

КР-спектроскопия синтетических фаз твердого раствора топаз-кризелит $(\text{Al}_{2-y}\text{Ga}_y\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4(\text{F},\text{OH})_2)$

Сеткова Т. В.¹, Спивак А. В.¹, Боровикова Е. Ю.², Захарченко Е. С.¹, Балицкий В. С.¹

¹ Институт экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН, Черноголовка,
setkova@iem.ac.ru

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, alena.amurr@gmail.com

Аннотация. Кристаллы Ga,Ge-содержащего топаза (до 41.42 мас. % GeO_2 и 33.95 мас. % Ga_2O_3) выращены на затравку природного топаза в виде новообразованных слоев толщиной до 4 мм с использованием термоградиентного гидротермального метода при температуре 600/650 °С и давлении 100 МПа в условиях обратного температурного коэффициента растворимости кремнезема и глинозема во фторидном растворе. Химический состав и распределения галлия и германия в выросшем слое исследованы методами электронно-зондового рентгеноспектрального анализа и КР-спектроскопии. Наросший слой Ga,Ge-содержащего топаза имеет зональное распределение элементов: выделены две зоны, которые по составу соответствуют топазу $(\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2)$ и кризелиту $(\text{Al,Ga})_2\text{GeO}_4(\text{F},\text{OH})_2$. Спектроскопические исследования показали линейную зависимость положения полос в КР-спектре от содержания германия и галлия.

Ключевые слова: топаз, кризелит, рост кристаллов, КР-спектроскопия, галлий, германий.

Raman spectroscopy of synthetic phases of topaz-kieselite solid solution $(\text{Al}_{2-y}\text{Ga}_y\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4(\text{F},\text{OH})_2)$

Setkova T. V.¹, Spivak A. V.¹, Borovikova E. Yu.², Zakharchenko E. S.¹, Balitsky V. S.¹

¹ D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of RAS, Chernogolovka, setkova@iem.ac.ru

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, alena.amurr@gmail.com

Abstract. The single crystals of Ga,Ge-rich topaz (up to 41.42 wt % GeO_2 and 33.95 wt % Ga_2O_3) were grown on the natural topaz seeds as a newly grown layers up to 4 mm thick. The thermogradient hydrothermal method was used at a temperature of 600/650 °C and a pressure of 100 MPa under the condition of reverse temperature solubility factor of silica and alumina in the fluoride solution. The chemical composition and the distribution of gallium and germanium in the grown layer were investigated by electron microprobe analysis and Raman spectroscopy. The grown layer of Ga,Ge-rich topaz has a zonal distribution of elements, with two zones corresponding to topaz $(\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2)$ and kieselite $(\text{Al,Ga})_2\text{GeO}_4(\text{F},\text{OH})_2$ compositions are distinguished. Spectroscopic studies show linear dependences of Raman shift on germanium and gallium contents.

Keywords: topaz, kieselite, crystal growth, Raman spectroscopy, gallium, germanium.

Введение

Природный топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$ является одним из популярных драгоценных камней. Он образуется в самых различных геологических обстановках: редкометалльных и миароловых пегматитах, высокотемпературных гидротермальных жилах, в скарнах, гранитах (Pichavant and Manning, 1984) и риолитах (Soufi et al., 2018). Помимо использования в качестве ювелирных изделий, кристаллы топаза характеризуются особыми оптическими (Margues et al., 2002; Skvortsova et al., 2013), термолюминесцентными (Souza et al., 2002; Sardar and Tufail, 2012), пироэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами (Akizuki et al., 1979), а также кристаллы топаза могут найти применение в радиационной дозиметрии (Trujilla-Var. and Pech-Canul, 2015; Sinclair et al., 2020). В связи с этим, на постоянной основе ведутся работы по разработке различных методов синтеза топаза (Rosenberg, 1972; Somiya et al., 1989; Wunder et al., 1993; Abdel-Rehim, 2012) и выращивания его монокристаллов на затравку (Balitsky et al., 2001, 2002, 2006). Германий является перспективным элементом для вхождения в структуру топаза, поскольку имеет сходие с кремнием кристаллохимические характеристики. Возможность получения синтетического германиевого аналога топаза впервые была показана экспериментально Б. Вундером (Wunder and Marler, 1997). Позже мине-

