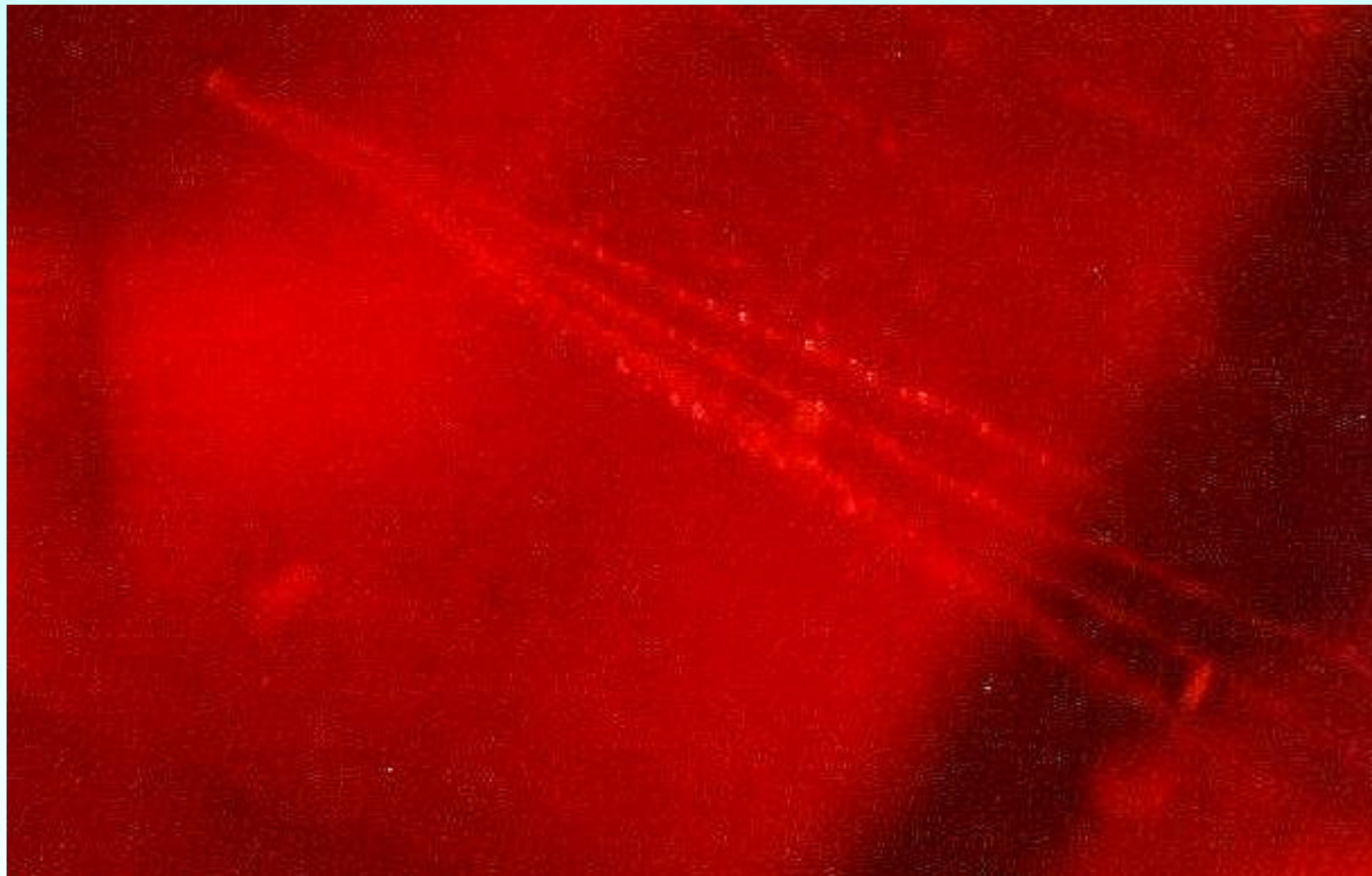


Включения флюса, ориентированные параллельно, в рубине фирмы Кэшана.  
(*Gübelin, Koivula, 1996*)

