

УДК 553.878:549.08

Ю.Д. ГАЄВСЬКИЙ

О.П. БЕЛІЧЕНКО, кандидат геологічних наук

ДГЦУ

Комплексні гемологічні дослідження опалів благородних

Проведены комплексные геммологические исследования природных и синтетических благородных опалов. Описан эксперимент по изучению гидрофановых свойств опалов, приведены результаты изучения физических и химических диагностических характеристик природных (Австралия, Эфиопия, Мексика) и синтетических опалов методами ИК-Фурье спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа.

Comprehensive gemological study of natural and synthetic precious opals was conducted. Study experiment of hydrophane features of opals is described, study data of physical and chemical diagnostic characteristics of natural (Australia, Ethiopia, Mexico) and synthetic opals by IR-Fourier spectroscopy methods and X-Ray fluorescence analysis are reported.

Опал благородний – мінералоїд, аморфна водовмісна кремнекислота $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ з упорядкованою глобулярною структурою (упорядкованою побудовою сферичних мікроутворень кремнезему) [4].

До дорогоцінного каміння другого – четвертого порядків відповідно до Закону України «Про державне регулювання видобутку, виробництва і використання дорогоцінних металів і дорогоцінного каміння та контроль за операціями з ними» належать:

- опал благородний чорний – мінералоїд, напівпрозора відміна опалу сірого, темно-синього, фіолетового кольору з яскравою райдужною іризацією [4] (рис.1);
- опал благородний білий – мінералоїд, напівпрозора ясно забарвлена відміна опалу з яскравою райдужною або блакитною іризацією [4] (рис. 2);
- опал вогняний – мінералоїд, прозора та напівпрозора відміна опалу з яскравою червоною, оранжевою, оранжево-



Рисунок 1. Чорні опали з родовища Лайтінг-Рідж [11]

жовтою, жовтою з вогнистим відблиском грою кольору [4] (рис. 3).

Найбільші промислові родовища благородного опалу знаходяться в Австралії, Ефіопії та Мексиці, також видобувають опал у Бразилії, США. До останнього часу абсолютним лідером з постачання опалів на світовий ринок

була Австралія, але з відкриттям нових родовищ в Ефіопії на ринку з'явилися нові пропозиції якісних благородних опалів (рис. 4). У 2011 році Ефіопія заробила близько шести мільйонів доларів на експорті опалів, що становить 85 % експорту дорогоцінного каміння в цій країні [8].

Синтетичні опали благородні. Уперше патент на виготовлення благородного опалу отримали австра-

лійські мінералоги А. Гаскін і П. Дарре. У 1973 році швейцарська фірма П'єра Жильсона запропонувала покупцям великий асортимент найрізноманітніших синтетичних опалів вартістю набагато дешевшою за природні. За кольором і іризацією опали Жильсона не поступа-



Рисунок 2. Благородний опал з родовища Кубер Педі [9]



Рисунок 3. Вогняний мексиканський опал

ються, а часто і перевершують природні камені. Сьогодні виробництво синтетичних опалів зосереджено в основному в Китаї (рис. 5) і менше – в Японії (Inamori, Kuocera) та Росії.

Облагородження опалів. Основні види облагородження опалів: просочення



Рисунок 4. Ефіопський опал з родовища Wollo [10]

кращення кольору; обробка цукром і кислотою (нагрівання зразка в цукровому розчині і подальше занурення зразка в сірчану кислоту) або обробка димом (нагрівання зразка у фользі і просочування його димом) з метою затемнення основного фону (для кращого виявлення іризації на цьому фоні).

Мета роботи – дослідження хімічних і фізичних діагностичних характеристик природних, синтетичних та облагороджених опалів благородних методами ІЧ-Фур'є спектроскопії та рентгенофлуоресцентного аналізу. Цим дослідженням передувало детальне гемологічне вивчення досліджуваних зразків.

Об'єкти дослідження – зразки опалів природних з родовищ Австралії, Ефіопії, Мексики



Рисунок 5. Синтетичні опали (Китай) (фото Гаєвського Ю.Д.)

воском, пластиками для покращення зовнішнього виду та міцності каменів; просочення воском, полімерами, пластиками з додаванням фарбника для по-

загальною кількістю 37 штук й опалів синтетичних виробництва Китаю і Росії – 15 штук.

Зразки для досліджень були надані операторами ювелірного ринку та відображають у цілому різноманіття опалів, які присутні на ринку коштовного каміння України. Необхідно зазначити, що серед досліджених зразків відсутні дорогі рідкісні опали, оскільки їх практично не постачають на ринок України. З колекцій ДГЦУ додатково було досліджено 4 вставки.

Під час вивчення властивостей опалів з різних родовищ світу було проведено експериментальне дослідження гідрофанових властивостей опалів – зміни гемологічних властивостей опалів при зануренні їх у воду. Треба підкреслити, що поява опалів з Ефіопії на ринку ювелірного каміння, більшість з яких є гідрофанами, спонукала до поглибленого вивчення цих властивостей у багатьох гемологічних лабораторіях світу. За думкою деяких дослідників, наприклад з французької лабораторії дорогоцінного каміння (LFG), необхідно розробити гемологічний експертний висновок для опалів. Цей висновок повинен містити характеристики опалу: гру кольору, основний колір опалу, а також гідрофанову характеристику, оскільки різниця ваги та гри кольору в деяких опалах після занурення у воду може бути дуже важливою [7]. В інших роботах також фіксується, крім зміни маси, і зміна показника заломлення.

