

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ САПФИРОВИДНЫХ КОРУНДОВ ПЕГМАТИТОВ ИЛЬМЕНСКИХ ГОР

*А. А. Ескин*

*Казанский государственный университет, г. Казань, Pro100Lx@yandex.ru*

Целью работы являлось изучение природы окраски корундов корундполевошпатовых пегматитов Ильменских гор. Минералы были изучены методом адсорбционной оптической спектроскопии для выявления кристаллохимических особенностей.

В настоящее время метод адсорбционной оптической спектроскопии является одним из эффективных методов исследования тонких структурных особенностей минералов. Основная задача этого метода – установить природу и объяснить модели кристаллохимии оптических центров, которые селективно поглощают излучение оптического диапазона длин волн. Электронные оптические спектры поглощения содержат важную информацию о структуре минерала.

Исследования корундов были проведены в лаборатории оптической спектроскопии Казанского университета. Съёмка оптических спектров поглощения велась в видимом и инфракрасном диапазоне длин волн (400–1200 нм), с интервалом 2 нм, на специализированной оптико-спектроскопической установке на базе микроскопа МИН-8. В экспериментах были использованы полированные петрографические утолщенные шлифы корунда, толщиной 1–3 мм, на просвет имеющие синие тона. Всего было изготовлено 7 препаратов, отснято 14 спектров корундов.

Типичный оптический спектр поглощения корунда Ильменского полигона представлен на рис 1. Возможные спектры оптического поглощения сапфиров представлены на рис 2.

Спектр поглощения корунда представляет собой плавную кривую с максимумом в фиолетовой и инфракрасной области. Из литературных данных [Платонов, 1984] известно, что УФ-поглощение в оптических спектрах оксидов объясняется переносом заряда лиганд→металл. В случае минералов группы корунда данный перенос заряда объясняется схемой  $Fe^{3+}, Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}, Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ . По особенностям конфигурации спектра можно сказать, что в ультрафиолетовой части спектра имеется интенсивная полоса поглощения. Определяющий вклад в это УФ-поглощение вносят ионы трехвалентного железа. Эта полоса связана с присутствием электронных переходов в парах  $Fe^{3+} - Fe^{3+}$ . Можно утверждать, что полоса поглощения в фиолетовой области спектра отражает концентрацию ионов  $Fe^{3+}$  в кристаллической структуре корунда.

Интенсивная полоса поглощения, максимум которой располагается в ИК-диапазоне длин волн, объясняется наличием обменно-связных пар  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  или, другими словами, спин-разрешёнными  $d-d$  переходами в ионах  $Fe^{2+}$ , усиленными обменным взаимодействием с соседними ионами  $Fe^{3+}$ .

Появление зеленоватых и голубоватых оттенков в окраске корундов связано с усилением их светопоглощения в красной и ближней ИК-областях спектра. Наблюдаемые две широкие полосы поглощения в области ~ 580 нм и ~ 900 нм с преимущественной  $\sigma$ -поляризацией, определяющей отчётливый плеохроизм кристаллов, более интенсивно окрашенных в обыкновенном луче. Совместное влияние коротковолнового края поглощения, поглощения пар ионов  $Fe^{3+} - Fe^{3+}$  и полос ~ 580 нм и ~ 900 нм окрашивает образец в зависимости от соотношения их интенсивностей в зеленовато-желтые, желто-зелёные, зелёные, голубовато-зелёные и голубые цвета.

Наиболее часто появление голубой и синей окраски в природных сапфирах связано с появлением в их оптических спектрах полосы электронных переходов в парах  $Fe^{3+} - Fe^{3+}$  и широкой дуплетной полосы поглощения с компонентами 580 нм и 700 нм.

