

УДК 549.08

*О.Ю. Лисенко, доктор філософії з технічних наук**О.Р. Белєвцев, кандидат геологічних наук**О.В. Грущинська, кандидат геологічних наук**І.О. Ємельянов**ДГЦУ**М.М. Таран, доктор геолого-мінералогічних наук**ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України**Г.В. Лисиченко, доктор технічних наук, член-кореспондент НАН України**І.І. Сотнікова**ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»*

Дослідження облагороджених топазів методом оптичної спектроскопії

Авторами були изучены образцы волинских топазов, подверженных воздействию радиационного облучения в комбинации с термообработкой. Изучение камней проводилось с применением метода оптической спектроскопии. В ходе исследований установлено, что природа голубой окраски природных и облагороженных топазов различна, а спектры оптического поглощения могут быть использованы для эффективной диагностики природных и облагороженных топазов в ювелирных изделиях.

The authors examined samples of Volyn topazes treated by radiation and subsequent heat treatment. The research was conducted with the using of optical spectroscopy method. The research defined the different origin of the blue colour of natural and treated topazes. Optical absorption spectra could be used for precise (correct) diagnostics of natural and treated topazes in jewelry.

Вступ. Серед топазів найбільш розповсюдженим різновидом, який широко використовується в ювелірному виробництві, є, без сумніву, блакитний топаз. Його родовища відомі в багатьох місцях по всьому світу. У колишньому СРСР блакитні топази добували в Забайкаллі, Приморському краї і на Чукотці. Волинське родовище в Україні також багате на блакитні топази з видатними ювелірними якістьми. Ще блакитні топази зустрічаються в Нігерії, Мозамбіку, Пакистані. Але найвідомішою різнобарвними топазами, в тому числі і блакитними, є Бразилія. Саме там були знайдені унікальні всесвітньо-

відомі блакитні топази, наприклад, топаз «Принцеса Бразилії», який в ограненому стані має розміри 14,3x14,3x12,7 см, і «Марбела», маса якого 1,65 кг.

Однак родовища природного блакитного топазу в основному вже вичерпані або не розробляються з інших причин (наприклад, Волинське родовище), тому зараз в ювелірному виробництві в основному використовують блакитні топази, отримані шляхом радіаційної і термічної обробки природних. При цьому апіорі вважається, що причина блакитного забарвлення природних блакитних топазів і топазів, забарвлених у процесі радіацій-

ного опромінення з наступним термічним відпалом, є ідентичною, хоча нам не вдалося знайти скільки-небудь вартих уваги публікацій з цього приводу. Хоча це питання варте серйозного вивчення, оскільки, як правило, ціна на ювелірні вироби з природним каменем значно перевищує ціну виробів зі штучним або з природним каменем, який піддавався радіаційній, термічній чи будь-якій іншій обробці, незважаючи на отриманий у результаті ефект, навіть якщо такий штучний чи підданий зовнішньому впливу камінь має кращі ювелірні характеристики (колір, чистоту, відсутність внутрішніх дефектів та ін.), ніж природний.

Результати досліджень. Поляризовані спектри поглинання в діапазоні 450–1800 нм ($\sim 22220\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) вимірювались на однопроменевому спектрофотометрі, сконструйованому на базі поляризаційного мікроскопа МИН-8 і оптичного монохроматора SpectraPro-275 зі змінними дифракційними ґратками. На рисунку 1 наведено поляризований спектр поглинання блакитного топазу з Волинського родовища, знятого в площині (001), у якій відповідно до відомостей [2] блакитне забарвлення проявляється в поляризації E||Np (Np||a), тоді як у поляризації E||Nm і E||Ng такий топаз є практично безбарвним (інколи злегка жовтуватим). Як видно з рисунку 1, блакитне забарвлення в E||Nm-поляризації зумовлене переважно широкою інтенсивною смугою поглинання з максимумом близько 14970 см^{-1} , яка разом з більш слабкою смугою 23580 см^{-1} і краєм короткохвильового поглинання формує вікно пропускання (вікно прозорості) складної конфігурації у фіолетово-блакитній області видимого випромінювання.

