

УДК 549.614: 544.174.3

В.М. Хоменко<sup>1</sup>, О.П. Беліченко<sup>2</sup>, Л.О. Соломатіна<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України  
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34  
E-mail: vladimir.khom@yahoo.com

<sup>2</sup> Державний гемологічний центр України  
04119, м. Київ, Україна, вул. Дегтярівська, 38–44

## ІНФРАЧЕРВОНІ СПЕКТРИ ОН-ГРУП У ПРИРОДНОМУ ТА ОПРОМІНЕНОМУ ТОПАЗІ

Зразки природного топазу з Волині (Україна) та Нігерії були вивчені за допомогою оптичних методів, мікронзондового аналізу, інфрачервоної (ІЧ) та оптичної спектроскопії до та після їх опромінення пучками електронів. Основним методом досліджень було вивчення поляризованих ІЧ-спектрів природних та опромінених монокристалів топазів. Встановлено, що склад вивчених різнобарвних топазів коливається у вузьких межах, всі зразки характеризуються високим вмістом фтору (18,6–20,5 %) та незначними домішками Fe та Ti (0–0,02 %). У ІЧ-спектрах усіх вивчених зразків наявні інтенсивні поляризовані смуги фундаментальних коливань ОН (3650 см<sup>-1</sup>), деформаційних коливань групи Al—OH—Al (1160 см<sup>-1</sup>), їх комбінаційної моди (4800 см<sup>-1</sup>) та першого обертопу валентних коливань SiO<sub>4</sub>-тетраедрів (1800 см<sup>-1</sup>). Пік меншої інтенсивності близько 2320 см<sup>-1</sup>, поляризований за схемою  $\gamma \geq \alpha \gg \beta$ , інтерпретовано авторами як перший обертон деформаційних маятниковоподібних коливань атома водню груп Al—OH—Al. Серед слабких піків у діапазоні 4700–3300 см<sup>-1</sup> виділено групу "нормальних", пов'язаних з групами ОН в регулярних позиціях структури (3940, 3835, 3465, 3360 см<sup>-1</sup>) та "аномальних" (3421, 3436, 3470, 3488, 3540 см<sup>-1</sup>), зафіксованих здебільшого у спектрах "винних" топазів і пов'язаних з групами ОН у дефектах ґратки. Внаслідок опромінення топазів спостерігається зменшення інтенсивності всіх смуг, пов'язаних з ОН-групами у регулярних вузлах кристалічної ґратки, та більшості "аномальних" піків, що викликано втратою частини водню внаслідок реакції:  $\text{OH}^- + e^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}^0$ . Разом з тим, під впливом опромінення з'являється нова слабка смуга (3565 см<sup>-1</sup>) у  $\beta$ -поляризації, а інтенсивність піків (3488) та (3617 см<sup>-1</sup>) у  $\beta$ -поляризації та дублета близько 3540 см<sup>-1</sup> у  $\gamma$ -поляризації суттєво зростає. Ці зміни можуть слугувати індикаторами опромінених топазів.

**Вступ.** Топаз, Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(F, OH)<sub>2</sub>, характеризується дуже постійним складом за винятком широкого ізоморфізму в аніонній частині між фтором та групами ОН: останні в природних кристалах можуть займати до 30 % позицій фтору у структурі. В інфрачервоних (ІЧ) спектрах природних ОН-вмісних топазів проявляється типовий для еквівалентних (F, OH) позицій вузький інтенсивний пік валентної (*stretching*) моди коливань ОН-груп близько 3650 см<sup>-1</sup> [4, 7, 8]. Цей пік демонструє сильну поляризаційну залежність, що дозволило низці дослідників встановити орієнтацію диполя ОН<sup>-</sup> [11, 17]. За їхніми даними, диполь ОН<sup>-</sup> орієнтований під кутом 27–29° відносно осі *c* у площині

(010), що співпадає з результатами досліджень структури топазу за допомогою дифракційних методів [6, 15]. Висока частота та вектор валентних коливань груп ОН свідчать, що в еквівалентних позиціях суттєво фтористих топазів гідроксил-аніон не утворює водневих зв'язків, а його негативний заряд розподіляється навпіл між двома сусідніми катіонами Al<sup>3+</sup>. Атом водню при цьому знаходиться у площині Al—O—Al.

За даними раманівської спектроскопії, смуга (3650 см<sup>-1</sup>) у багатьох випадках ускладнена компонентою (3639 см<sup>-1</sup>), що пов'язана з появою у структурі топазу нееквівалентних положень протона [7, 16]. Внаслідок входження ОН-груп у сусідні позиції у повністі ОН-заміщених синтетичних топазах у ІЧ-спектрах з'являються смуги близько 3602,

© В.М. ХОМЕНКО, О.П. БЕЛІЧЕНКО,  
Л.О. СОЛОМАТИНА, 2011

3526 та 3457  $\text{cm}^{-1}$ , зумовлені різною орієнтацією сусідніх ОН-груп [14, 19, 20].

Окрім смуги валентних коливань в районі 3650  $\text{cm}^{-1}$ , в ІЧ-спектрах топазу до коливань ОН-груп було віднесено ще два інтенсивних піки: близько 1165  $\text{cm}^{-1}$  ("деформаційна" мода ОН, за [7, 12, 18] або "лібраційна", за [8]) та комбінаційна мода двох вищезазначених коливань з максимумом (4803  $\text{cm}^{-1}$ ), а також численні слабкі піки в діапазоні 4000—3000  $\text{cm}^{-1}$ . Частина з них пов'язана з коливаннями ОН в "нормальних" позиціях, а інші були віднесені до "аномальних" ОН-груп [4]. Для нестійких до нагріву "аномальних" смуг (3460) та (3425  $\text{cm}^{-1}$ ) встановлено зв'язок з радіаційними центрами, що викликають жовто-коричневе забарвлення топазу [4]. Разом з тим, у літературних джерелах відсутня інтерпретація більшості слабких піків, для деяких не доведено їх зв'язок з групами ОН.

Дослідження топазів за допомогою методів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та оптичної спектроскопії [1, 10, 13] показали зв'язок блакитного та жовтого забарвлення природних необроблених і опроміненних топазів з деякими парамагнітними центрами. Переважна їх більшість інтерпретована як електронно-діркові центри на дефектах структури. Так, внаслідок опромінення топазу з'являється інтенсивний спектр діркового центру  $O^-$ , з яким пов'язане поглинання у короткохвильовому діапазоні з максимумом близько 460 нм і, відповідно, поява жовто-бурих відтінків у забарвленні [1, 10, 13]. Серед елементів-домішок значущі коефіцієнти кореляції з ЕПР центрами виявлено лише для Fe та Ti [10]. Оскільки ці перехідні метали можуть змінювати валентність, вони відіграють роль прекурсорів у процесі утворення радіаційних центрів, пов'язаних з забарвленням опроміненних топазів, а парамагнітні іони  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Ti}^{3+}$  фіксуються як самостійні центри в спектрах ЕПР природних топазів [1, 3]. Під час утворення електронно-діркових центрів групи ОН зазвичай відіграють роль акцепторів електронів. Тому актуальними як для генетичної мінералогії, так і для гемологічної практики є дослідження та інтерпретація змін у спектрах ОН-груп в результаті опромінення природних кристалів топазу.