рал кризелит $\text{Al}_2\text{GeO}_4(\text{F},\text{OH})_2$ был открыт на месторождении Цумеб, Намибия (Schlüter et al., 2010). В этом минерале, помимо германия в тетраэдрической позиции, было обнаружено значительное количество галлия в октаэдрической позиции. Галлий является химическим аналогом алюминия – их внешние электронные оболочки идентичны друг другу, как и в паре Si – Ge. Получение синтетических кристаллов Ga,Ge-содержащего топаза обусловлено не только необходимостью получения новых кристаллов для ювелирной и других отраслей промышленности, но и для решения фундаментальных задач по изучению изоморфизма $\text{Ge} \leftrightarrow \text{Si}$ и $\text{Ga} \leftrightarrow \text{Al}$ в кристаллах топаза и кризелита. Таким образом, данная работа направлена на исследование синтетических фаз твердого раствора топаз-кризелит $(\text{Al}_{2-y}\text{Ga}_y\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4(\text{F},\text{OH})_2$ с использованием метода КР-спектроскопии.

Методы

Эксперименты по кристаллизации Ge,Ga-содержащего топаза проводили в термоградиентных гидротермальных условиях при температуре 600/650 °С и давлении 100 МПа с использованием фторидного раствора (5 мас. % NH_4F) в Ni–Cr автоклавах объемом 100 мл по разработанной ранее методике (Balitsky et al., 2002; 2006). Затравочные стержни, вырезанные из природного топаза вдоль Y-направления, подвешивали в нижнюю (более горячую) зону автоклава, а смесь из кристаллического топаза и кварца помещали в верхнюю (более холодную) зону автоклава. Добавку из оксидов германия и галлия, помещали в нижнюю часть автоклава. Для разделения зон растворения и роста использовалась диафрагма с общей площадью отверстий около 15 %. Автоклавы герметизировали и нагревали в двухсекционной печи. Давление во всех опытах задавали количеством раствора в автоклаве по *PVT*-диаграммам (Wagner and Pruss, 2002). Продолжительность опытов составила 21 день.

Для определения составов выращенных кристаллов применялся метод электронно-зондового рентгеноспектрального анализа (ЭЗРСА) с использованием электронного микроскопа CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA Energy-350. Для изучения распределения галлия и германия в выросшем слое, из кристаллов вырезали полированные срезы перпендикулярно удлинению кристалла. КР-спектры кристаллов снимали на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70 °С детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50× в пятно диаметром ~ 5 μm. Интенсивность возбуждения непосредственно перед образцом ~ 20 мВт, фиксировали измерителем мощности лазерного излучения (Spectra-Physics 407A). Время накопления сигнала составляло 540 сек (3×180сек). Полученные спектры были обработаны в программе Fityk 1.3.1 (Wojdyr, 2010).

Результаты

В результате проведенных экспериментов получены полупрозрачные голубовато-серые монокристаллы Ga,Ge-содержащего топаза массой до 15 г и толщиной выросшего слоя до 4 мм (рис. 1 а, б). Габитус полученных кристаллов характеризуется известными для природного топаза гранями: {001}, {110}, {112}. При этом максимальная скорость роста кристаллов наблюдалась в направлении пинакоида <001>, а минимальная – в направлении призмы <110>.