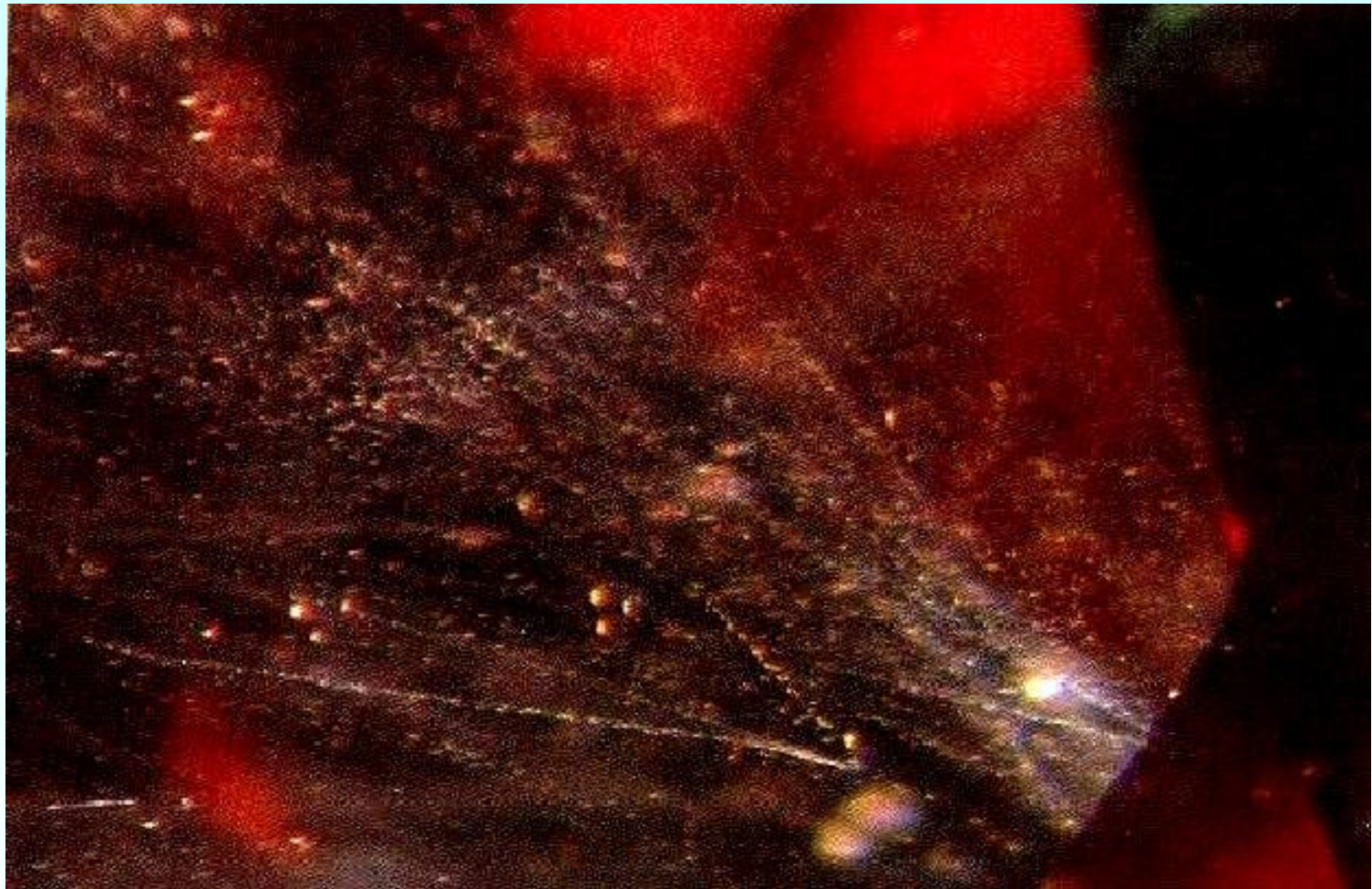




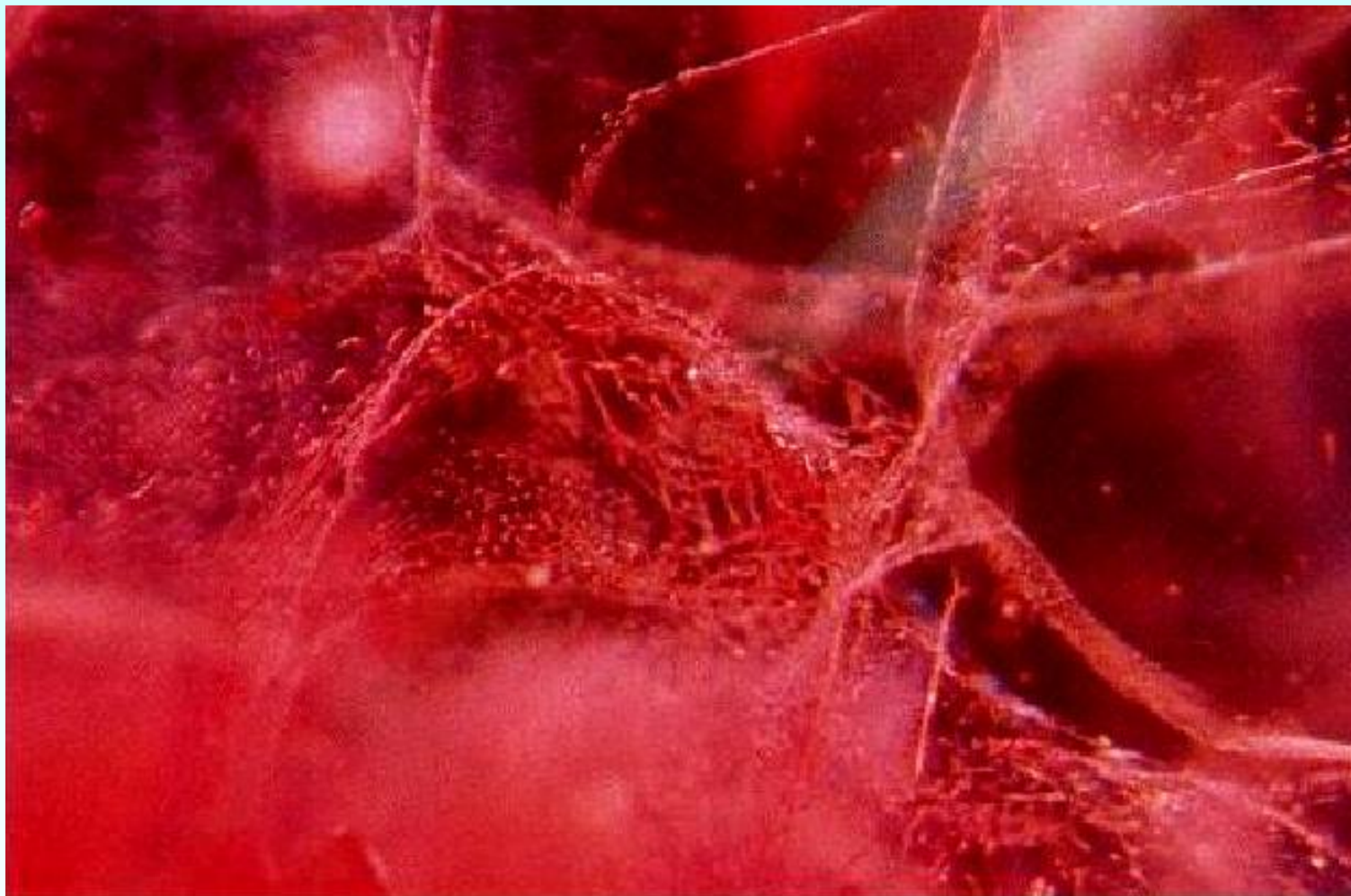
Флюсовые включения в рубине фирмы Кэшана.  
(*Gübelin, Koivula, 1996*)



Флюсовые включения типа комет в рубине фирмы Кэшана. Увел. 75х.  
(*Gübelin, Koivula, 1996*)



«Кометовидные» или «волосовидные» включения флюса в рубине  
фирмы Кэшана. Увел. 25х. (*Gübelin, Koivula, 1996*)



Флюсовые включения в виде «перьев» в рубине фирмы Книшка. Увел.  
25<sup>x</sup>. (*Gübelin, Koivula, 1996*)



Синтетический рубин с астеризмом. Фирма Линде.  
Увел.10<sup>x</sup>. (*Gübelin, Koivula, 1996*)