Загалом можна констатувати, що, незважаючи на накопичений значний експериментальний матеріал, результати попередніх робіт

не забезпечують надійної ідентифікації слабких смуг поглинання в області коливань зв'язків О—Н в ІЧ-спектрах топазів, немає також розуміння ролі ОН-груп у будові центрів забарвлення топазів, їх зв'язку з умовами росту кристалів і трансформації в процесі опромінення. У цій статті ми намагаємося наблизитись до вирішення означених складних питань шляхом детального вивчення ІЧ-спектрів природного топазу, зокрема смуг, пов'язаних зі структурно нееквівалентними ОН-групами, та їх змін внаслідок опромінення.

**Характеристика та підготовка зразків.** Зразки для досліджень були відібрані з мінералогічної колекції Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України (Волинське родовище) та з партії ювелірної сировини з Нігерії.

Головними критеріями відбору були: рівномірне забарвлення та присутність серед відібраних зразків різних кольорових відмін топазу; наявність у зразках прозорих ділянок без включень; розмір зразків (мінімум 2—5 мм у перетині).

Всього було підібрано 10 кристалів топазу, їх походження та макроскопічні характеристики наведено у табл. 1. З метою порівняння були зняті спектри оптичного поглинання світло-рожевого топазу ювелірної якості з Пакистану до та після опромінення, коли його колір змінився на блакитний. Слід зазначити, що блакитні та "винні" відтінки забарвлення малої інтенсивності можуть бути помічені лише за значної товщини зразка ( $\geq 5$ —10 мм), тому наведені у графі "забарвлення" характеристики у випадку "безколірних" зразків можуть бути відносними, пов'язаними з їх малою товщиною та слабкою насиченістю забарвлення.

Усі відібрані зразки топазу були розрізані навпіл у напрямку, перпендикулярному до площини спайності (001). Після цього зразки були пришліфовані до товщини 1—5 мм та відполіровані з чотирьох сторін — по площинах спайності та перпендикулярно до них таким чином, що з кожного зразка було отримано дві прямокутні у перетині призми з полірованими поверхнями.

З метою отримання повної амплітуди інтенсивних смуг поглинання у ближньому (близько 3600  $\text{cm}^{-1}$ ) та середньому ІЧ-діапазоні спектрів (2000—700  $\text{cm}^{-1}$ ) з кількох зразків було виготовлено тонкі (0,01—0,05 мм) зразки у площинах (001) та перпендикулярно до (001).

Таблиця 1. Походження та загальна характеристика досліджених зразків топазу

Table 1. Origin and color of the topaz samples studied

Номер зразка	Походження	Забарвлення
T-1	Волинь, Україна	Безбарвний
T-3	" "	"
Tb-1	" "	Світло-блакитний
Tb-2	" "	" "
Tw-1	" "	"Винний"
Tw-3	" "	"
N-6	Нігерія	Безколірний
N-7	"	"
N-8	"	"
N-9	"	"

По одному з підготовлених для кожного зразка препаратів було опромінено в Інституті фізики високих енергій і ядерної фізики ННЦ "ХФТІ" НАН України (м. Харків) пучком електронів з енергією 10 МеВ за температури 40 °С із одночасним охолодженням зразків проточною водою. Частина опромінених зразків була піддана стандартній термічній обробці за температури 200 °С.

Опромінення безбарвних зразків топазу призвело до появи блакитного забарвлення, причому різниці в інтенсивності забарвлення між зразками з різних родовищ не помічено. Природні блакитні топази після опромінення практично не змінили свого забарвлення, а коричнево-жовті ("винні") топази набули інтенсивного синього кольору з сіруватим відтінком. У всіх випадках зміни забарвлення супроводжувались змінами у ІЧ-спектрах.

Оскільки змінене в результаті опромінення забарвлення топазів може бути нестійким у перші години та дні, спектроскопічні дослідження проводились після 30—40 днів витрим-

ки опромінених зразків на непрямому сонячному світлі за кімнатної температури. Змін у забарвленні за цей час помічено не було.

**Методи досліджень.** Рентгеноспектральний мікроаналіз. Хімічний склад топазів вивчено методом рентгеноспектрального мікроаналізу на приладі *Camebax Microbeam (ZELMI, Технічний університет, Берлін)*. Всього було проаналізовано шість кристалів з Волині та Нігерії. Зразки аналізували у пластинах, підготовлених для спектроскопічного вивчення. У кожному кристалі аналізи проводили у трьох—семи точках, розташованих у межах тих ділянок, де раніше проводились спектроскопічні виміри. З метою додаткової перевірки стійкості легких компонентів до опромінення зр. N-6 (Нігерія) був проаналізований до і після опромінення.

Аналізи проводили за діаметра електронного зонда 2 мк, напруги 15 кВ та струмові через зразок  $2 \cdot 10^{-8}$  А. Як стандарти використано: рутил — для Ti, шпінель — для Al та Mg, воластоніт — для Si та Ca,  $\alpha$ -Fe — для Fe, альбіт — для Na, ортоклаз — для K, флюорит — для F.

**Спектроскопічні методи досліджень.** Поляризовані ІЧ-спектри поглинання в діапазоні 7000—2000  $\text{cm}^{-1}$  були отримані на автоматизованому FTIR спектрометрі *Bruker IFS-66*, поєднаному з ІЧ-мікроскопом, в Технічному університеті Берліна. Спектри накопичували упродовж 200 циклів. Оптичний зонд становив 90 мк, крок сканування — 2  $\text{cm}^{-1}$ , спектральне розділення — 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Поляризовані оптичні спектри поглинання в діапазоні 330—1000 нм (30300—10000  $\text{cm}^{-1}$ ) були отримані в ІГМР НАН України (Київ) на однопроменевому мікроспектрофотометрі, сконструйованому на базі монохроматора *SpectraPro-275*, модифікованого мікроскопа

Таблиця 2. Хімічний склад зразків топазу Волині та Нігерії, мас. %

Table 2. Chemical composition of topaz samples from Volyn (Ukraine) and Nigeria, weight %

Номер зразка	F	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	O=F	Сума
T-1 (4)	20,51	33,01	56,05	0,004	0	-8,64	100,93
T-3 (3)	18,67	32,30	56,42	0,004	0,003	-7,86	99,54
Tb-1 (7)	21,08	32,71	55,85	0,017	0,002	-8,88	100,78
Tw-1 (3)	19,18	31,97	56,19	0,011	0	-8,08	99,27
N-6 (3)	20,17	32,85	55,94	0,014	0,008	-8,49	100,49
N-6 опр (4)	20,16	32,76	56,04	0,015	0,01	-8,49	100,50
N-7 (4)	19,54	32,57	55,43	0,022	0,003	-8,23	99,34

П р и м і т к а. У дужках наведено кількість аналізів; опр — після опромінення.