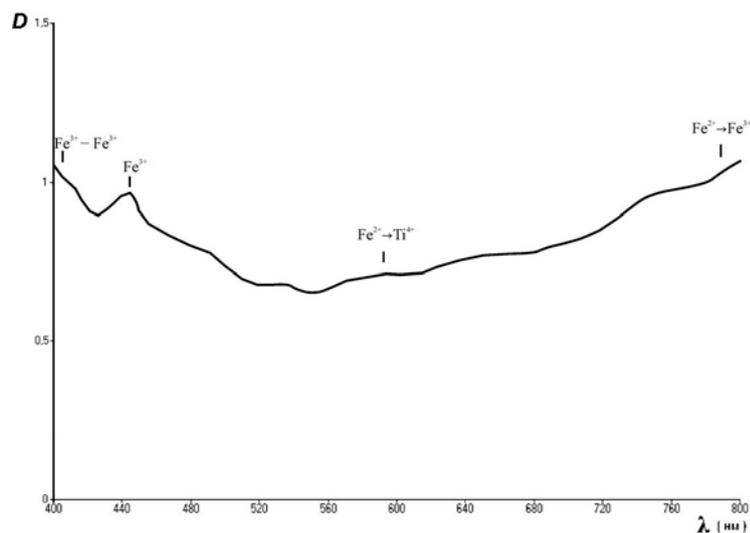


Рис. 1. Типичный оптический спектр сапфировидного корунда.

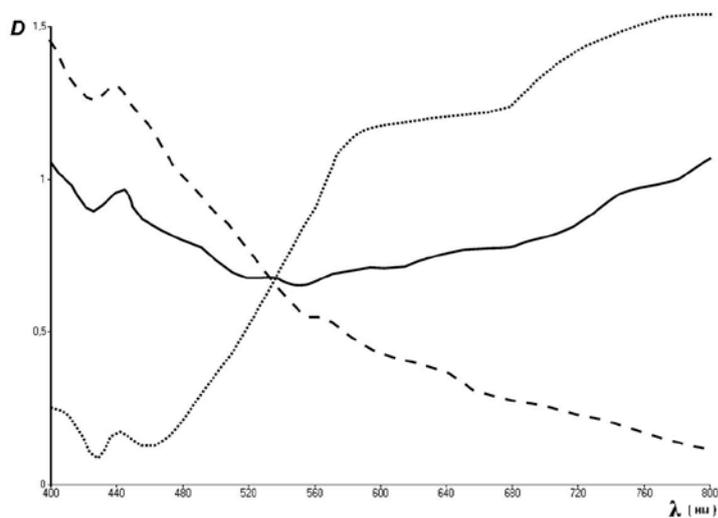


Рис. 2. Возможные спектры оптического поглощения сапфиров.

Результаты спектроскопического изучения кристаллов корунда свидетельствуют о связи двойной полосы поглощения 580–900 нм с присутствием в их структуре примеси ионов титана и железа, что позволяет сделать заключение о том, что синяя окраска таких образцов обусловлена образованием в их структуре пар бичастиц «Fe, Ti» путём твердофазной реакции, где первоначально примесные ионы Fe и Ti занимают отдельные друг от друга октаэдрические с-позиции и входят в соседние октаэдры на конечной стадии реакции. Сложная полоса поглощения 580–900 нм обусловлена переносом заряда  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ .

Природа окраски минералов группы корунда также объясняется концентрацией в структуре ионов разновалентного железа и титана. В частности, с увеличением доли  $\text{Fe}^{3+}$  растёт поглощение в фиолетовом диапазоне длин волн, максимум пропускания сдвигается в длинноволновую область спектра, в окраске корунда преобладают желтые цвета вплоть до оранжевого, коричневого. При увеличении доли пар  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  растёт поглощение в ИК диапазоне длин волн, образуется узкое окно пропускания в области зелёного, синего и голубого длин волн, в окраске минерала преобладают синие цвета, вплоть до тёмно синего, почти чёрного.

### Литература

Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С. Природа окраски самоцветов, Недра, 1984. 197 с.