структури. Характерно, що вони суттєво відрізняються за загальною конфігурацією, кількістю компонентів і в цілому є значно слабшими за інтенсивністю, ніж лінії поглинання ОН-груп у бразильських топазах-імперіалах. Це однозначно свідчить про те, що вивчений волинський топаз має значно меншу концентрацію ОН-груп і скоріш за все належить до збагачених фтором різновидів, ніж рожеві і оранжеві бразильські хромвмісні топази-імперіали.

Стосовно природи забарвлення волинських топазів зокрема і блакитних природних топазів взагалі практично нічого не відомо. У свій час автори [3] на основі зіставлення оптичних спектрів поглинання і спектрів ЕПР двоколірних (блакитно-рожевих) волинських топазів дійшли висновку, що ці кольори зумовлені різними за симетрією комплексами іонів Ti^{3+} : домішки титану в дуже малих концентраціях були зафіксовані в таких зразках спектральним методом. Однак в подальшому така інтерпретація не дістала підтвердження [2]. У роботі [5] автори відзначають лише

зах і інтенсивністю ЕПР-сигналу, зумовленого дірковим центром $\text{O}(\text{Al}_2)$ в них. Однак автори лише встановили, що ці дві особливості мають схожу термічну стабільність, але ніяких висновків про зв'язок блакитного забарвлення з центром $\text{O}(\text{Al}_2)$, а тим більше ніякої інтерпретації природи оптичної смуги поглинання близько 620 нм у спектрах блакитних топазів вони не наводили.

У цілому всі дослідники вважають, що блакитне забарвлення природних і опромінених топазів має одну природу. Однак проведене нами порівняльне оптико-спектроскопічне вивчення природних і опромінених зразків вказує, що це не так, і природа блакитного забарвлення в них різна.

Були вивчені неполяризовані оптичні спектри поглинання трьох огранених вставок блакитного опроміненого топазу (походження невідоме). Всі вони мали схожі між собою спектри поглинання. На рисунку 2 наведено спектр однієї із вставок. Як видно з порівняння рисунків 1 і 2, спектри природного і опроміненого топазів суттєво відрізняються. Блакитне забарвлення опроміненого зразка зумовлене присутністю в його спектрі слабого краю короткохвильового поглинання і відносно слабкої смуги поглинання з максимумом близько 15920 см^{-1} , енергія якої майже на 1000 см^{-1} вища, ніж енергія основної E||Np-поляризованої смуги поглинання 14970 см^{-1} в спектрі природного топазу. Зазначимо, що аналогічний спектр опроміненого блакитного бразильського топазу також наведено в роботі [5]. Різниця в енергії двох смуг поглинання в спектрах на рисунках 1 і 2 однозначно свідчить про те, що природа цих смуг, а значить і природа блакитного забарвлення природних і опромінених топазів, різна, а спектри оптичного поглинання можуть бути використані для ефективної діагностики природного і опроміненого топазу в ювелірних виробках. Зазначимо, що згідно з новими дослідженнями [4], опромінення призводить до змін в ІЧ-спектрах поглинання, зокрема, до ослаблення ліній поглинання, пов'язаних з ОН-групами у регулярних вузлах кристалічної ґратки та деяких так званих «аномальних» піків, що викликано втратою частини водню внаслідок опромінення. Разом з тим, при цьому з'являються нові смуги і зростає інтенсивність деяких існуючих ліній по-