МІН-8 з поляризаційною призмою *Tomson-Glan* та комп'ютера. Фотодетекторами слугували змінні фотоелектронні помножувачі та детектор PbS. Крок вимірювання спектрів становив 1 та 2 нм відповідно в інтервалах 330–450 та 450–1000 нм. Діаметр оптичного зонда не перевищував 0,5 нм.

Для розкладу отриманих спектрів на складові смуги поглинання використано комп'ютерну програму *Peakfit 4.0* (*Jandel Scientific*). Форму смуг та конфігурацію фону поглинання підібрано програмою довільно шляхом комбінування функцій Гауса та Лоренца. Попередньо усі спектри були перераховані на товщину зразка 1 см.

**Результати та їх обговорення.** *Особливості хімічного складу.* Склад вивчених зразків топазу з родовищ Волині та Нігерії (за даними мікророзондового аналізу) наведено у табл. 2. Як впливає з наведених результатів для зр. *N-6*, склад легких компонентів топазу після опромінення типовими для ювелірної практики дозами у межах похибки визначення залишається незмінним.

Загалом вивчені топази характеризуються доволі стабільним складом та низьким вмістом елементів-домішок. Близькість сум оксидів до 100 % вказує на незначну кількість ОН у проаналізованих зразках. Слід зазначити, що наведені у табл. 2 значення вмісту домішок заліза та титану здебільшого знаходяться в межах похибки вимірювання. Для більшості зразків характерний гомогенний розподіл елементів (окрім F) в окремих кристалах. Варіативність вмісту фтору в межах вивчених зразків монокристалів може бути наслідком високої чутливості заміщень  $F^- \leftrightarrow OH^-$  до змін умов росту топазу.

*Оптичні спектри поглинання.* Поляризовані оптичні спектри (350–1000 нм) природних безбарвних топазів, записані в площині спайності (001), не мають чітко виражених смуг поглинання, їх конфігурація визначається інтенсивним підйомом в ультрафіолетовій області та широким плато в видимому діапазоні (рис. 1, *a*). Відсутність селективного поглинання у цій області зумовлює їх безбарвність.

Спектри блакитних топазів у видимому діапазоні мають широку поляризовану смугу поглинання з максимумом у області 15600–15800  $cm^{-1}$  і найбільшою інтенсивністю в поляризації  $E||c$ . Ця смуга призводить до утворення широкого мінімуму поглинання в

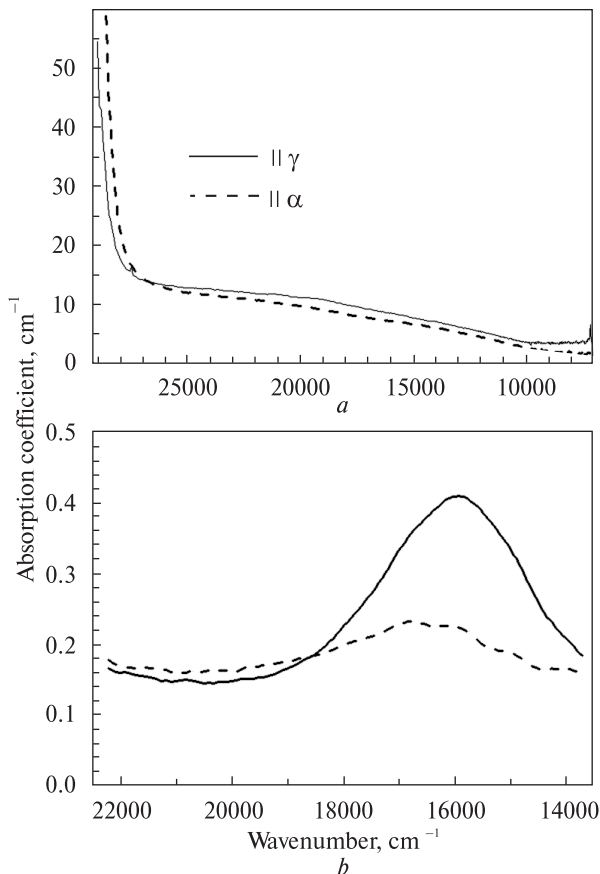


Рис. 1. Поляризовані спектри поглинання різнобарвних кристалів топазу у площині (010) у видимому діапазоні: *a* — безбарвний (Волинь, зр. *T-1*); *b* — опромінений блакитний (Пакистан, до опромінення блідо-рожевий)

Fig. 1. Polarized absorption spectra of topaz crystals in (010) plane in the visible spectral area: *a* — colorless (Voynyn, sample *T-1*); *b* — irradiated blue (Pakistan, light rose before irradiation)

синій області спектра — 23000–20000  $cm^{-1}$  (рис. 1, *b*), що й зумовлює блакитні відтінки забарвлення кристалів. Зазначена смуга присутня у спектрах як природних блакитних топазів, так і тих, що набули блакитного кольору після опромінення. За літературними даними, вона пов'язана з електронними центрами ( $O^-$ ) і є типовою компонентою спектрів блакитних та деяких "винних" топазів, де відіграє підпорядковану роль [5]. Слід зазначити, що спектральна позиція, велика півширина ( $>3000\ cm^{-1}$ ) та поляризація зазначеної смуги поглинання дозволяють припустити її зв'язок також із центрами переносу заряду  $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$  між катіонами у суміжних Al-октадрах. Це припущення потребує спеціального дослідження із залученням сучасної аналітичної техніки, оскільки, з однієї сторони,