Вперше опали-гідрофани були описані французьким біологом Буфоном (Buffon) у 1785 році. Дослідник визначав гідрофанові опали як каміння, якому притаманна «особлива властивість ставати прозорим і навіть просвічуватися під час занурення їх у воду». Ця властивість також визначається різницею в речовині між «сухим» (перед зануренням) і «мокрим» (після занурення) станом каміння. Крім того, якість гри кольору, яка спостерігається, може змінюватися. Насправді, білий колір опалу проявляється завдяки розсіюванню світла в порах опалу. Коли вода заповнює таку відкриту пористість, розсіювання світла зменшується, як тільки вода ($n = 1,33$) замінює повітря ($n = 1,00$) [7].

Дослідження гідрофанових властивостей опалів у ДГЦУ: було визначено масу та показники заломлення опалів з Ефіопії (9 шт.), Австралії (8 шт.) і Мексики (1 шт.) до занурення у воду та після знаходження у воді протягом 1

години. Результати замірів наведено в таблиці 1. За результатами досліджень визначено, що в природних опалах, видобутих з родовищ Ефіопії, виявлено чималу здатність поглинати воду (опали-гідрофани). У процесі експерименту відмічено значне підвищення їх маси та показника заломлення. Така особлива властивість виявлена тільки в каменях з родовищ Ефіопії. У зразку з Мексики також було помічено підвищення маси, проте дослідження лише одного зразка не дозволяє робити якісь висновки. У зразках з Австралії змін показників не зафіксовано.

Для досліджуваних зразків опалів природних та опалів синтетичних було визначено такі гемологічні характеристики: показник заломлення (до і після проведення вищеприписаного експерименту), густина, люмінесценція при освітленні УФ-лампою. Зразки опалів також було вивчено в гемологічному мікроскопі.

Узагальнені характеристики опалів:

- Колір:
 - домінуючий – чорний, білий, оранжевий, сірий, жовтий, коричневий;
 - іризація двох, трьох, чотирьох кольорів спектру – оранжево-зелений, синьо-зелений, блакитно-червоний, жовто-зелений та інші.
- Маса:
 - синтетичних опалів – 0,42-3,06;
 - австралійських опалів – 0,614-1,402;
 - ефіопських опалів-гідрофанів – до занурення у воду / через годину знаходження у воді: від 1,18/1,272 до 6,284/6,756;
 - мексиканського опалу – 8,09/8,14.
- Форма каменів: овал, маркіз, груша, антик.
- Вид огранування: кабошон.
- Показник заломлення:
 - синтетичних опалів – 1,41–1,42;
 - австралійських опалів – 1,42–1,44;
 - ефіопських опалів-гідрофанів – до занурення у воду / через годину знаходження у воді: від 1,34/1,41 до 1,39/1,42;
 - мексиканського опалу – 1,42.
- Густина:
 - синтетичних опалів – 1,69–1,87;
 - австралійських опалів – 1,9–2,11;
 - ефіопських опалів-гідрофанів – 1,5–1,776;
 - мексиканського опалу – 1,95.
- Люмінесценція при освітленні УФ-лампою 4 Вт:

– синтетичних опалів – від інертної до білої, оранжевої (для оранжевих різновидів);

– австралійських опалів – від дуже слабкої білої до білої;

– ефіопських опалів-гідрофанів – від інертної до білої;

– мексиканського опалу – інертна.

• Мікроскопічні дослідження.

Під час дослідження під мікроскопом у синтетичних благородних опалів спостерігається мозаїчна структура, яка при розвороті каменя на кут приблизно 90° стає колоновидною, ефект спостерігається завжди і тому є надійним критерієм для діагностики цих каменів.

У більшості природних благородних опалів різнокольорові іризуєчі пластини мають довільну або пластинчасту форму. Винятком є деякі різновиди ефіопських благородних опалів, у яких під час мікроскопічного дослідження виявлено багатокутну мозаїчну структуру (при дослідженні у горизонтальній площині). Ці структури значно більші за геометричними розмірами, ніж у синтетичних благородних опалах. Після розвороту цих каменів на кут приблизно 90° у них видно так звану колоновидну структуру. Такі структури, на відміну від синтетичних різновидів, перемежуються світлими прожилками по всьому об'єму каменю (рис. 6).

Також під час вивчення в мікроскопі природних благородних опалів з родовищ Ефіопії, що мають штучне чорне забарвлення, було виявлено тріщини, які заповнені барвником чорного кольору. Можна припустити, що це залишки вуглецю, який з'явився в тріщинах у результаті хімічної реакції або нагріву (рис. 7).

Дослідження опалів методом ІЧ-Фур'є спектроскопії

Мета – дослідження інфрачервоних спектрів (далі – ІЧ-спектрів) опалів природних та опалів синтетичних, їх порівняння і виявлення характерних діагностичних особливостей, дослідження спектрів опалів з різних родовищ (Австралія, Ефіопія, Мексика) або виробництв (Китай, Росія).

Дослідження методом ІЧ-Фур'є спектроскопії проводилося відповідно до «Методики діагностики дорогоцінного каміння методом ІЧ-Фур'є спектроскопії». Вимірювання виконували за допо-

могою спектрометра моделі «Nicolet 6700» виробництва «ThermoFisher Scientific» на приставці «Collector II» та приставці конденсатора пучка променів «Condenser» за кімнатної температури



Рисунок 6. Ефіопський благородний опал з колоновидною структурою (фото Гаєвського Ю.Д.)

в спектральному діапазоні $7000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Кількість сканувань у циклі вимірювання 384–5632 за роздільної здатності 4 см^{-1} .

За результатами досліджень виявлено такі закономірності:

1. Всі досліджені зразки природних опалів характеризуються типовим набором з трьох інтенсивних смуг погли-






Рисунок 7. Ефіопський облагороджений опал з профарбованими тріщинами, зб. 36 (фото Ємельянова І.О.)










нання близько $1115, 790, 470\text{ см}^{-1}$, які (за літературними джерелами) пов'язані з коливаннями зв'язків Si-O в різних типах груп Si-O-Si в структурі мінералу (рис. 8). Ці піки можуть служити діагностичною ознакою для групи силіцидів взагалі та опалів зокрема [6].