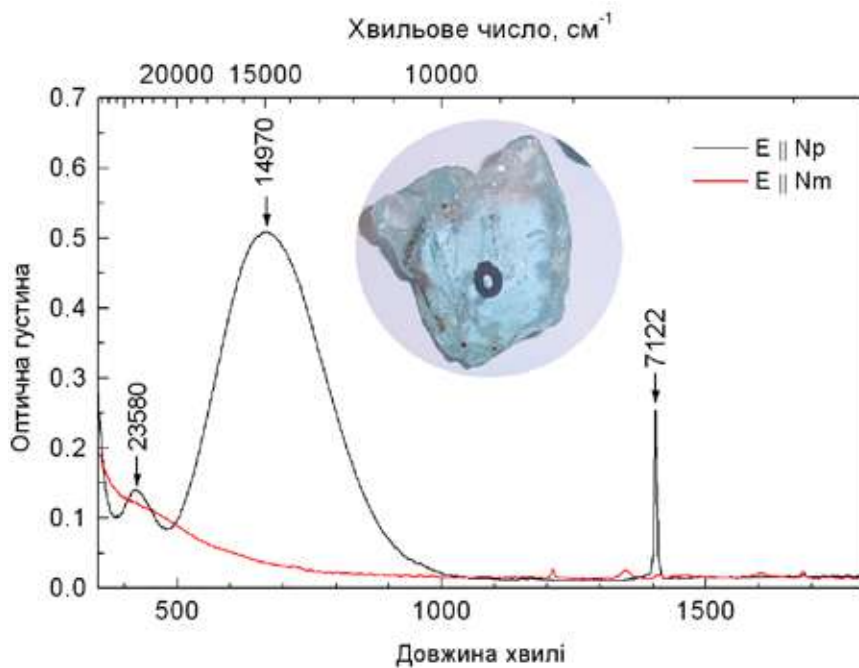


Рисунок 1. Поляризований оптичний спектр поглинання природного блакитного топазу з Волинського родовища (фото на вставці), знятий у площині (001). Чорне коло на поверхні зразка показує місце вимірювання спектра

Вузькі лінії поглинання в ІЧ-області спектра (найінтенсивніша E||Np-поляризована лінія з енергією $\sim 7122\text{ см}^{-1}$) зумовлені коливаннями в ОН-групах

кореляцію між інтенсивністю смуги поглинання близько 620 нм (16130 см^{-1}) в оптичних спектрах блакитних природних і опромінених бразильських топа-

глинання. Однак за визначенням самих авторів, ці зміни стосуються смуг малої інтенсивності, до того ж деякі з них присутні не в усіх зразках. Тому для виявлення ознак радіаційної обробки топазів необхідна розробка інших, «комплексних», критеріїв.

крупного зонального кристала топазу, що мав чітко розділені зовнішню рожево-коричнювату (буру) і внутрішню безколірну зони. На рисунку 3 наведені неполяризовані оптичні спектри поглинання такого топазу, виміряні в цих двох зонах. Як видно з рисунку 3, в

разом з деяким зростанням поглинання в інфрачервоній області спектра зумовлюють дуже слабке, майже невидиме оком блакитне забарвлення). Поява бурого кольору в іншій колірній зоні пов'язана зі зростанням короткохвильового краю поглинання і появою накладеної на нього широкої смуги з максимумом десь близько 24500 см^{-1} .

Прожарювання на повітрі за температури $500\text{ }^\circ\text{C}$ протягом п'яти годин привело до повного зникнення бурого кольору і набуття зразком однорідного безколірного забарвлення. Після опромінення потоком швидких електронів (β -випромінювання) дозою в 150 МГр зональне забарвлення знову з'явилося, зовнішня зона набула коричнюватого кольору, схожого на попередній до термообробки, а внутрішня зона отримала блідо-блакитне забарвлення. Оптичні спектри таких двох зон в опроміненому зразку наведено на рисунку 4 а і б відповідно. У забарвленні блакитної зони (рис. 4 б) основну роль відіграє короткохвильовий край поглинання і вже знайома нам за спектрами радіаційно-забарвлених огранених вставок (рис. 2) широка E11Np-поляризована смуга з максимумом 15920 см^{-1} . Її строга поляризація зумовлює чіткий плеохроїзм такого радіаційного забарвлення: блакитне у разі E11Np і безколірне – E11Nm.