Наросший слой имеет резко зональное распределение элементов (рис. 1 б, в). Максимальное содержание германия и галлия наблюдается в зоне, прилегающей к затравке, при этом содержание германия и галлия снижается далее от затравки к периферии заросшего слоя. Ширина зоны максимального содержания германия и галлия зависит от количества первоначально добавленных в питательное вещество оксидов германия и галлия. В этой зоне выросшего слоя максимальное содержание германия составляет до 42.42 мас. % GeO_2 , или 0.98 атомов на формульную единицу, что соответствует по составу кризелиту (рис. 1 в). При этом фиксируется максимальное содержание галлия 33.95 мас. % Ga_2O_3 или 0.90 ф. е. (рис. 1 в). Зональность кристаллов можно объяснить следующей последовательностью стадий роста: 1) на начальной стадии роста раствор пересыщен галлием и германием, которые находятся в нижней части автоклава; 2) зона роста насыщается кремнеземом и глиноземом за счет растворения кварца и топаза из шихты. На второй стадии в растворе наблюда-

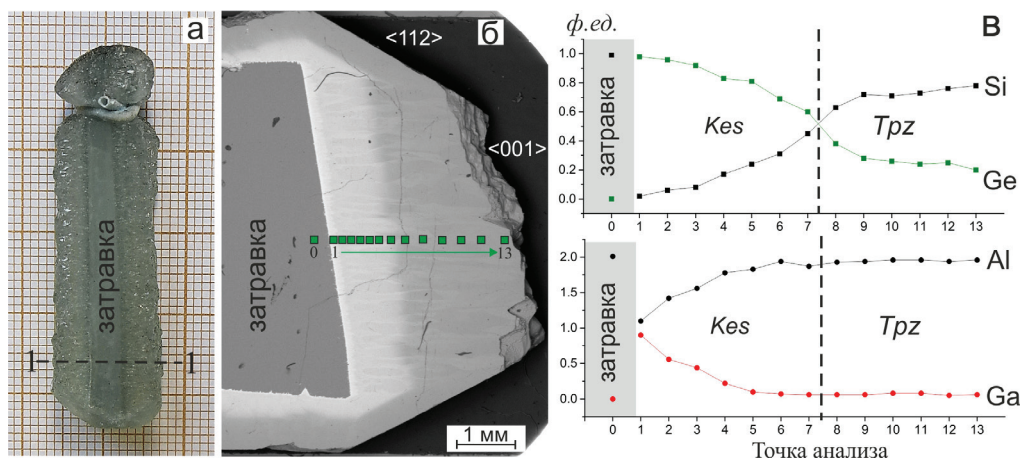


Рис. 1. (а) Фотография кристалла Ga,Ge-содержащего топаза выращенного в растворе 4 мас. % NH_4F при 600/650 °С и 100 МПа; (б) РЭМ изображение полированного среза кристалла (профиль 1–1 на рис. 1 а), зеленые точки получения КР-спектров и ЭЗРСА анализов; (в) распределение элементов Si – Ge и Al – Ga в нарощенном слое. Пунктирная линия – граница между зонами, соответствующими по составу кризелиту (*Kes*) и топазу (*Tpz*).

Fig. 1. (a) Photograph of the Ga,Ge-rich topaz crystal grown in a solution of 4 wt. % NH_4F at 600/650 °C and 100 MPa; (b) SEM image of a polished section of crystals (cut 1–1 in fig. 1 a), green points of Raman spectra and EMPA; (c) distribution of elements Si – Ge and Al – Ga in the grown layer. The dotted line is the boundary between zones corresponding to kieselite (*Kes*) and topaz (*Tpz*) compositions.