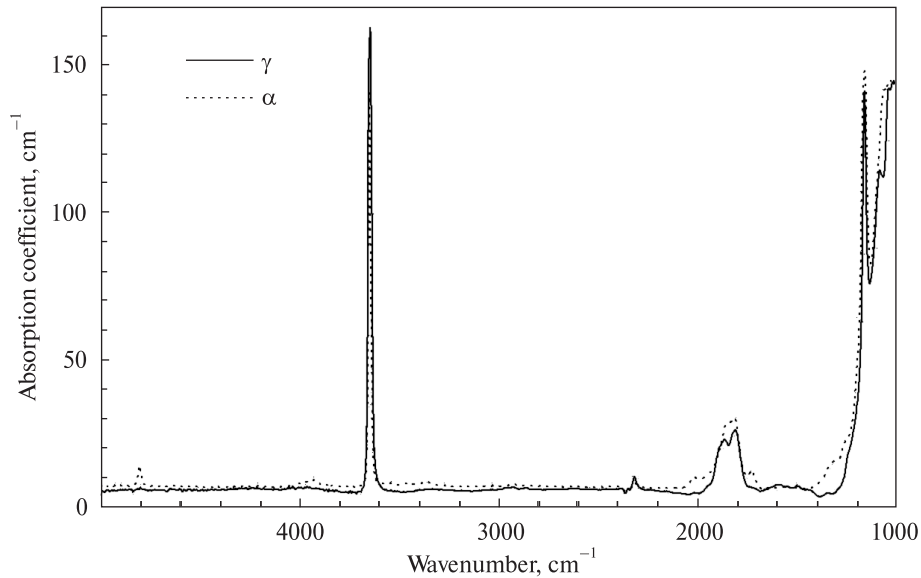


Рис. 2. Загальний вигляд поляризованих спектрів природного топазу у площині (010) у середньому ІЧ-діапазоні (зр. N-7, Нігерія)

Fig. 2. General view of middle IR polarized spectra of natural Fluor-rich topaz in (010) plane (sample N-7, Nigeria)

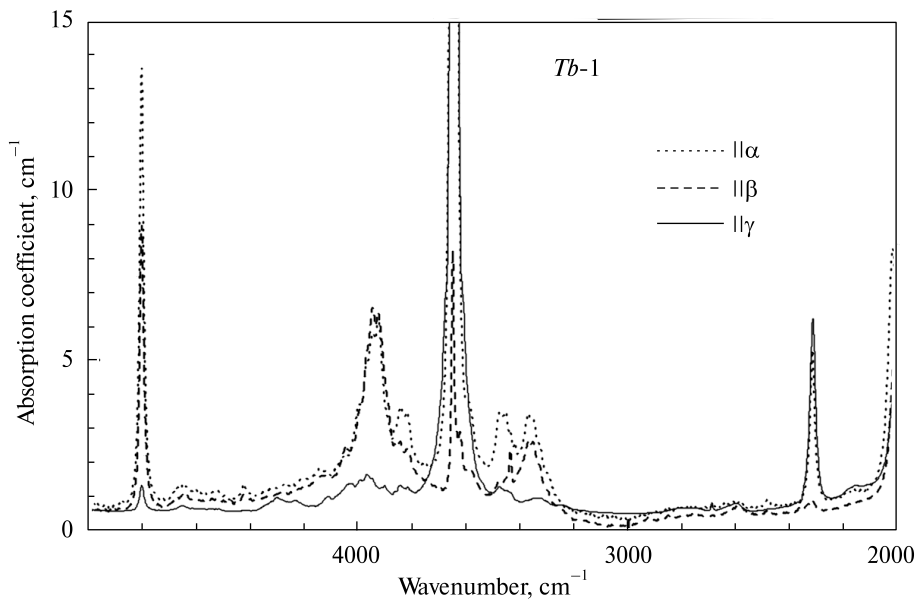


Рис. 3. Типовий комплекс смуг обертонів та комбінаційних коливань біля інтенсивної смуги валентних коливань диполя ОН ( $3650\text{ cm}^{-1}$ ) у поляризованих спектрах блакитного природного топазу в середньому ІЧ-діапазоні (зр. Tb-1, Волинь)

Fig. 3. Typical set of overtones and combination bands in vicinity of OH stretching mode at  $3650\text{ cm}^{-1}$  in the middle-IR spectra of natural blue topaz (sample Tb-1, Volyn)

концентрації заліза та титану у топазі зазвичай нижчі від чутливості звичайного мікроаналізу, а з іншої — саме ці домішки дають позитивну кореляцію з центрами забарвлення, визначеними за даними ЕПР [1, 10].

Світло-коричневе з жовтуватим відтінком ("винне") забарвлення топазів зумовлено двома короткохвильовими смугами поглинання:

більш інтенсивною у ближній ультрафіолетовій (УФ) області та менш інтенсивною близько  $21700\text{ cm}^{-1}$  [5]. Обидві смуги були виявлені у спектрах природних і опромінених зразків топазу, але їх співвідношення не є постійним. Широкий схил смуги в УФ-діапазоні перекриває значну частину видимого спектра, зумовлюючи жовтувато-коричневі відтінки за-

барвлення. Смуга ( $21700\text{ см}^{-1}$ ) повністю перекриває синьо-зелений спектральний діапазон і обумовлює більшу крутизну схилу краю поглинання у бік червоної області, внаслідок чого у "винних" топазах може з'являтися рожевий відтінок. За літературними даними, температурна стійкість смуги близько  $21700\text{ см}^{-1}$  менша, ніж у УФ-поглинання, що вказує на їх зв'язок з різними електронно-дірковими центрами [5].

*ІЧ-спектроскопія природних та опромінених топазів.* У середній інфрачервоній області спектра ( $7000\text{—}1000\text{ см}^{-1}$ ) всі досліджені зразки природних топазів характеризуються типовим набором з трьох інтенсивних смуг поглинання близько  $1160$ ,  $1800$  та  $3650\text{ см}^{-1}$  (рис. 2) та доволі складним комплексом слабких смуг різної ширини та інтенсивності, кількість яких змінюється у різних зразках (рис. 3). Зв'язок більшості цих смуг з ОН-групами раніше був підтверджений аналітичними та експериментальними дослідженнями [7, 12, 16]. Майже повна відсутність у спектрах досліджених природних зразків смуг ( $3602$ ) та ( $3526\text{ см}^{-1}$ ), які, за літературними джерелами [20], пов'язані з сусідніми групами ОН у вершинах одного Al-октаедра, підтверджують дані хімічного аналізу (табл. 1) щодо високого вмісту фтору та незначної кількості водню (ОН) у топазах Волині.

Найбільшу інтенсивність мають смуга фундаментальних коливань ОН ( $3650\text{ см}^{-1}$ ) та смуга ( $1165\text{ см}^{-1}$ ), яку низка авторів пов'язують з деформаційними коливаннями диполя ОН [7, 12, 18], хоча, враховуючи лінійну геометрію диполя гідроксилу, її слід інтерпретувати як моду деформаційних коливань групи Al—ОН—Al (рис. 4). До піків, повну інтенсивність яких вдається зафіксувати лише у дуже тонких (менше  $0,05\text{ мм}$ ) зразках, входить також смуга складної конфігурації в районі  $1800\text{ см}^{-1}$ , яку ми інтерпретуємо як перший обертон валентних коливань  $\text{SiO}_4$ -тетраєдрів близько  $900\text{ см}^{-1}$  [2, 7, 12].