У бурій зоні спектр більш складний і суттєво відрізняється від вихідного спектра, тобто від природного до прожарювання (порівняно з рис. 3). Характерно, що в ньому теж присутня E11Np-поляризована смуга з максимумом 15920 см^{-1} , яка зумовлює блакитне забарвлення опромінених топазів. Буре забарвлення зумовлене, крім неї, ще і серією інших смуг поглинання з максимумами 10400 , 20330 і 23260 см^{-1} і інтенсивним короткохвильовим краєм поглинання. Причому різниця в інтенсивності спектра в E11Np- і E11Nm-поляризаціях не така вже і велика, тому буре забарвлення проявляє незначний плеохроїзм E11Np > E11Nm.

Слід зазначити, що смуги поглинання, які зумовлюють появу бурого забарвлення у відповідній зоні вивченого кристала (рис. 4 а), проявляються, але за значно менших інтенсивностей, і в спектрі блакитної зони теж (рис. 4 б). Тому остання має не чисто блакитне забарвлення, а дещо з невеликою домішкою нейтрального, сірого кольору.

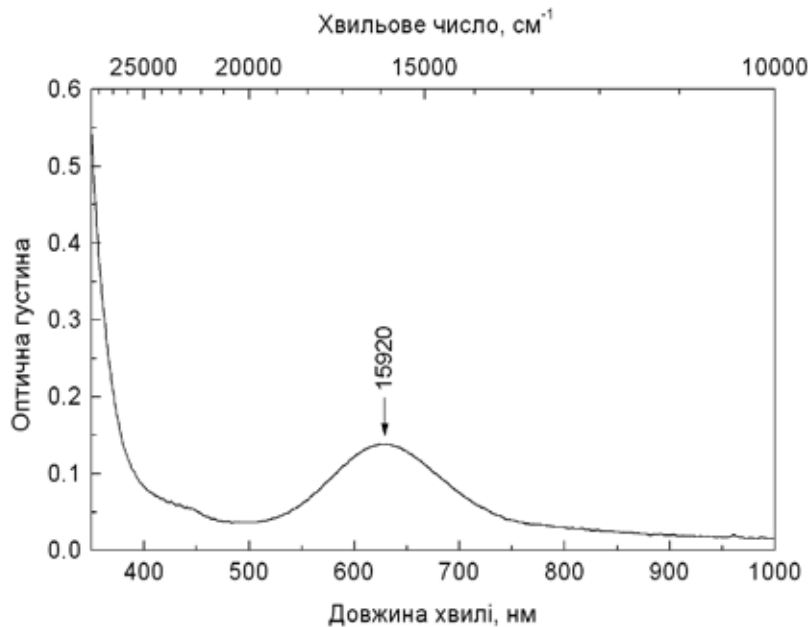


Рисунок 2. Неполяризований оптичний спектр поглинання блакитного опроміненого топазу

Для більш детального вивчення колірних перетворень у процесі радіаційної і термічної обробки були досліджені орієнтовані плоско-паралельні поліровані з обох боків зразки, вирізані з

спектрі безколірної зони присутні деякі слабкі за інтенсивністю спектральні особливості (короткохвильовий край поглинання з накладеною вузькою лінією з максимумом біля 22400 см^{-1} , які