2. У природних опалах було виявлено пік близько 1650 см^{-1} , який пов'язують з деформаційними коливаннями молекул H_2O в структурі опалу (рис. 9) [3, 8].

3. У досліджених природних опалах було виявлено смуги поглинання різної напівширини в діапазоні $3700\text{--}2700\text{ см}^{-1}$,

Таблиця 1. Результати досліджень гідрофанових властивостей опалів благородних

№	Фото	Колір	Маса, ct		Показник заломлення		Густина, г/см ³
			до	після	до	після	
Ефіопія							
Op 2		чорний облагороджений	3,161	3,76	1,34	1,37	1,51
Op 3		чорний облагороджений	5,10	5,58	1,37	1,43	1,756
Op 4		чорний облагороджений	3,496	3,677	1,39	1,42	1,778
Op 5		сірий	6,284	6,756	1,34	1,41	1,62
Op 6		жовтий	2,458	2,60	1,39	1,42	1,76
Op 7		коричневий, білий	3,161	3,38	1,36	1,41	1,68
Op 8		сірий	5,908	6,367	1,37	1,42	1,71
Австралія							
Op 9		білий	1,18	1,272	1,386	1,437	1,776

Op 10		білий	0,73	0,73	1,42	1,43	2,10
Op 11		білий	0,877	0,877	1,43	1,43	2,14
Op 12		білий	0,614	0,613	1,43	1,43	2,10
Op 13		білий	0,68	0,68	1,44	1,43	2,09
Op 14		білий	1,602	1,602	1,43	1,44	2,11
Op 15		білий	0,78	0,78	1,44	1,44	2,11
Op 16		білий	1,117	1,116	1,43	1,44	1,90
Op 17		білий	0,754	0,756	1,43	1,44	2,09
Мексика							
Op 18		оранжевий	8,09	8,14	1,42	1,39	1,95

які зазвичай пов'язують з коливанням ОН-групи в структурі мінералу (рис. 10) [8].

4. В окремих зразках було виявлено піки близько 1200 та 620 см^{-1} , які пов'язують з наявністю деякої кількості кристобаліту у складі опалу (рис.11) [2]. Пік 620 см^{-1} було виявлено в усіх благородних опалах з родовищ Австралії.

5. У деяких природних опалах було виявлено пік близько 560 см^{-1} , який пов'язують з наявністю певної кількості тридиміту у складі опалу (рис. 12) [2].

6. В опалах різного генезису було виявлено пік близько 950 см^{-1} , який пов'язують з коливанням зв'язку Si-OH у структурі мінералу (рис. 13) [8].

7. Також необхідно зазначити наявність піків у природних опалах близько

800, 693 см^{-1} . Їх пов'язують з різними типами коливань кристалічного кварцу, який часто присутній в опалах як домішка (рис. 14) [1].

8. В ІЧ-спектрах опалів синтетичних виробництва КНР виявлено комплекси піків близько 5809, 5728 см^{-1} та 4694, 4524, 4383, 4339, 4266, 4164, 4097, 4050, 3975 см^{-1} . Ці піки ми можемо інтерпретувати як піки гідратованих полімеризованих силікатних матеріалів, які використовують у процесі синтезу, оскільки в усіх досліджених природних зразках вони відсутні [3].

9. В ІЧ-спектрах опалів синтетичних виробництва Росії також виявлено специфічні комплекси піків близько 5954, 5878, 5817, 5610 см^{-1} та 4207, 4152, 4095, 3986, 3937 см^{-1} , що також інтер-

претуються нами як пов'язані з полімерами, які використовують у процесі синтезу.

10. Треба також зазначити, що піки, які були виявлені під час дослідження природних опалів, не завжди збігаються між собою, що зумовлено великою варіативністю складу опалів. Деякі піки в ІЧ-діапазоні 600–900 см^{-1} дуже складно ідентифікувати у зв'язку з тим, що співвідношення сигнал/шум дуже низьке. На цю характеристику впливає досить велика товщина зразків.

ІЧ-спектри досліджених опалів синтетичних та опалів природних внесено в довідкову базу інфрачервоних спектрів коштовного каміння ДГЦУ.