Більшість слабких смуг в середньому ІЧ-діапазоні за спектроскопічними характеристиками є типовими для коливань ізольованих груп ОН в нееквівалентних структурних позиціях або до коливань хімічно зв'язаних груп атомів, до складу яких входить ОН. У цій групі вирізняються присутні у спектрах всіх досліджених нами зразків відносно інтенсивні, чітко поляризовані смуги ( $2320$ ) та ( $4800\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 3).

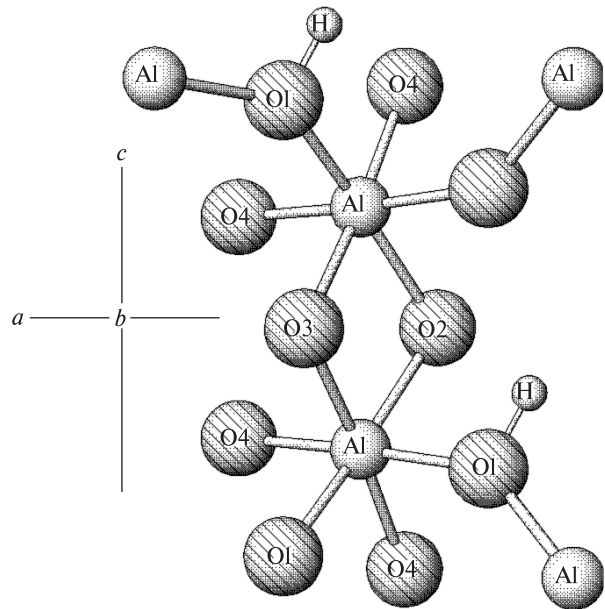


Рис. 4. Фрагмент кристалічної структури топазу у площині (010)

Fig. 4. Fragment of topaz crystal structure shown in (010) plane

Смуга ( $2320\text{ см}^{-1}$ ) за своєю енергією ідеально відповідає першому обертону деформаційних коливань груп Al—ОН—Al в районі  $1165\text{ см}^{-1}$ . Різна поляризаційна залежність цих двох піків ( $\beta \geq \alpha \gg \gamma$  для смуги близько  $1165\text{ см}^{-1}$  та  $\gamma \geq \alpha \gg \beta$  для піка близько  $2320\text{ см}^{-1}$ ) пояснюється маятниковоподібними коливаннями атома водню у площині, перпендикулярній до площини Al—O—Al [9]. За зазначеного характеру коливань вектор зміни полярності зв'язку O—H за умови подвоєння частоти буде змінюватись на  $90^\circ$ . Смуга ( $4800\text{ см}^{-1}$ ) була описана раніше [7, 18] як сума валентних коливань диполя  $\text{OH}^-$  ( $3650\text{ см}^{-1}$ ) та деформаційних коливань групи Al—ОН—Al в районі  $1165\text{ см}^{-1}$  і за всіма ознаками (положення, поляризація, інтенсивність) відповідає цій комбінаційній моді.

Окрім описаних вище смуг, до "нормальних", тобто присутніх в ІЧ-спектрах більшості природних кристалів з високим вмістом фтору, належать також симетрично розташовані відносно основного піка ( $3650\text{ см}^{-1}$ ) смуги комбінаційних мод сум ( $3940$ ,  $3835\text{ см}^{-1}$ ) та різниць ( $3465$ ,  $3360\text{ см}^{-1}$ ) валентних коливань ОН з обертальними та/або лібраційними, а також дуже слабкі смуги в діапазоні  $4700\text{—}4400\text{ см}^{-1}$ , які за їх енергією, конфігурацією та поляризацією ми інтерпретуємо як комбінаційні смуги груп Al—ОН—Al (рис. 3). Полярні-

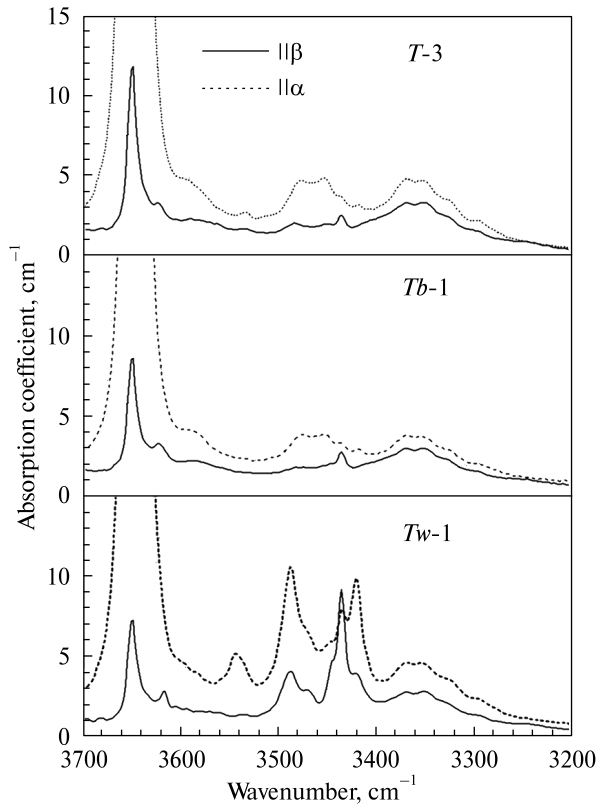


Рис. 5. Деталь поляризованих ІЧ-спектрів різнобарвних природних топазів Волині в області низькочастотного схилу фундаментальної моди коливань ОН у площині (001). *T-3* — безбарвний, *Tb-1* — блакитний, *Tw-1* — "винний"

Fig. 5. Detail of polarized IR spectra of natural topaz crystals from Volyn on the low-frequency wing of the OH fundamental mode in (001) plane. *T-3* — colorless, *Tb-1* — blue, *Tw-1* — orange-braun

зація смуг близько 3940 та 3360  $\text{cm}^{-1}$  ( $3650 \pm \pm 290 \text{ cm}^{-1}$ ) у площині (001) дозволяє інтерпретувати ці смуги як суму та різницю фундаментальної моди та моди обертальних коливань ОН в районі 290  $\text{cm}^{-1}$  навкруги осі, близької до осі *c* структури топазу. Відповідна інтенсивна смуга встановлена у раманівських спектрах топазу [7]. Смуги в районі 3835 та 3465  $\text{cm}^{-1}$  ( $3650 \pm 185 \text{ cm}^{-1}$ ) поляризовані за схемою  $\alpha > \gamma > \beta$ , що може відповідати лібраційним коливанням ОН у площині, субпаралельній осі *a* кристала.