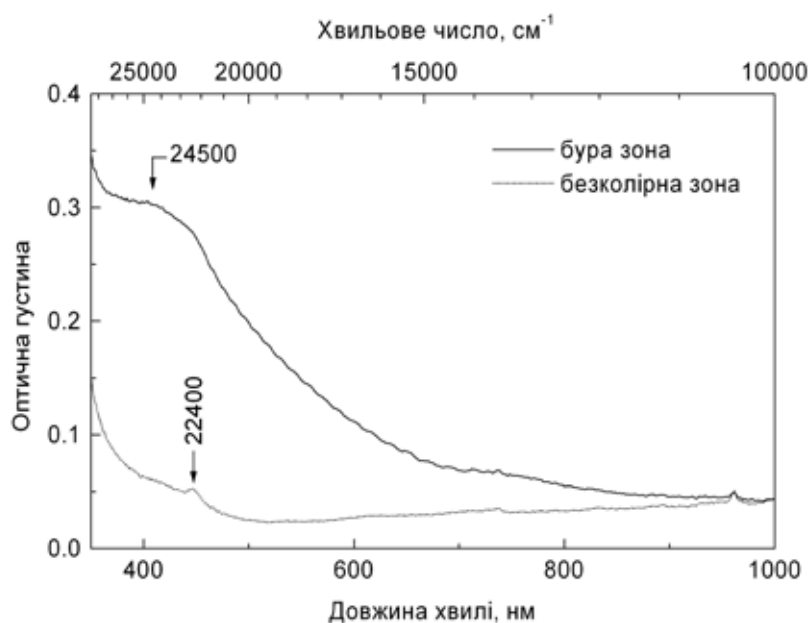


Рисунок 3. Неполяризовані оптичні спектри поглинання зонального топазу

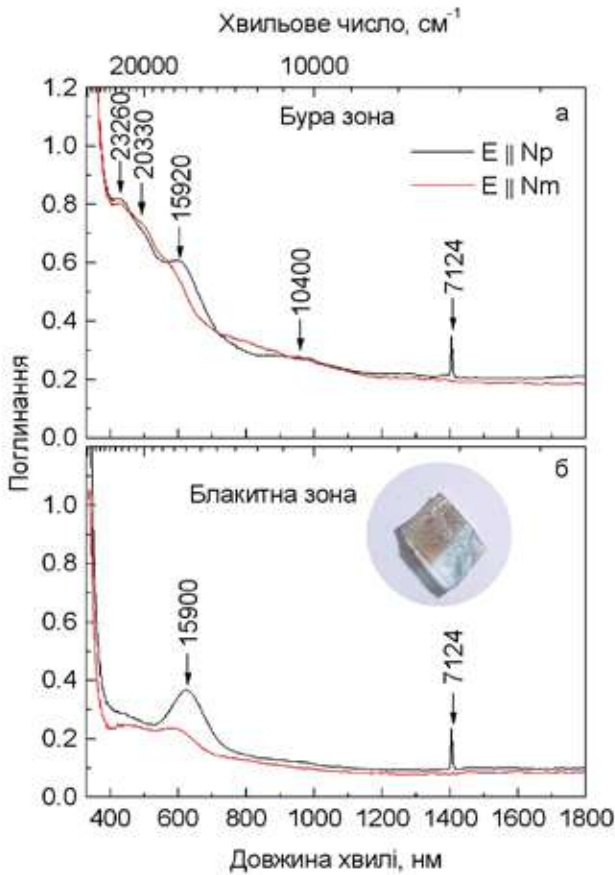


Рисунок 4. Поляризовані спектри поглинання бурої (а) і блакитної (б) зон опроміненого топазу