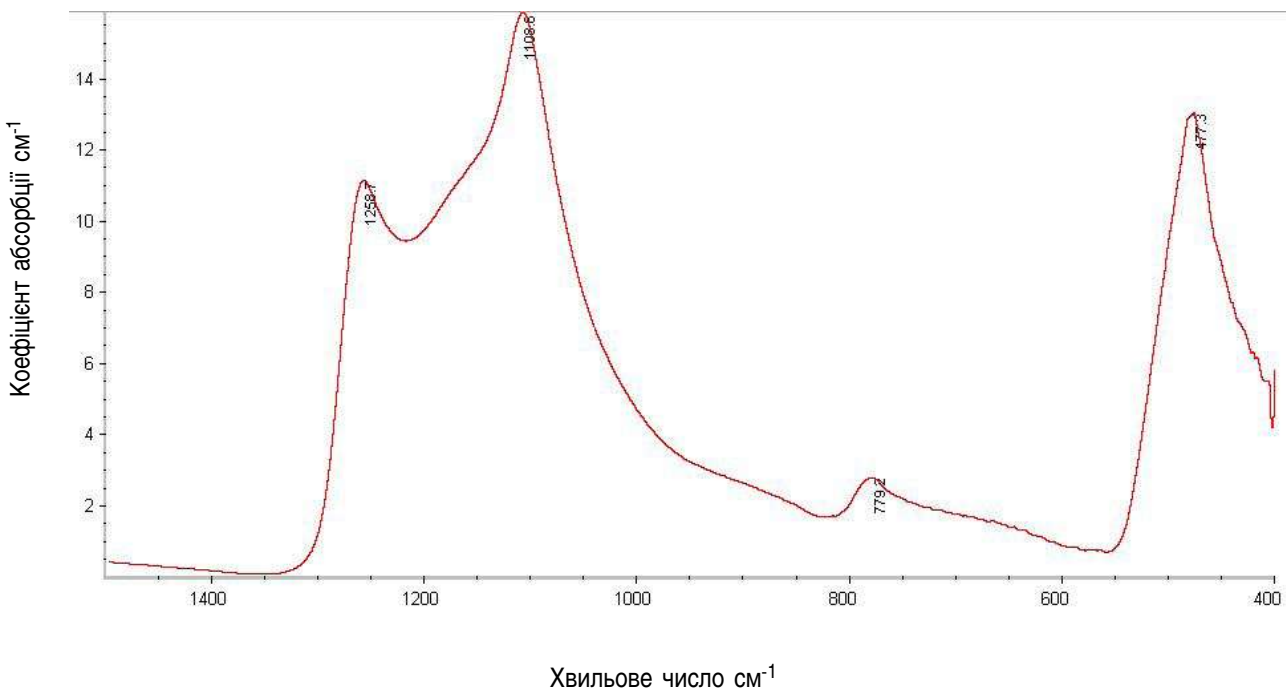


Рисунок 8. Смуги поглинання близько 1115, 790, 470 см^{-1} , пов'язані з коливаннями різних типів Si-O-Si в структурі опалу (Ефіопія)

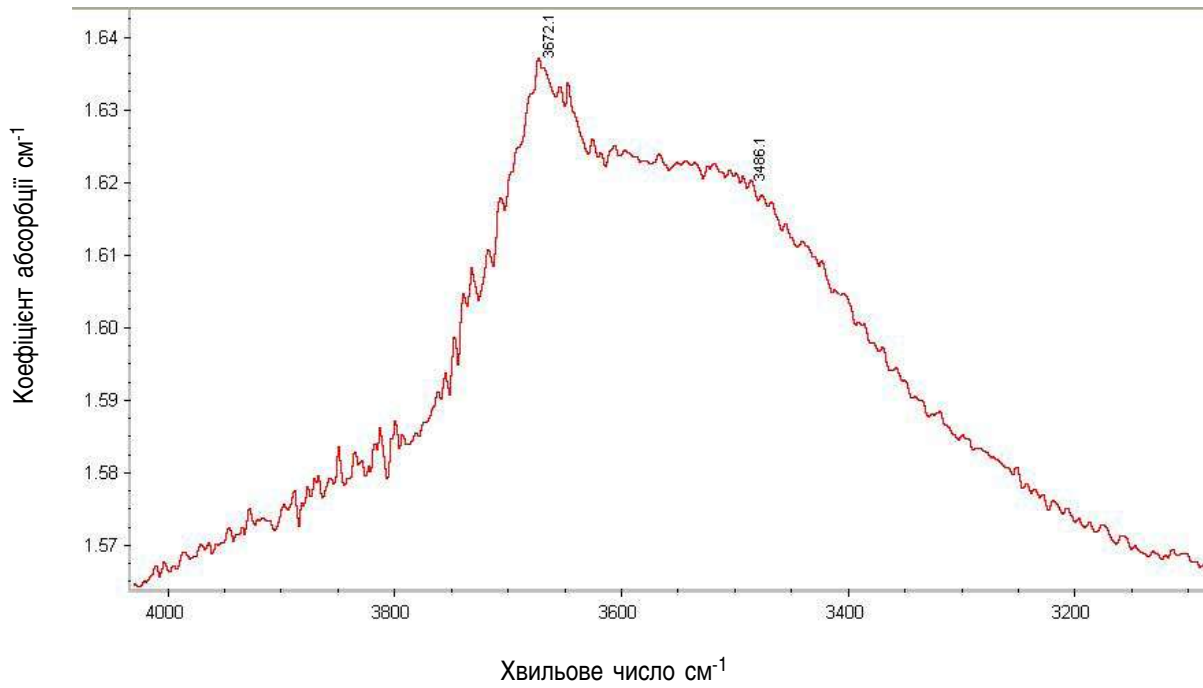


Рисунок 9. Пік близько 1650 cm^{-1} у природному благородному опалі (Австралія)