Порівняння ІЧ-спектрів різнобарвних природних топазів Волині (рис. 5) свідчить про їх загальну подібність. Ускладнення спектрів у діапазоні 3600—3400  $\text{cm}^{-1}$  за рахунок вузьких додаткових піків більш властиве для забарвлених кристалів, особливо для "винних" і значно меншою мірою — для блакитних. Додаткові піки присутні не у всіх кристалах, тобто вони не пов'язані зі "стехіометричними" ОН-групами у регулярних позиціях кристалічної ґратки і є у цьому сенсі "аномальними". Логічно припустити зв'язок цих смуг зі структурними дефектами, що виникають внаслідок приєднання протона до одного з атомів кисню тетрадрів  $\text{SiO}_4$ . Набір та відносна інтенсивність цих піків не є постійними і змінюються не тільки від зразка до зразка, але часом і в різних точках одного й того ж кристала. Більшість "аномальних" смуг поляризовані у площині (001) (рис. 5), що не суперечить зробленому вище припущенню та дозволяє обмежитись під час

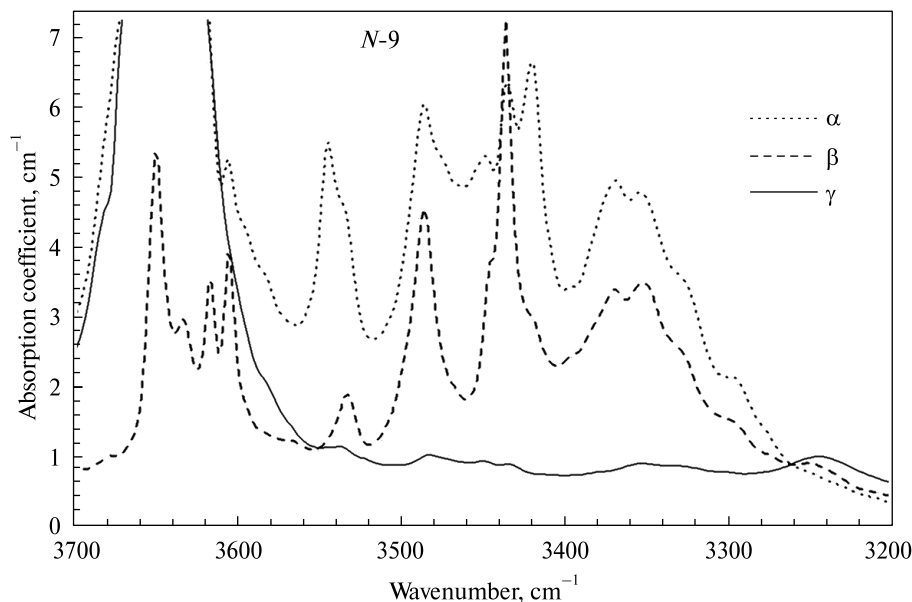


Рис. 6. Низькочастотна частина області фундаментальних коливань ОН у поляризованих ІЧ-спектрах топазу *N-9* (Нігерія)

Fig. 6. The low-frequency part of the OH fundamental vicinity in the polarized IR spectra of the sample *N-9* (Nigeria)



їх дослідження спайними пластинками кристалів. У  $\beta$ -поляризованих спектрах, де інтенсивність смуги фундаментальних коливань ОН у районі  $3650\text{ cm}^{-1}$  найменша, добре розпізнається її складна будова (рис. 6).

У досліджених зразках з Волині типовий набір "аномальних" смуг коливань ОН-груп включає піки близько  $3421$ ,  $3436$ ,  $3470$ ,  $3488$  та дублет близько  $3540\text{ cm}^{-1}$  (рис. 5). У зразках з Нігерії вищезазначені смуги мають значно більшу інтенсивність. Біля дублета фундаментальних валентних коливань ОН в районі  $3649$  та  $3630\text{ cm}^{-1}$  у спектрах нігерійських топазів присутній додатковий дублет ( $3617$ ) та ( $3605\text{ cm}^{-1}$ ) (рис. 6). За даними [5], кореляція інтенсивності "аномальних" піків ОН, зокрема аналогічних зафіксованим у спектрах топазів Волині, встановлена лише з радіаційними центрами забарвлення коричневих топазів і відсутня для блакитних. Ці результати добре корелюють з нашими спостереженнями, за якими спектри блакитних і безбарвних топазів Волині, на відміну від "винних", вирізняються незначною інтенсивністю смуг "нестехіометричних" груп ОН (рис. 5). Висока концентрація "аномальних" смуг у спектрах безбарвних нігерійських топазів (рис. 6) може бути пояснена невірним визначенням їх забарвлення (вірогідно, "світло-винного") під час візуального огляду через недостатню товщину зразків.

Зважаючи на велику кількість додаткових смуг та обмеженість наявних у нашому розпорядженні даних, зокрема стосовно мікродомішок, ми не можемо віднести "аномальні" піки до конкретної структурної конфігурації навколо диполя ОН. Немає таких даних і у відомих нам літературних джерелах. Разом з тим, виходячи зі структури топазу та його простого хімічного складу, можна припустити, що передумови утворення "аномальних" структурних позицій ОН-груп та появи відповідних додаткових смуг в ІЧ-спектрах мають виникати внаслідок порушення локального балансу зарядів в результаті заміщень типу  $\text{Al}(\text{Fe}^{3+}) \rightarrow \text{Si}$  та/або зміни характеру хімічного зв'язку через заміщення  $\text{Fe}^{3+}(\text{Ti}) \rightarrow \text{Al}$ . Ці або подібні заміщення відіграють, таким чином, роль прекурсорів під час утворення діркових центрів. Деякі з них, як було відмічено вище, викликають селективне поглинання світла у видимій області спектрів, зумовлюючи забарвлення топазу. Додатковим чинником примусової міграції атомів водню та їх фіксації у