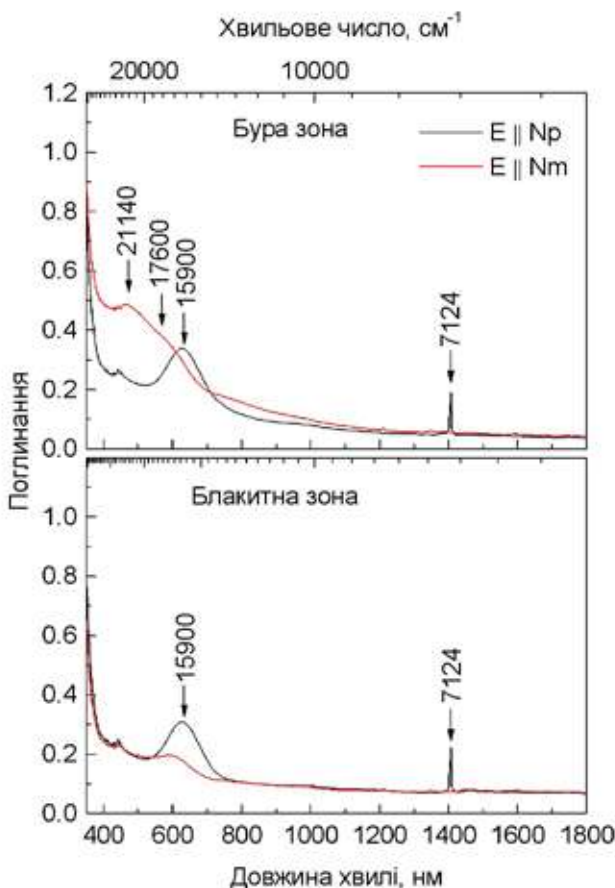


Рисунок 5. Поляризовані спектри поглинання бурої (а) і блакитної (б) зон опроміненого топазу після відпалу за температури 120 °С

Подібно, як і у волинському блакитному топазі (рис. 1), у спектрах вивченого опроміненого зразка в E||Np-поляризації присутня вузька лінія поглинання біля $\sim 7124 \text{ cm}^{-1}$, зумовлена коливаннями зв'язків в ОН-групах. Значимо, що за інтенсивністю вона практично однакова в обох зонах (рис. 4 а, б), це свідчить про те, що характер такого радіаційного забарвлення скоріш за все не пов'язаний з іонами гідроксиду в структурі топазу.

Під час термічного відпалу за температури 120 °С відбувається значна трансформація в спектрі бурої зони (рис. 5а). При цьому край поглинання і серія смуг з максимумами 10400, 20330 і 23260 cm^{-1} суттєво зменшуються за інтенсивністю, особливо контрастно це видно для поляризації E||Np: спектр набуває майже такого самого вигляду, як і в блакитній зоні (рис. 5 а, б). У поляризації E||Nm буре забарвлення зменшується за інтенсивністю, замість серії смуг 10400, 20330 і 23260 cm^{-1} , які практично зникають, в ній з'являються нові смуги з максимумами ~ 17600 і $\sim 21400 \text{ cm}^{-1}$. У результаті всіх цих трансформацій в E||Np-поляризації зональність стає практично невидимою: обидві зони мають однакове блакитне забарвлення. При цьому в обох зонах, зовнішній і внутрішній, у поляризації E||Np всі ознаки смуг поглинання, пов'язаних з бурим забарвленням, практично повністю зникають, блакитний колір стає значно чистішим без будь-яких домішок нейтрального сірого кольору. В E||Nm-поляризації зональність все ще зберігається: в цій орієнтації блакитна зона кристала є безколірною, а буря зона набуває ослабленого буровато-жовтого забарвлення.

Під час подальшого відпалу зразка за температури 180 °С відбувається подальша трансформація спектрів поглинання в обох поляризаціях у бік зменшення (фактично повного зникнення) спектроскопічних особливостей, пов'язаних з бурим забарвленням. Кристал при цьому набуває однорідного блакитного забарвлення, тобто ніякої зональності вже не спостерігається, а різниця в спектрах поглинання в двох зонах повністю нівелюється для поляризації E||Np і E||Nm, як це видно на рисунку 6, де наведено поляризований спектр поглинання колишньої бурої зони, і однаковий для обох зон кристала, і

типовий для ювелірних (огранованих) топазів, які піддавались радіаційному впливу. З врізаного на рисунку 6 фото добре видно, що кристал втратив будь-яку видиму зональність і набув однорідного блакитного забарвлення. Крім того, в E||Nm-поляризації тепер краще проявляється широка смуга поглинання з максимумом 16470 см^{-1} , яка зумовлює появу в цій орієнтації блакитного забарвлення, хоча і дещо слабшого, ніж в поляризації E||Np.

Однак під час подальшого відпалу кристалів за температури $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, відбувається відчутне зменшення інтенсивності E||Np-поляризованої смуги поглинання 15900 см^{-1} , і практично повне зникнення E||Nm-поляризованої смуги $\sim 16400\text{ см}^{-1}$, в результаті чого забарвлення зразка стає менш насиченим (рис. 6). Тобто, на основі експериментально отриманих даних можна стверджувати, що найсприятливішим для отримання максимально насиченого

блакитного забарвлення, без небажаних домішок буроватого відтінку, є температура відпалу $180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Як видно з фото на рис. 6, буре забарвлення перетворилося на блакитне, а вихідна видима зональність кристала повністю зникла.