# Гидротермальный метод

## синтеза

Большая часть природных драгоценных рубинов и сапфиров имеет первичное пневматолитово - гидротермальное происхождение. Это обстоятельство, а также успехи в области выращивания кристаллов других минералов в гидротермальных растворах в значительной мере стимулировали проведение (особенно в последние 15-20 лет) исследований в области выращивания кристаллов рубина и других окрашенных разновидностей корунда гидротермальным методом. Основой для этого послужили работы по выяснению устойчивости корунда в воде и водных щелочных растворах. Оказалось, что *корунд в надкритической воде и высокотемпературных щелочных гидротермальных растворах устойчив при температуре, несколько большей 400°C. При более низких температурах он переходит в диаспор.* Давление на этот переход существенного влияния не оказывает. Растворимость корунда в чистой воде даже при высоких термобарических параметрах слишком мала, чтобы в ней можно было осуществить выращивание кристаллов. Так, при 500°C и 150 МПа растворимость  $\alpha$  -  $Al_2O_3$  в чистой воде составляет всего лишь 0,014 г/л. Однако *растворимость его резко возрастает в присутствии в воде минерализаторов, в частности щелочей.*

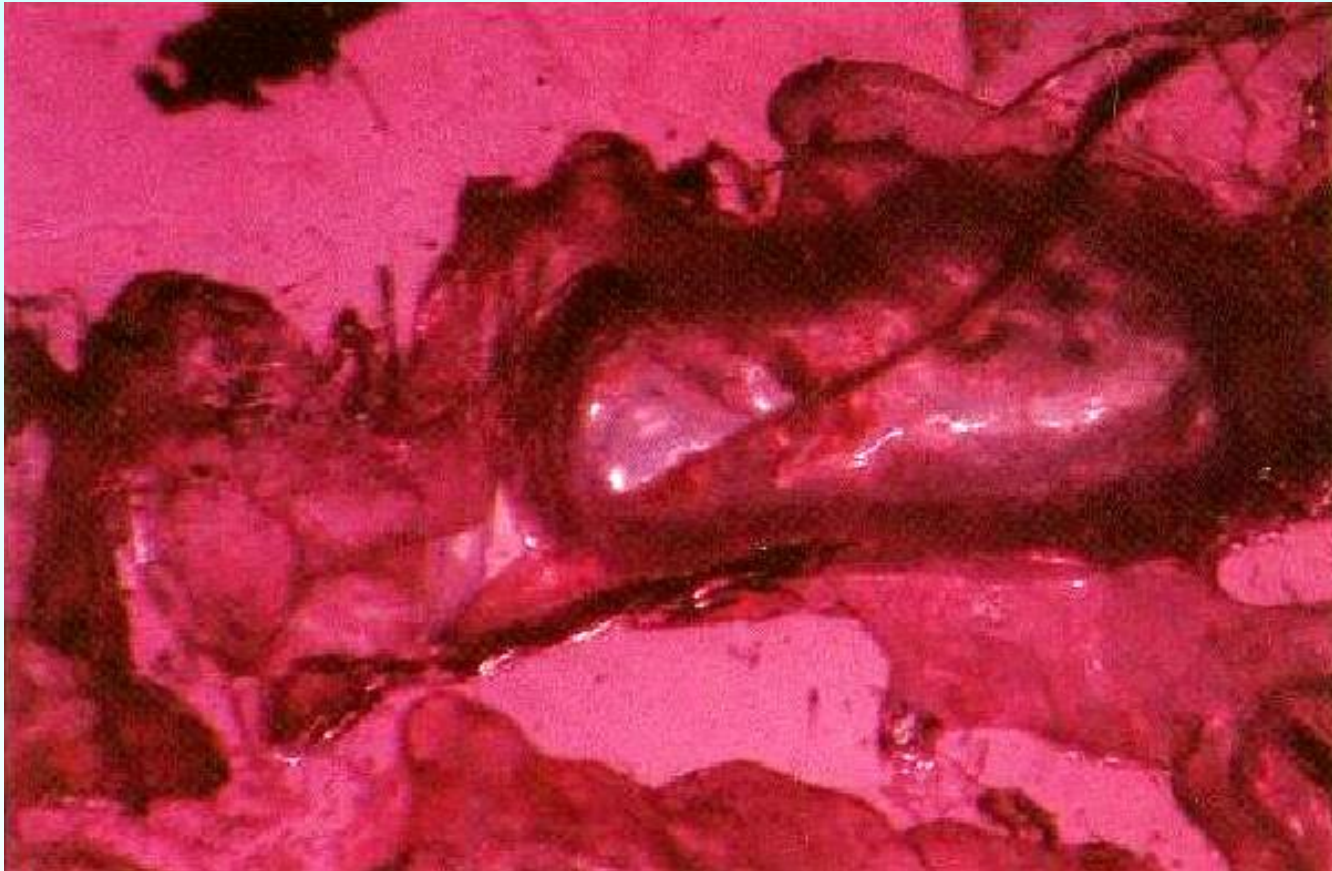


Первые кристаллы лейкосапфира и рубина размером порядка 19 мм по оси  $a$  и 10 мм по оси  $c$  были выращены в 1958 г. Р. Лодизом и Боллманом в небольших (внутренние диаметр и высота соответственно 2,5 и 30,4 см) автоклавах с герметичными антикоррозионными серебряными вкладышами. В качестве растворителей они использовали 1-2-молярные растворы КОН и  $K_2CO_3$ . Затравочные пластины, приготовленные из корундовых стержней, выращенных по методу Вернейля, вырезались параллельно граням  $\{0001\}$  и  $\{1011\}$  и подвешивались в верхней зоне вкладыша. В нижней его зоне, отделенной от верхней перфорированной диафрагмой, помещалась шихта-реактив  $Al(OH)_3$ , мелкий порошок гиббсита или плохо окристаллизованный  $Al_2O_3$ . Выращивание корунда в растворах  $K_2CO_3$  проводилось при температуре  $490^\circ C$ , коэффициенте заполнения автоклава от 0,70 до 0,83 и температурном перепаде около  $30^\circ C$ . Максимальная скорость роста кристаллов достигала 0,254 мм/сут. При добавке в раствор **бихромата калия концентрацией 0,1 г/л выращиваемые кристаллы приобрели ярко-красный цвет** и содержали до 1 % хрома. В случае выращивания кристаллов