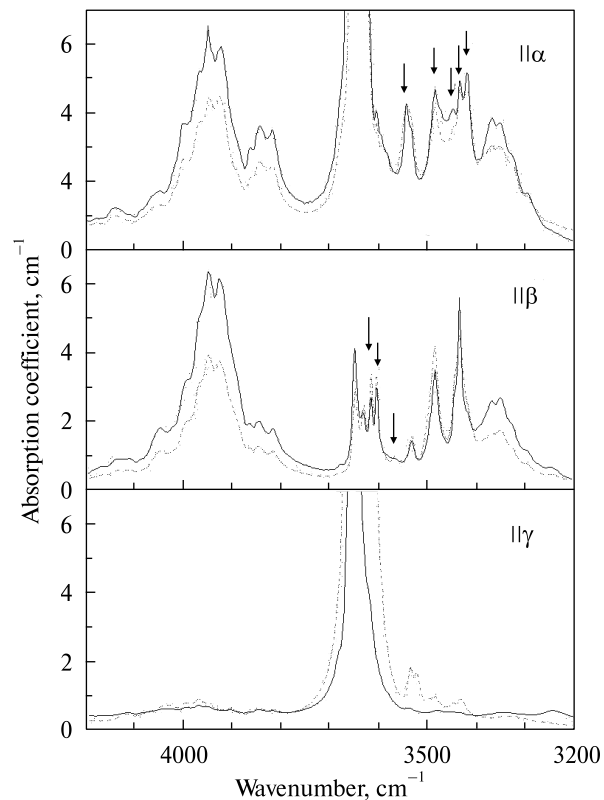


Рис. 7. Вплив опромінення на смуги ОН-груп в області фундаментальних коливань ОН у поляризованих ІЧ-спектрах топазу N-9 (Нігерія). Суцільними лініями зображені спектри до опромінення, точками — після. Стрілочками відмічені "аномальні" піки ОН-груп

Fig. 7. Radiation effect on the OH-bands in the vicinity of fundamental OH stretching band in polarized IR spectra of N-9 sample (Nigeria). Solid lines — natural sample, dotted lines — irradiated sample. The anomalous peaks are marked by arrows

нетипових позиціях може бути природне або штучне опромінення.

Оскільки радіоліз груп ОН супроводжується утворенням іонів (атомів) водню та враховуючи високу мобільність протонів, можна припустити, що саме групи ОН задіяні, принаймні, у частині процесів утворення діркових центрів забарвлення топазу, що знайшло підтвердження у дослідженні [5].

Порівняння ІЧ-спектрів топазів до і після опромінення показує, що загальною рисою, притаманною опроміненню зразкам, є зменшення інтенсивності всіх смуг, пов'язаних з ОН-групами як у регулярних вузлах кристалічної ґратки, так і більшості "аномальних" піків (рис. 7). Цей факт може бути інтерпретований як наслідок зменшення загальної кількості ОН-груп під дією електронного пучка внаслідок реакції:  $\text{OH}^- + e^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}^0$ .



Незважаючи на незаперечність та загальність цих змін у спектрах, їх використання для доказу факту опромінення ювелірних виробів чи сировини є досить проблематичним, оскільки для цього необхідно мати можливість порівняння зі спектром того ж або аналогічного зразка до опромінення. Більш перспективним є використання викликаних опроміненням змін окремих смуг поглинання, пов'язаних з дефектами ґратки. Аналіз поляризованих спектрів на прикладі зразка з широким набором додаткових піків ОН (*N*-9, Нігерія) до і після опромінення (рис. 7) дозволяє виділити кілька смуг, що зазнають різнонаправлених змін під дією пучка електронів: слабка смуга в  $\alpha$ -поляризації ( $E||a$ ) близько  $3450\text{ см}^{-1}$  після опромінення практично повністю зникає; смуги ( $3488$ ) та ( $3617\text{ см}^{-1}$ ) у  $\beta$ -поляризації ( $E||b$ ) та дублет близько  $3540\text{ см}^{-1}$  у  $\gamma$ -поляризації ( $E||c$ ) суттєво зростають; у  $\beta$ -поляризації з'являється нова слабка смуга ( $3565\text{ см}^{-1}$ ), відсутня у неопроміненних зразках.

Оскільки ці зміни стосуються смуг малої інтенсивності, до того ж деякі з них присутні не у всіх зразках, для виявлення слідів радіаційної обробки топазів найбільш перспективним напрямком є розробка та використання комплексних критеріїв, які б враховували наявність у спектрах одразу кількох смуг зі встановленого нами переліку та їх інтенсивність.

*Автори висловлюють щире подяку З.Т. Гнелицькій (АТК, Київ) за допомогу в підготовці препаратів топазу, О.В. Семенову (ХФТІ, Харків) за опромінення зразків, професору Г. Францу (ТУ, Берлін) за сприяння В.М. Хоменку у роботі на FTIR спектрометрі, Ф. Галберту (ТУ, Берлін) за мікрозондові аналізи. Автори вдячні А.М. Таращану та Д.К. Возняку (обидва ІГМР, Київ) за конструктивне обговорення результатів досліджень та зауваження до тексту статті.*

1. Бершов Л.В. Об изоморфизме титана в природных минералах // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1970. — № 12. — С. 47—54.
2. Ковалева Л.Т. Симметрия нормальных колебаний кристалла топаза // Журн. приклад. спектроскопии. — 1975. — 22. — С. 311—316.
3. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. — М.: Недра, 1975. — 327 с.
4. Aines R.D., Rossman G.R. The high temperature behavior of trace hydrous components in silicate minerals // Amer. Miner. — 1985. — 70. — P. 1169—1179.
5. Aines R.D., Rossman G.R. Relationships between radiation damage and trace water in zircon, quartz, and topaz // Ibid. — 1986. — 71. — P. 1186—1193.

6. Alberico A., Ferrando S., Ivaldi G., Ferraris G. X-ray single-crystal structure refinement of an OH-rich topaz from Sulu UHP terrane (Eastern China) — Structural foundation of the correlation between cell parameters and fluorine content // Eur. J. Mineral. — 2003. — 15. — P. 875—881.
7. Beny J.M., Piriou B. Vibrational spectra of single-crystal topaz // Phys. Chem. Minerals. — 1987. — 15. — P. 148—154.
8. Bradbury S.E., Williams Q. Contrasting bonding behavior of two hydroxyl-bearing metamorphic minerals under pressure: Clinozoisite and topaz // Amer. Miner. — 2003. — 88. — P. 1460—1470.
9. Churakov S.V., Wunder B. Ab-initio calculations of the proton location in topaz-OH,  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$  // Phys. Chem. Minerals. — 2004. — 31. — P. 131—141.
10. Dickinson A.C., Moore W.J. Paramagnetic resonance of metal ions and defect centers in topaz // J. Phys. Chem. — 1967. — 71. — P. 231—240.
11. Libowitzky E., Beran A. The Structure of Hydrous Species in Nominally Anhydrous Minerals: Information from Polarized IR Spectroscopy // Revs in Mineralogy and Geochemistry. — 2006. — 62. — P. 29—52.
12. Londos C.A., Vassilikou-Dova A., Georgiou G., Fytros L. Infrared studies of natural topaz // Phys. Status Solidi. A. — 1992. — 133. — P. 473—479.
13. Nassau K., Prescott B.E. Blue and brown topaz produced by gamma irradiation // Amer. Miner. — 1975. — 60. — P. 705—709.
14. Northrup P.A., Leinenweber K., Parise J.B. The location of H in the high-pressure synthetic  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$  topaz analogue // Ibid. — 1994. — 79. — P. 401—404.
15. Parise J.B., Cuff C., Moore F.J. A neutron diffraction study of topaz: Evidence for lower symmetry // Miner. Mag. — 1980. — 43. — P. 943—944.
16. Pinheiro M.V.B., Fantini C., Krambrock K. et al. OH/F substitution in topaz studied by Raman spectroscopy // Phys. Rev. B. — 2002. — 65. — P. 104301.
17. Shinoda K., Aikawa N. The orientation of OH-dipole in an optically anisotropic crystal: an application to the OH-dipole in topaz // Phys. Chem. Minerals. — 1994. — 21. — P. 24—28.
18. Shinoda K., Aikawa N. IR active orientation of OH bending mode in topaz // Ibid. — 1997. — 24. — P. 551—554.
19. Watenphul A., Libowitzky E., Wunder B., Gottschak M. The OH site in topaz: an IR spectroscopic investigation // Ibid. — 2010. — 37. — P. 653—664.
20. Wunder B., Andrut M., Wirth R. High-pressure synthesis and properties of OH-rich topaz // Eur. J. Mineral. — 1999. — 11. — P. 803—813.