Як видно з фото на рис. 7, буре забарвлення перетворилося на блакитне, а вихідна видима зональність кристала повністю зникла.

Обговорення отриманих результатів.

На рисунку 8 наведено схему зміни забарвлення вивченого топаза в поляризованому світлі стандартного джерела освітлення МКО 1931 С, що імітує розсіяне денне світло [1]. Розрахунки були проведені на основі спектрів оптичного пропускання в діапазоні $350\text{--}830\text{ нм}$. Якщо виходити з візуального, чисто суб'єктивного психофізичного сприйняття забарвлення отриманих зразків, то температура відпалу $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ здається нам найсприятливішою для отримання найбільш чистого блакитного забарвлення в опромінену кристалі. Звичайно, подібні дослідження з використанням колориметричних розрахунків варто проводити на ширшій і більш систематично підібраній колекції зразків ювелірних топазів з різних родовищ світу.

На завершення варто ще раз зауважити, що, як видно з порівняння інтенсивності E||Np-поляризованої смуги поглинання 7124 см^{-1} , у спектрах на рисунках 5–7 (у межах точності визначення) вміст ОН-груп у вивченому зразку залишається сталим за всіх температур відпалу, це, як вже зазначалося, свідчить про те, що швидше за все забарвлення кристала і всі його перетворення під дією термічної обробки не пов'язані з присутністю і концентрацією в структурі топазу іонів гідроксилу.

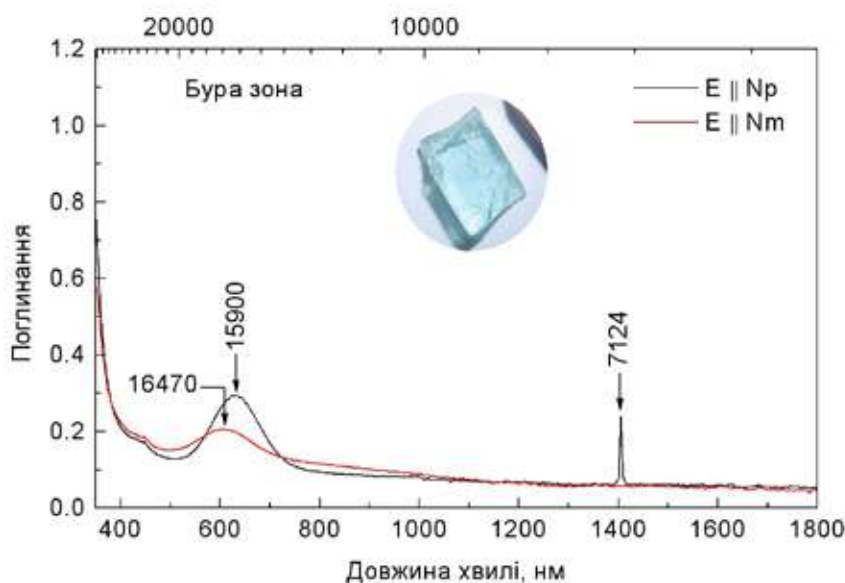


Рисунок 6. Поляризований спектр поглинання бруї зони опроміненого топаза після відпалу за температури $180\text{ }^{\circ}\text{C}$