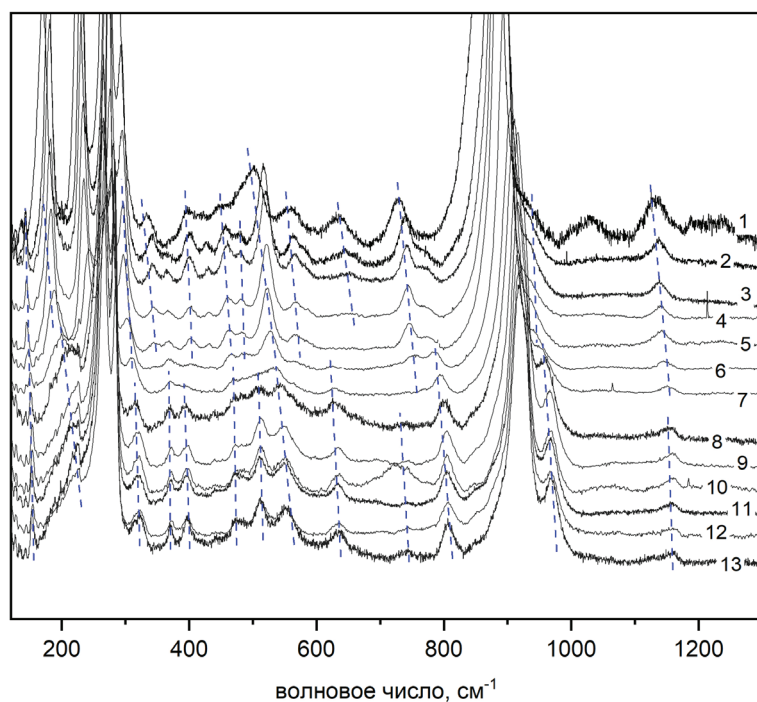


Рис. 2. КР-спектры нарощенного слоя, имеющего зональную структуру с различным содержанием галлия и германия в направлении пинакоида <001>. Номера спектров соответствуют номерам аналитических точек на рисунке 1 б, в и в таблице 1. Синие пунктирные линии – линии трендов смещения полос.

Fig. 2. Raman spectra of the overgrown layer, which has a zonal structure with different gallium and germanium contents in the <001> pinacoid direction. The spectra numbers correspond to the numbers of analytical points in Figure 1 b, c and Table 1. Blue dotted lines are trend lines for band shifting.

ется избыток кремнезема и глинозема и недостаток галлия и германия, поскольку Ga и Ge расходуется на стадии первичного роста, а топаз имеет более высокую растворимость во фторидном растворе в условиях обратного температурного градиента.

Таблица 1. Состав затравки и выросшего слоя Ga,Ge-содержащего топаза в мас. % и формульных единицах

Table 1. Composition of topaz seed and Ga,Ge-rich topaz grown layer in wt. % and *apfu*

Точка анализа	0	1	2	3	4	5	6
Содержание, мас. %							
SiO_2	30.86	0.62	1.54	2.17	4.67	6.48	8.54
Al_2O_3	53.68	22.58	28.68	34.08	41.18	42.87	46.06
Ga_2O_3	0.00	33.95	20.60	17.49	9.20	4.30	2.95
GeO_2	0.00	42.42	42.08	41.27	39.30	39.09	33.55
F	17.45	10.30	12.04	13.51	13.17	14.15	14.05
Total	101.99	108.87	104.95	108.53	107.52	106.89	105.15
$O=F_2$	-7.35	-4.34	-5.07	-5.69	-5.54	-5.96	-5.92
Содержание, ф. ед.							
Si	0.99	0.02	0.06	0.08	0.17	0.24	0.31
Ge	0.00	0.98	0.96	0.92	0.83	0.81	0.69
Al	2.01	1.10	1.42	1.56	1.78	1.83	1.94
Ga	0.00	0.90	0.56	0.44	0.22	0.10	0.07
F	1.76	1.34	1.56	1.66	1.53	1.62	1.59
OH	0.24	0.66	0.44	0.34	0.47	0.38	0.41

Окончание таблицы 1

Точка анализа	7	8	9	10	11	12	13
Содержание, мас. %							
SiO_2	12.68	17.85	20.87	20.83	21.63	22.33	23.21
Al_2O_3	44.91	46.26	47.57	48.82	49.45	48.26	49.34
Ga_2O_3	2.84	2.79	2.77	3.47	3.62	2.40	2.86
GeO_2	29.44	18.49	13.95	13.36	12.33	12.59	10.51
F	15.15	16.09	16.89	17.30	17.50	17.33	17.64
Total	105.02	101.48	102.05	103.78	104.53	102.91	103.56
$O=F_2$	-6.38	-6.77	-7.11	-7.28	-7.37	-7.30	-7.43
Содержание, ф. ед.							
Si	0.45	0.63	0.72	0.71	0.73	0.76	0.78
Ge	0.60	0.38	0.28	0.26	0.24	0.25	0.20
Al	1.87	1.93	1.94	1.96	1.96	1.94	1.96
Ga	0.06	0.06	0.06	0.08	0.08	0.05	0.06
F	1.70	1.80	1.85	1.87	1.87	1.87	1.88
OH	0.30	0.20	0.15	0.13	0.13	0.13	0.12