Надійшла 18.07.2011

*В.М. Хоменко, Е.П. Беліченко, Л.А. Соломатина*

#### ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ОН-ГРУПП В ПРИРОДНОМ И ОБЛУЧЕННОМ ТОПАЗЕ

Образцы природного топаза из Украины (Волянь) и Нигерии были изучены с помощью оптических методов, микроразондового анализа, инфракрасной (ИК) и оптической спектроскопии до и после их облучения

пучками электронов. Основным методом исследования было изучение поляризованных ИК-спектров природных и облученных монокристаллов топаза. Состав изученных разноокрашенных топазов изменяется в узких пределах, все образцы характеризуются высоким содержанием фтора (18,6–20,5 %) и незначительными примесями Fe и Ti (0–0,02 %). В ИК-спектрах всех изученных образцов присутствуют интенсивные поляризованные полосы фундаментальных колебаний ОН (3650 см<sup>-1</sup>), деформационных колебаний группы Al—ОН—Al (1160 см<sup>-1</sup>), их комбинационной моды (4800 см<sup>-1</sup>) и первого обертона валентных колебаний SiO<sub>4</sub>-тетраэдров (1800 см<sup>-1</sup>). Пик меньшей интенсивности при 2320 см<sup>-1</sup> (поляризация  $\gamma \geq \alpha \gg \beta$ ) интерпретирован авторами как первый обертон деформационных маятниковподобных колебаний атома водорода групп Al—ОН—Al. Среди слабых пиков в диапазоне 4700–3300 см<sup>-1</sup> выделена группа "нормальных", связанных с группами ОН в регулярных позициях структуры (3940, 3835, 3465, 3360 см<sup>-1</sup>), и "аномальных" (3421, 3436, 3470, 3488, 3540 см<sup>-1</sup>), которые присутствуют главным образом в спектрах "винных" топазов и связаны с группами ОН в структурных дефектах. При облучении топазов наблюдается уменьшение интенсивности всех полос, обусловленных ОН-группами в регулярных узлах кристаллической решетки, и большинства "аномальных" пиков, что вызвано потерей части водорода вследствие реакции:  $\text{OH}^- + e^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}^0$ . Вместе с тем, под воздействием облучения появляется новая слабая полоса при 3565 см<sup>-1</sup> в  $\beta$ -поляризации, а интенсивность пиков в области 3488 и 3617 см<sup>-1</sup> в  $\beta$ -поляризации и дублета около 3540 см<sup>-1</sup> в  $\gamma$ -поляризации существенно возрастает. Эти изменения ИК-спектров могут служить индикаторами облученных топазов.

*V.M. Khomenko, O.P. Belichenko, L.O. Solomatina*

#### INFRARED SPECTRA OF OH<sup>-</sup> DIPOLES IN NATURAL AND IRRADIATED TOPAZ

Natural topaz samples from Volyn (Ukraine) and Nigeria were studied by means of optical, electronic microprobe, infrared (IR) and visible spectroscopy before and after irradiation by 10 MeV electron beam. The main attention

was paid to detailed study of polarized IR spectra of natural and irradiated colorless, blue and light-brown ("wine") topaz crystals in diapason 7000–1000 cm<sup>-1</sup>. Chemical composition of the samples studied shows small variations, all crystals are characterized by a high F content (18.6–20.5 %) and low admixtures of Fe and Ti (0–0.02 %). Optical absorption spectra of blue samples are dominated by typical broad band near 15700 cm<sup>-1</sup>, whereas colorless and yellow-brown samples show dominant UV absorption. Irradiation causes change of topaz color: from colorless to light blue, from yellow-brown ("wine") to intense blue. Natural blue crystals don't show any detectable change after irradiation. There are intense polarized bands of OH fundamental stretching vibration at 3650 cm<sup>-1</sup>, deformation vibration of Al—ОН—Al group at 1160 cm<sup>-1</sup>, the combination mode of the two abovementioned vibrations at 4800 cm<sup>-1</sup> and the first overtone of SiO<sub>4</sub> stretching mode at 1800 cm<sup>-1</sup>. The weaker band at 2320 cm<sup>-1</sup> which is polarized according to  $\gamma \geq \alpha \gg \beta$  order, was assigned to the first overtone of the pendulum-like deformation vibrations, caused by swinging hydrogen atom of the Al—ОН—Al group. The 4700–3300 cm<sup>-1</sup> spectral area contains several weak bands which can be detected in samples thicker 0.2 mm. Some of them, settled equidistantly around the fundamental at 3650 cm<sup>-1</sup> near 3940, 3835, 3465 and 3360 cm<sup>-1</sup>, are present in the spectra of all crystals studied. They can be explained as sums and differences of the stretching and rotation/libration modes of OH dipole in regular F/OH sites. Another group of weak peaks in this region includes features at 3421, 3436, 3470, 3488 and 3540 cm<sup>-1</sup>, which are prominent in yellow-brown crystals, but usually absent in colorless and blue topaz samples. These bands are regarded as "anomalous", caused by OH dipoles in defect sites. Irradiation of topaz by electron beam is followed by decrease of all "normal" OH vibration bands as well as most of "anomalous" peaks. This effect is a result of a hydrogen loss due to reaction:  $\text{OH}^- + e^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}^0$ . Contrasting to the main trend it was found that intensities of "anomalous" peaks at 3488 and 3617 cm<sup>-1</sup> in  $\beta$ -spectra and the doublet at 3540 cm<sup>-1</sup> in  $\gamma$ -polarization are increase and a weak new band appears near 3565 cm<sup>-1</sup> in  $\beta$ -spectra of some originally yellow-brown samples. These features may be diagnostic for irradiated topaz.