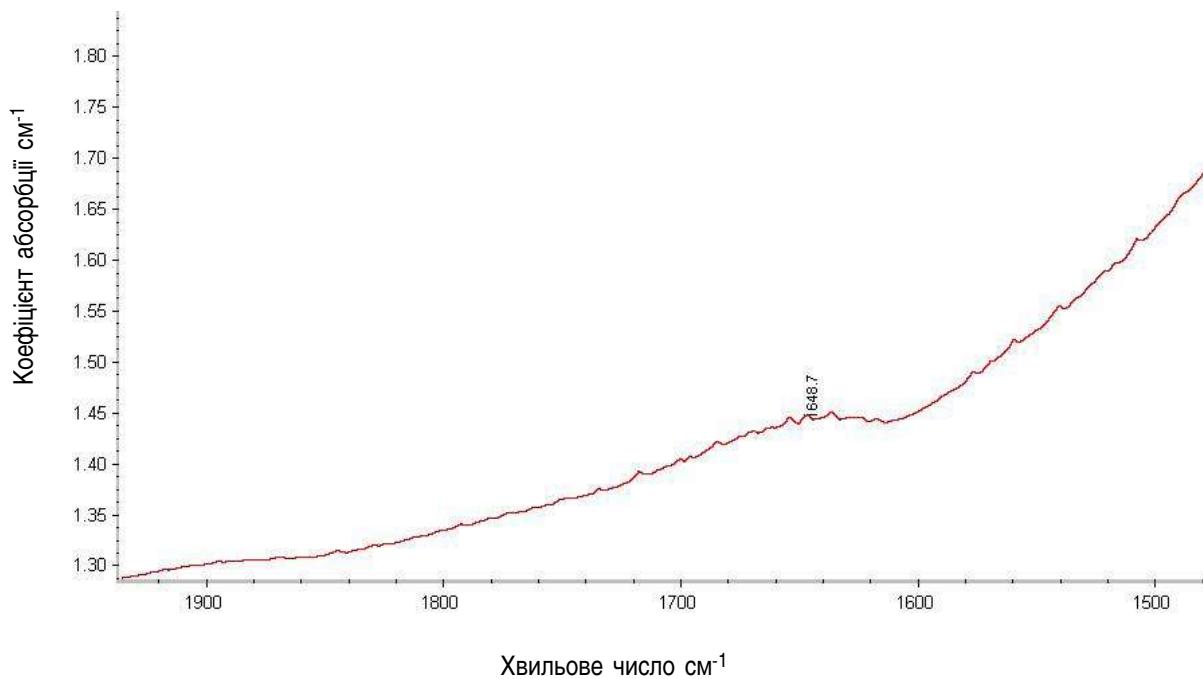


Рисунок 10. Смуги поглинання близько 3700–2700 cm^{-1} , пов'язані з коливанням ОН-групи в структурі опалу (Австралія)

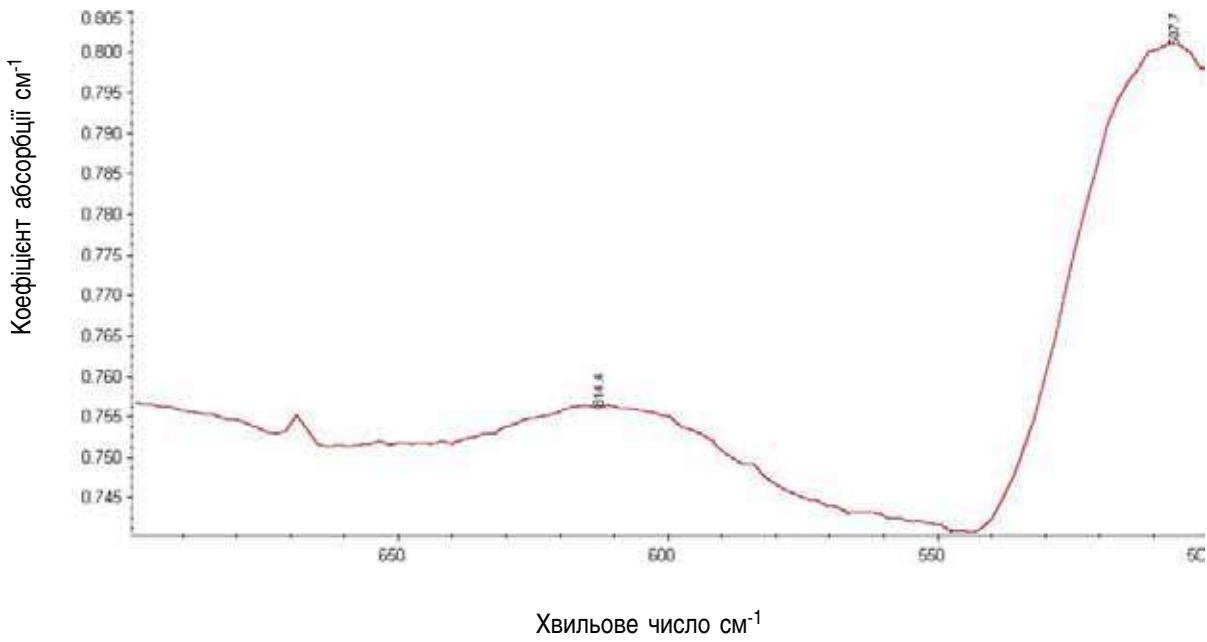


Рисунок 11. Пік близько 1620 см^{-1} , який пов'язують з наявністю кристобаліту у складі опалу (Австралія)