КР-спектроскопия

Синтетический Ga,Ge-содержащий топаз характеризуется сходной структурой с топазом. Благодаря этому можно использовать фактор-групповой анализ, ранее проведенный для природного топаза с пространственной группой (*Pnma*) (Beny and Piriou, 1987). Для этой кристаллической структуры колебательные моды распределяются следующим образом:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 15A_g + 15B_{1g} + 12B_{2g} + 12B_{3g} + 12A_u + 11B_{1u} + 14B_{2u} + 14B_{3u}$$

Согласно правилу альтернативного запрета моды A_g , B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} активны в КР-спектрах, а B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} – в ИК-спектрах; A_u – не активна в обоих. неполяризованные КР-спектры наростшего слоя, имеющего зональную структуру с различным содержанием галлия и германия (рис. 1 б, табл. 1), в направлении пинакоида $\langle 001 \rangle$ представлены на рисунке 2. В данном случае, КР-спектроскопия позволяет определить спектральные изменения, отражающие структурные трансформации, вызванные различным содержанием Ga и Ge в пределах одного образца.

Наблюдаемое уменьшение интенсивности полос в спектрах КР, очевидно, связано с уменьшением содержания структурных единиц, колебания которых характеризуют эти полосы, например, тетраэдров GeO_4 (спектры 1→7) или тетраэдров SiO_4 (спектры 13→8). Кроме того, уменьшение интенсивности и уширение полос промежуточных членов твердых растворов по сравнению с полоса-