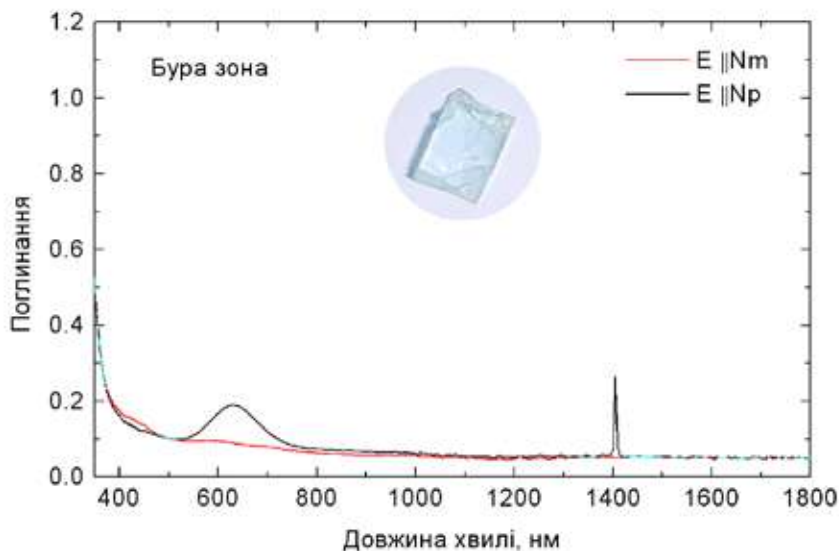


Рисунок 7. Поляризований спектр поглинання бруї зони опроміненого топаза після відпалу на повітрі за температури $250\text{ }^{\circ}\text{C}$

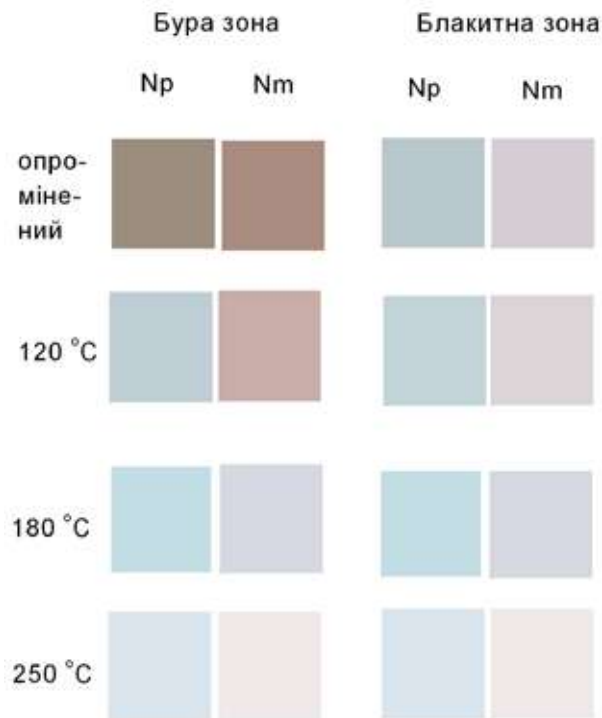


Рисунок 8. Еволюція забарвлення опроміненого зонального топаза після відпалу за температур 120, 180 і 250 °С у разі освітлення зразка на просвіт у поляризованому світлі, відображена за допомогою web-кольорів системи Нех і розрахована з оптичних спектрів пропускання для стандартного джерела освітлення МКО 1931 С, що імітує розсіяне денне світло

Використана література

1. Гуревич М. М. Цвет и его измерение – М.-Л.: АН СССР, 1950. – 270 с.
2. Платонов А.Н. Природа окраски самоцветов / Таран М.Н., Балицкий В.С. – М.: Недра, 1984. – 195 с.
3. Платонов А.Н., Беліченко В.П. Окраска и термолюминесценция вольтинских топазов // Минерал. сборник Львовского ун-та. – 1964. – Выпуск 4. – № 18. – 412 с.
4. Хоменко В.М., Беліченко О.П., Соломатіна Л.О. Інфрачервоні спектри ОН-груп у природному та опроміненому топазі // Мінералогічний журнал – 2011. – 33, №3. – С. 28 – 37.
5. da Silva D. N., Pinheiro M. V. B., Schweizer S., Krambrock K. The O–(Al₂) centre in topaz and its relation to the blue colour // Phys. stat. sol. (c) – 2005. No.1. – P. 397–400.