в сварном стальном вкладыше корунд окрашивался в зеленый цвет за счет вхождения железа, поступавшего в раствор при коррозии вкладыша. Были предприняты также попытки выращивания рубина в гидротермальных растворах на затравках, представленных окатанными обломками природных кристаллов, предположительно из Мьянмы. После их доращивания кристаллы приобретали форму усеченных гексагональных призм, ограниченных небольшими гранями базального пинакоида. Внешний вид таких кристаллов был очень близок к природным.



На ювелирном рынке они получили название "рекристаллизованных рубинов". Позднее гидротермальное выращивание кристаллов лейкосапфира и рубина осуществили ряд других исследователей, используя для этой цели либо такие же растворы, либо растворы бикарбоната натрия (или калия) и смеси бикарбоната и карбоната натрия (или калия). И. Г. Ганеев, Б. К. Казуров, Э. Н. Караульник и др. определили, что наиболее благоприятными для выращивания лейкосапфира и рубина на ромбоэдрические затравки являются растворы *карбоната натрия с добавками бикарбоната натрия (или аммония) или карбоната аммония*. Рост кристаллов они осуществляли в автоклавах емкостью до 1,5 л, футерованных контактным способом серебром. Температура кристаллизации составляла 480-500° С, давление 60-190 МПа. Температура в нижней (шихтовой) зоне была на 15- 40°С выше, чем в зоне кристаллизации. В качестве затравок использовали пластины лейкосапфира и рубина, вырезанные из кристаллов, выращенных методами Вернейля и зонной плавки. Шихтой служили обломки (фракция 3-5 мм) синтетического лейкосапфира и корунда с содержанием  $\text{Cr}^{3+}$  0,4%, а также мелкого спеченного корунда с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  концентрацией 0,01-0,02%. Кристаллы росли со скоростью от 0,1 до 0,3 мм/сут на одну сторону от затравки. На качество выросшего слоя существенное влияние оказывал выбор затравочного материала. Наросший слой на затравках, вырезанных из вернейлевских рубинов, имел ясно выраженную блочность, местами был сильно трещиноват и замутнен обильными мелкими газовой-жидкими включениями.





Синтетический рубин, выращенный гидротермальным методом с большими первичными флюидными включениями. Увел. 30<sup>x</sup>.  
(*Gübelin, Koivula, 1996*)



Синтетический рубин, выращенный гидротермальным методом с флюидными включениями типа «отпечатков пальцев».

Увел. 20<sup>x</sup>. (*Gübelin, Koivula, 1996*)