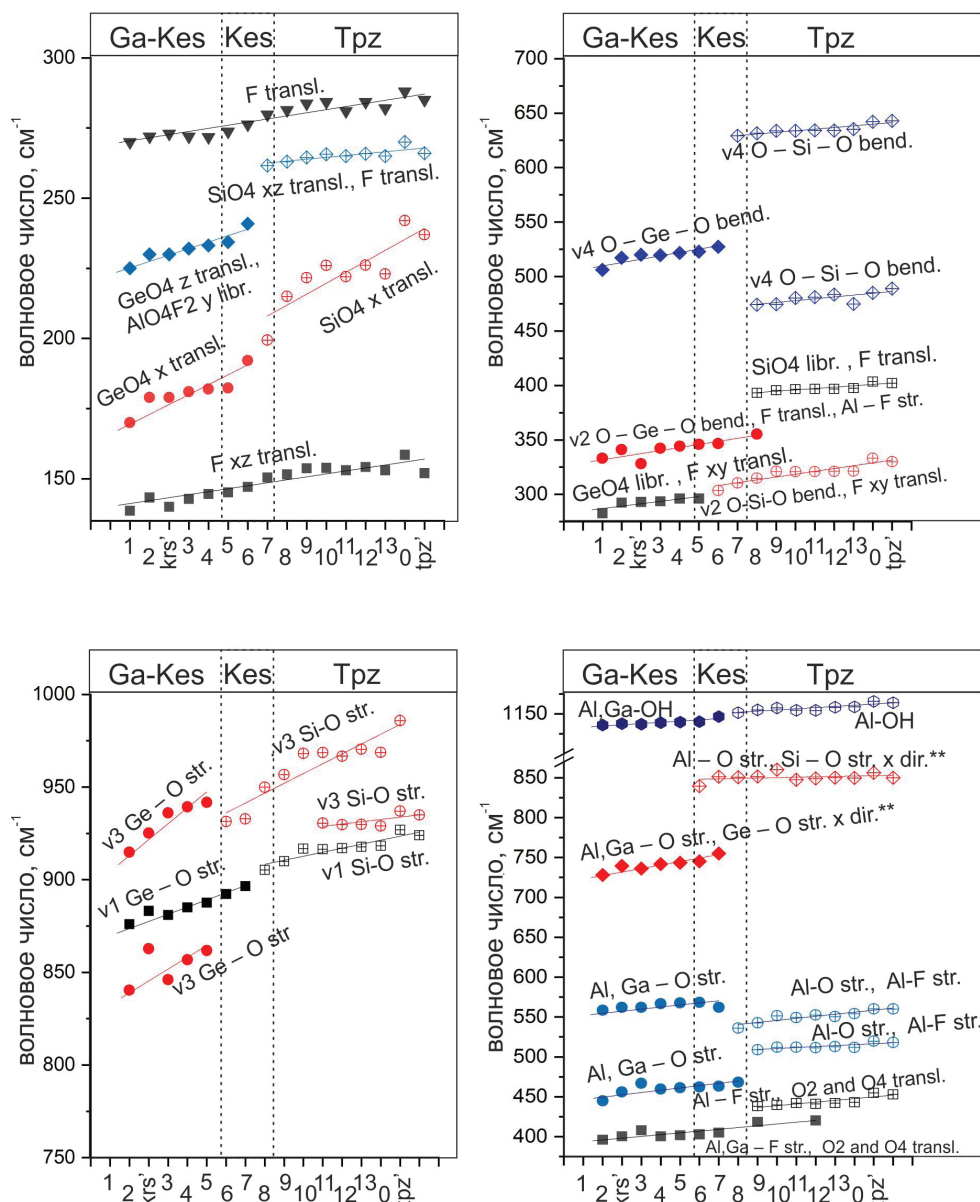


Рис. 3. Смещение положений полос в КР-спектрах, полученных с зонального наростшего слоя в направлении пинакоида $\langle 001 \rangle$ с различным содержанием галлия и германия. Порядковые номера точек анализа КР-спектров соответствуют точкам анализа ЭЗРСА. Точки krs' и tpz' по данным (Borovikova et al., 2023).

Fig. 3. Shift of band positions in Raman spectra obtained from a zonal overgrown layer with different gallium and germanium contents in the $\langle 001 \rangle$ pinacoid direction. The numbers of the Raman spectra analysis points correspond to the EMPA analysis points. Points of krs' and tpz' according to (Borovikova et al., 2023).

ми крайних членов связано с увеличением разупорядочения катионов разных размеров и масс в тетраэдрах (Ge/Si) и октаэдрах (Ga/Al). Для лучшего понимания природы различия конечных членов (топаз – кризелит) КР-спектров ранее были проведены расчеты динамики решетки (Borovikova et al., 2023), в результате чего были определены наблюдаемые и рассчитанные полосы A_g (см^{-1}) в неполяризованных КР-спектрах для топаза и кризелита.

Все наблюдаемые спектры комбинационного рассеяния выросшего слоя переменного состава имеют общую топологию из-за сходства их кристаллических структур топаза и кризелита. Основное отличие этих структур связано как с изоморфным замещением ионов Si^{4+} ионами Ge^{4+} в тетраэдрической позиции, так и ионов Al^{3+} ионами Ga^{3+} в октаэдрической позиции. При замещении $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ следует ожидать двухмодового поведения в колебательных спектрах из-за значительных различий атомных масс и ионных радиусов ($r(\text{Si}^{4+}) = 0.26 \text{ \AA}$, $r(\text{Ge}^{4+}) = 0.39 \text{ \AA}$) (Shannon, 1976; Tarte et al., 1990). Это является причиной смещения большинства полос, связанных с различными типами колебаний тетраэдров $(\text{Si,Ge})\text{O}_4$, в более низкие частоты в КР-спектре Ge-содержащего топаза (рис. 3). Этот эффект описан для конечных членов (топаза и кризелита) (Borovikova et al., 2023). Полосы трансляционных колебаний Al/Ga^{3+} также смещаются в сторону более низких частот с ростом содержания Ga (рис. 3). При этом изменение значений волнового числа полос имеет линейную зависимость от химического состава Ga,Ge-содержащего топаза. Полосы Al – O продолжают смещаться и при почти полном отсутствии примеси Ga, когда замещение в тетраэдре ($\text{Si} \leftrightarrow \text{Ge}$) все еще происходит. При этом наклон тренда сдвига полос меняется. Тренды смещения большинства полос меняют угол наклона на границе зон состава кризелит/топаз (Kes/Trpz). Две полосы, соответствующие трансляционным колебаниям F^- , монотонно смещаются во всем диапазоне составов (рис. 3). Таким образом, в сдвиг всех полос КР-спектра одновременно вносят вклад замещения $\text{Si} \leftrightarrow \text{Ge}$ и $\text{Al} \leftrightarrow \text{Ga}$ в структуре синтетического Ga,Ge-содержащего топаза.