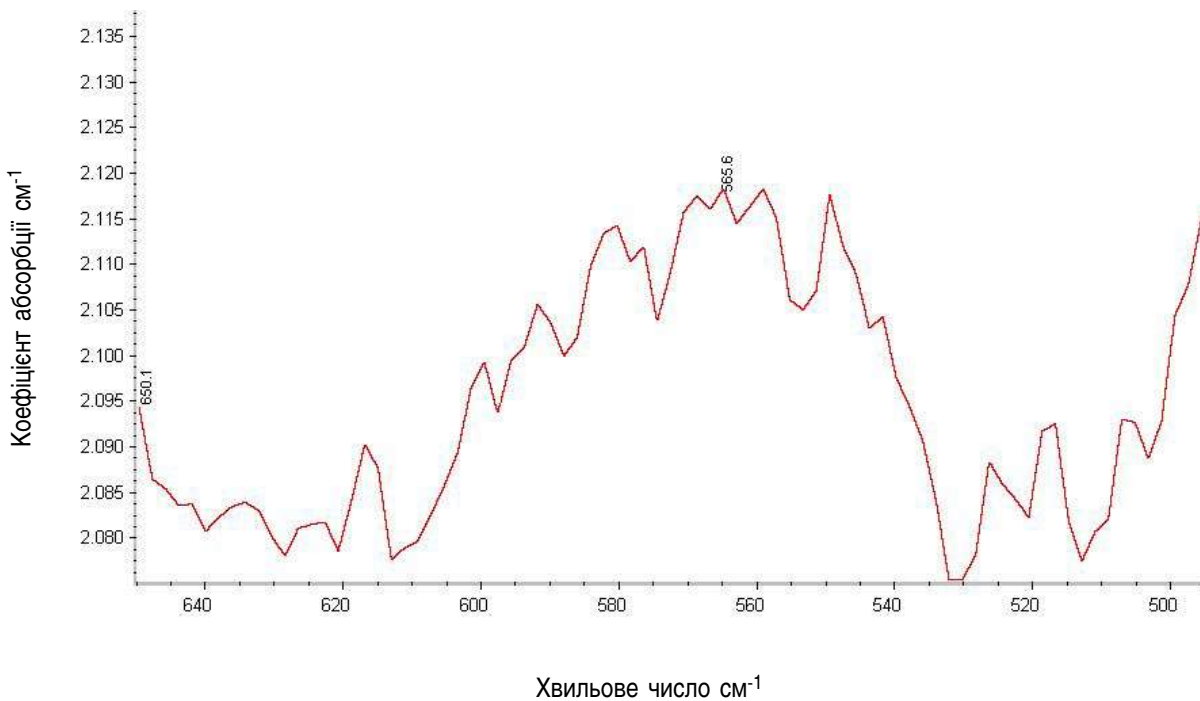


Рисунок 12. Пік близько 560 см^{-1} , який пов'язують з наявністю тридиміту у складі опалу (Ефіопія)

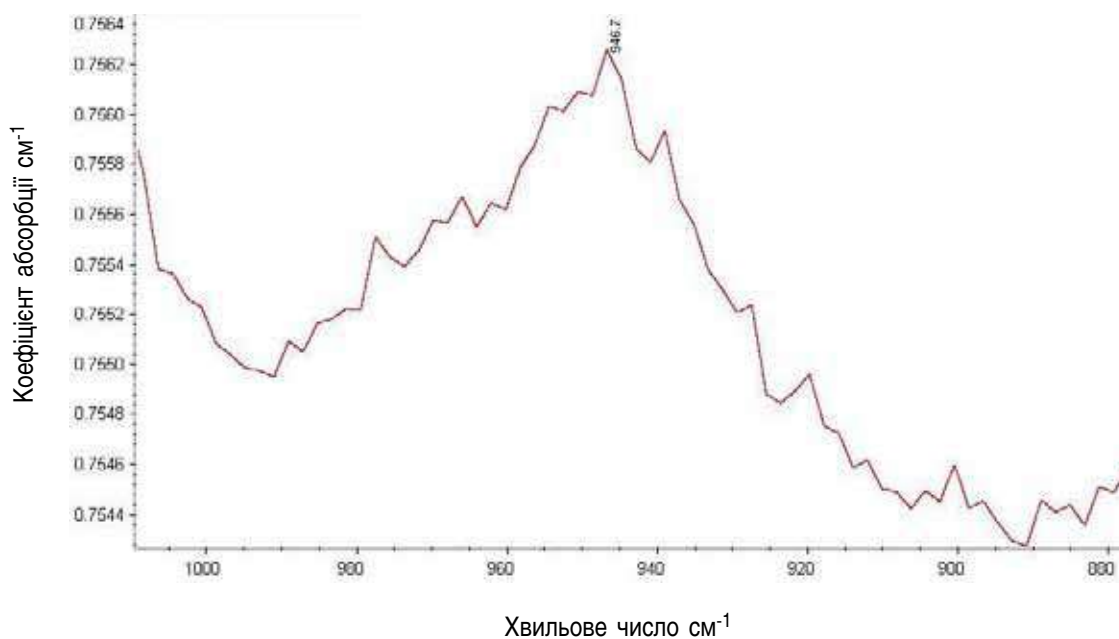


Рисунок 13.
Пік близько 950 см^{-1} ,
пов'язаний з коли-
ванням зв'язку Si-
OH у структурі опал-
у (Австралія)

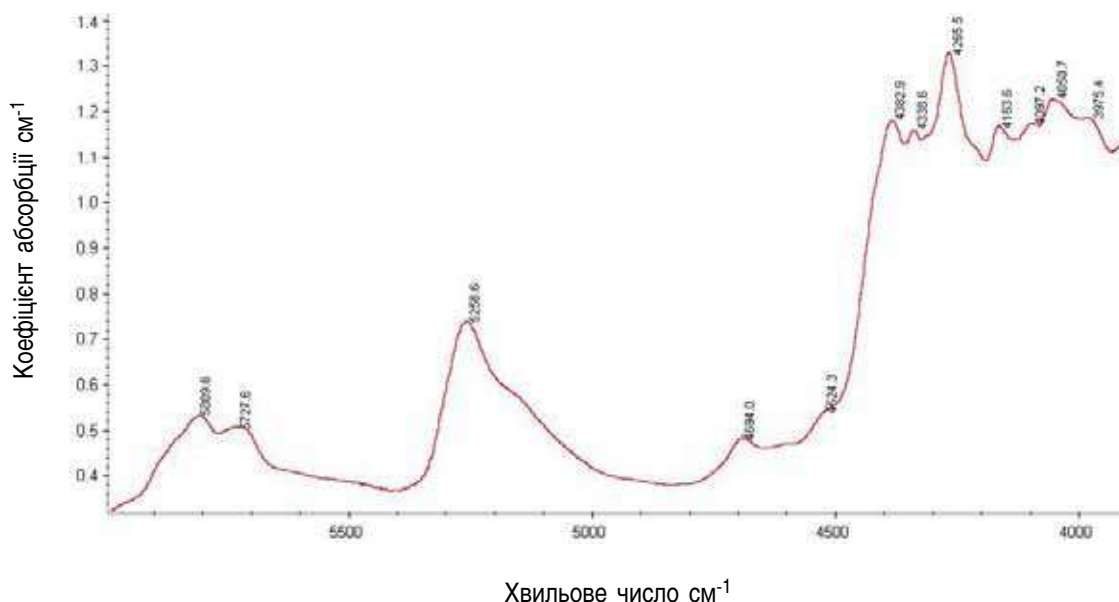


Рисунок 14.
Піки близько 800,
693 см^{-1} у природ-
ному опалі
(Ефіопія)

Дослідження благородних опалів методом рентгенофлуоресцентного аналізу

Мета – дослідження природних та синтетичних опалів методом рентгенофлуоресцентного аналізу (далі – РФА), порівняння їх спектрів, виявлення характерних діагностичних особливостей, дослідження спектрів опалів з різних родовищ та різного виробництва.

Дослідження зразків методом РФА проводилося відповідно до «Методики

діагностики дорогоцінного каміння та його замінників методом рентгенофлуоресцентного аналізу». Вимірювання виконували в лабораторних умовах за допомогою спектрометра енергій рентгенівського випромінювання «СЕР-01» моделі «ElvaX-Light» (далі – спектрометр ElvaX) в інтервалі від Na до U. Дослідження проводили методом якісного аналізу.

За результатами досліджень виявлено закономірності:

1. У природних опалах всіх кольорів (крім коричневих) присутні домішки Al, Fe, Ca, Mg, K, Cr, а також Ti, Sr, Rb, Zr, Nb (рис. 15, 16, 17).

2. У природних опалах коричневого кольору відзначається підвищена кількість Fe та наявність Nb (рис. 18).

3. У синтетичних опалах присутні лише елементи Al, Fe, Cr та Cu, який взагалі відсутній у досліджених природних зразках (рис. 19).

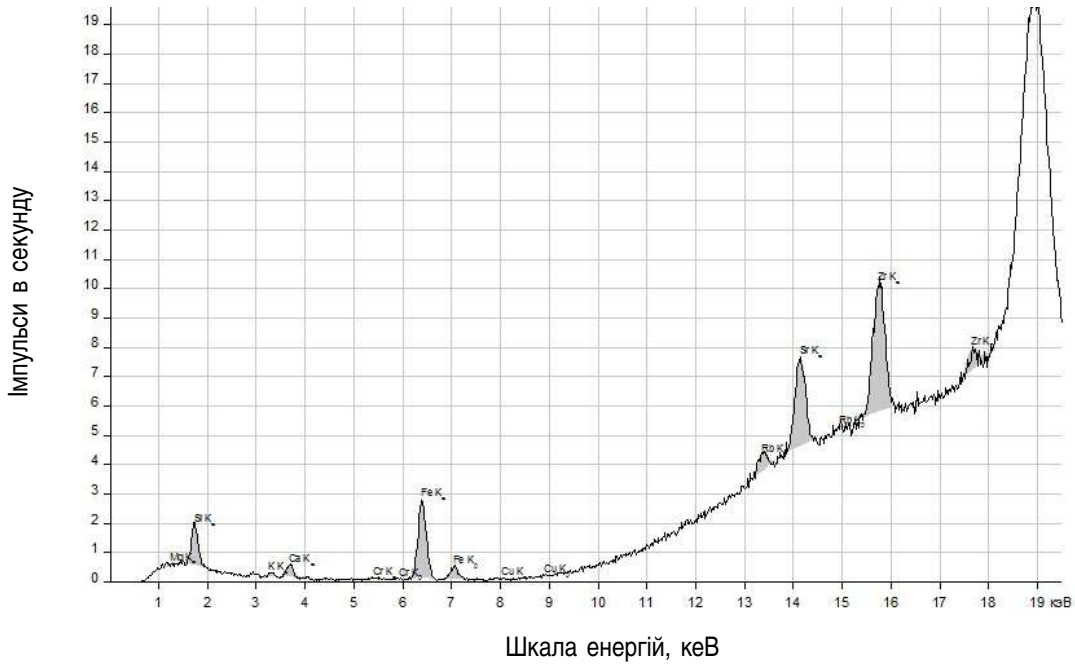


Рисунок 15.
Благородний опал
білий (Австралія)

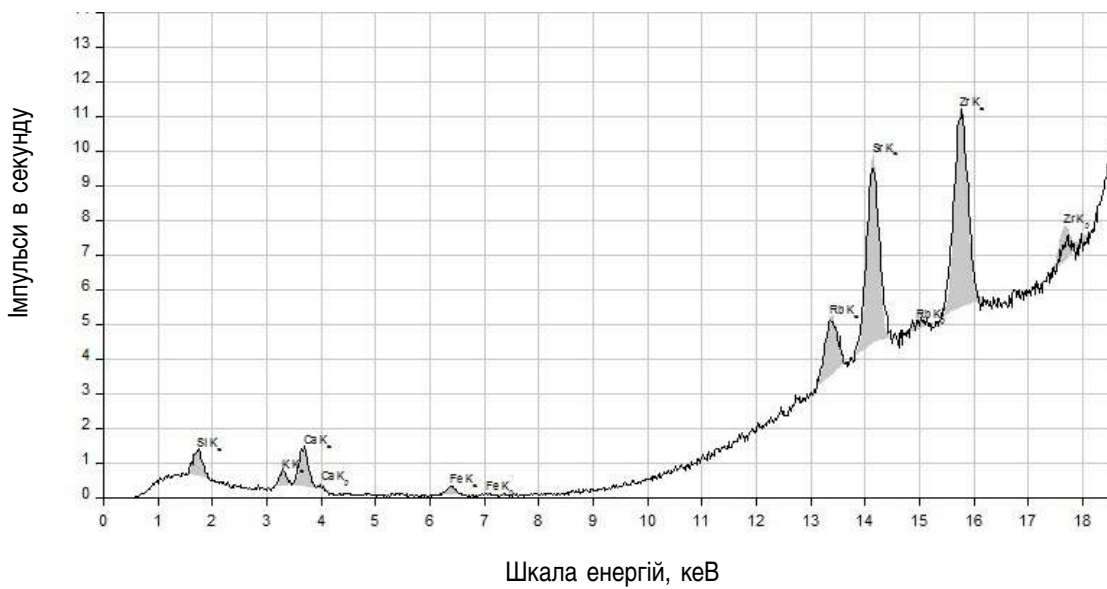


Рисунок 16.
Благородний опал
чорний (Ефіопія)