В результате проведенных исследований, КР-спектроскопия зонального выросшего слоя показывает линейное смещение всех полос в зависимости от химического состава. Совместное использование аналитических методов ЭЗРСА и комбинационного рассеяния света подтвердило существование полной серии твердых растворов топаз-кризелита $\text{Al}_{2-y}\text{Ga}_y\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4(\text{F,OH})_2$.

Благодарности

Выращивание кристаллов топаза выполнено в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0002, спектроскопические исследования проведены при финансовой поддержке гранта РФФИ №24-27-00078.

Литература

1. Abdel-Rehim A. M. Thermal and XRD Analysis of Synthesis of Fluoro-Topaz // *Thermochim. Acta*. 2012. V. 538. P. 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.006>.
2. Akizuki M., Hampar M. S., Zussman J. An Explanation of Anomalous Optical Properties of Topaz // *Mineral. Mag.* 1979. V. 43 (326). P. 237–241. <https://doi.org/10.1180/minmag.1979.043.326.05>.
3. Balitsky V. S., Balitskaya L. V. Experimental Study of Coincident- and Opposite-Directed Simultaneous Transfer of Silica and Alumina in Supercritical Aqueous-Fluoride Fluids // *High Press. Res.* 2001. V. 20 (1–6). P. 325–331. <https://doi.org/10.1080/08957950108206180>.
4. Balitsky V. S., Balitskaya L. V., Lu T., Shigley J. E. Experimental Study of the Simultaneous Dissolution and Growth of Quartz and Topaz // *J. Cryst. Growth*. 2002. V. 237–239 (1–4). P. 833–836. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02046-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02046-2).
5. Balitsky V. S., Balitsky D. V., Balitsky S. D., Aurisicchio C., Roma M. A. Silica and Alumina Transfer in Supercritical Aqueous Fluids and Growing of Topaz Monocrystals in Them // *Geochemistry Int.* 2006. V. 44 (2). P. 175–181. <https://doi.org/10.1134/S0016702906020066>.
6. Beny J. M., Piriou B. Vibrational spectra of single-crystal topaz // *Phys. Chem. Miner.* 1987. V. 15. P. 148–159. <https://doi.org/10.1007/BF00308777>.
7. Borovikova E. Y., Spivak A. V., Setkova T. V., Kvas P. S., Kuzmin A. V., Zakharchenko E. S., Balitsky V. S., Khasanov S. S., Lazarenko V. A., Dorovatovskii P. V., Korshunov D. M., Aksenov S. M. Synchrotron Single-Crystal XRD, IR-, Raman Spectroscopy and High Pressure Study of Synthetic Kieselite // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2023. V. 288. 122137. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.122137>.

8. Marques C., Falcão A., Da Silva R. C., Alves E. Structural and Optical Characterization of Topaz Implanted with Fe and Co // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2002. V. 191 (1–4). P. 312–316. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00582-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00582-7).
9. Pichavant M., Manning D. Petrogenesis of Tourmaline Granites and Topaz Granites; the Contribution of Experimental Data // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1984. V. 35 (1–3). P. 31–50. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(84\)90032-3](https://doi.org/10.1016/0031-9201(84)90032-3).
10. Rosenberg P. E. Compositional Variations in Synthetic Topaz // *Am. Mineral.* 1972. V. 57 (1–2). P. 169–187.
11. Sardar M., Tufail M. Thermoluminescence and Dosimetric Aspects of Topaz from Yono Shigar Mine in Pakistan // *J. Lumin.* 2012. V. 132 (6). P. 1544–1549. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.01.027>.
12. Schlüter Jochen, Geisler Thorsten, Pohl Dieter T.S. Kieselite, $\text{Al}_2\text{GeO}_4(\text{F},\text{OH})_2$: A New Mineral from the Tsumeb Mine, Namibia, Representing the Ge Analogue of Topaz // *Neues Jahrb. Fur Miner. Abhandlungen.* 2010. V. 187 (1). P. 33–40.
13. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751–767. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
14. Sinclair S. A., Pech-Canul M. I., Trujillo-Vázquez E., Acosta-Enríquez M. C., Saavedra G., Acosta-Enríquez E. B., González L. A., López-Cuevas J. Microstructure, Properties and Thermoluminescent Response of Sintered Synthetic Topaz ($\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1.44}(\text{OH})_{0.56}$)/ Al_2O_3 Compounds // *Mater. Today Commun.* 2020. P. 101047. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101047>.
15. Skvortsova V., Mironova- Ulmane N., Trinkler L., Chikvaidze G. Optical Properties of Natural Topaz // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2013. V. 49 (1). P. 012051. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/49/1/012051>.
16. Sōmiya S., Hirano S., Yoshimura M., Shima H. Hydrothermal Synthesis of Topaz Crystals// *Hydrothermal React. Mater. Sci. Eng.* 1989. V. 5 (5). P. 271–279. https://doi.org/10.1007/978-94-009-0743-0_45.
17. Soufi M., Remmal T., El Amrani El Hassani I. E., Makhoukhi S. Topaz Solid Solution in the F-Rich Granitic Rocks from Blond (NW Massif Central, France) // *Arab. J. Geosci.* 2018. V. 11. P. 370. <https://doi.org/10.1007/s12517-018-3722-0>.
18. Souza D. N., De Lima J. F., Valerio M. E. G., Fantini C., Pimenta M. A., Moreira R. L., Caldas L. V. E. Influence of Thermal Treatment on the Raman, Infrared and TL Responses of Natural Topaz // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2002. V. 191 (1–4). P. 230–235. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00566-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00566-9).
19. Tarte P., Rulmont A., Liégeois-Duyckaerts M., Cahay R., Winand J. M. Vibrational Spectroscopy and Solid State Chemistry. *Solid State Ionics* 1990. V. 42 (3–4). P. 177–196. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(90\)90007-E](https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90007-E).
20. Trujillo-Vázquez E., Pech-Canul M. I. Formation Pathway, Structural Characterization and Optimum Processing Parameters of Synthetic Topaz – $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$ – By CVD // *J. Solid State Chem.* 2015. V. 230. P. 350–356. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.07.030>.
21. Wagner W., Pruss A. Revised Release on the {IAPWS} Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2002. V. 31 (2). P 387–535.
22. Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography.* 2010 V. 43. P. 1126–1128. DOI: 10.1107/S0021889810030499.
23. Wunder B., Marler B. Ge-Analogues of Aluminium Silicates: High-Pressure Synthesis and Properties of Orthorhombic $\text{Al}_2\text{GeO}_4(\text{OH})_2$ // *Eur. J. Mineral.* 1997. V. 9 (6). P. 1147–1158. <https://doi.org/10.1127/ejm/9/6/1147>.
24. Wunder B., Rubie D. C., Ross C. R., Medenbach O., Seifert F., Schreyer W. Synthesis, Stability, and Properties of $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$: A Fully Hydrated Analogue of Topaz // *Am. Mineral.* 1993. V. 78 (3–4). P. 285–297.