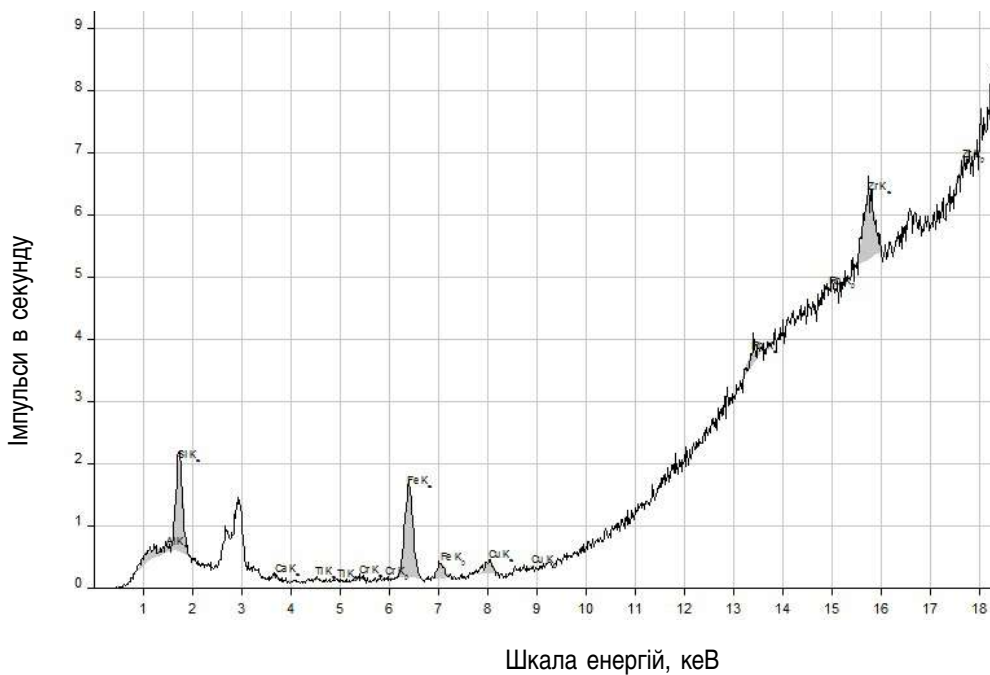


Рисунок 17.
Благородний опал
вогняний (Мексика)

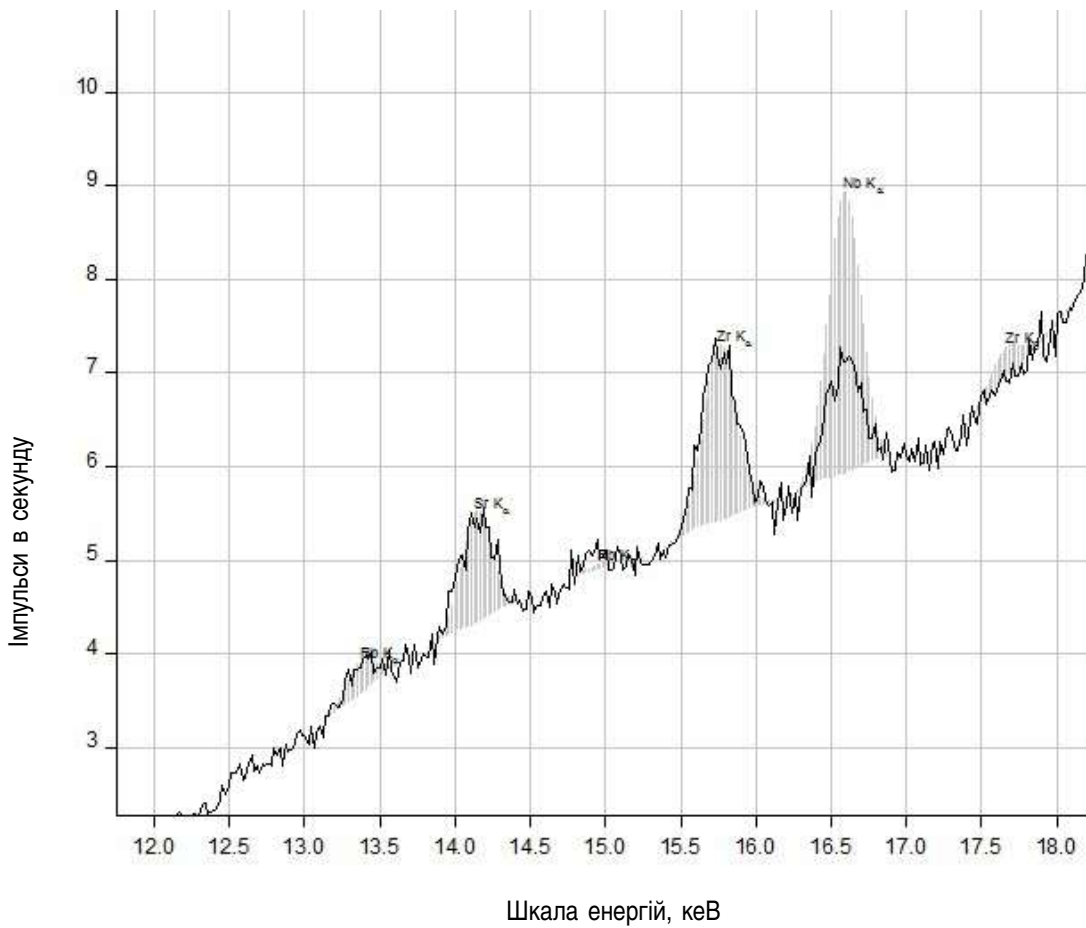


Рисунок 18.
Благородний опал
коричневий
(Ефіопія)

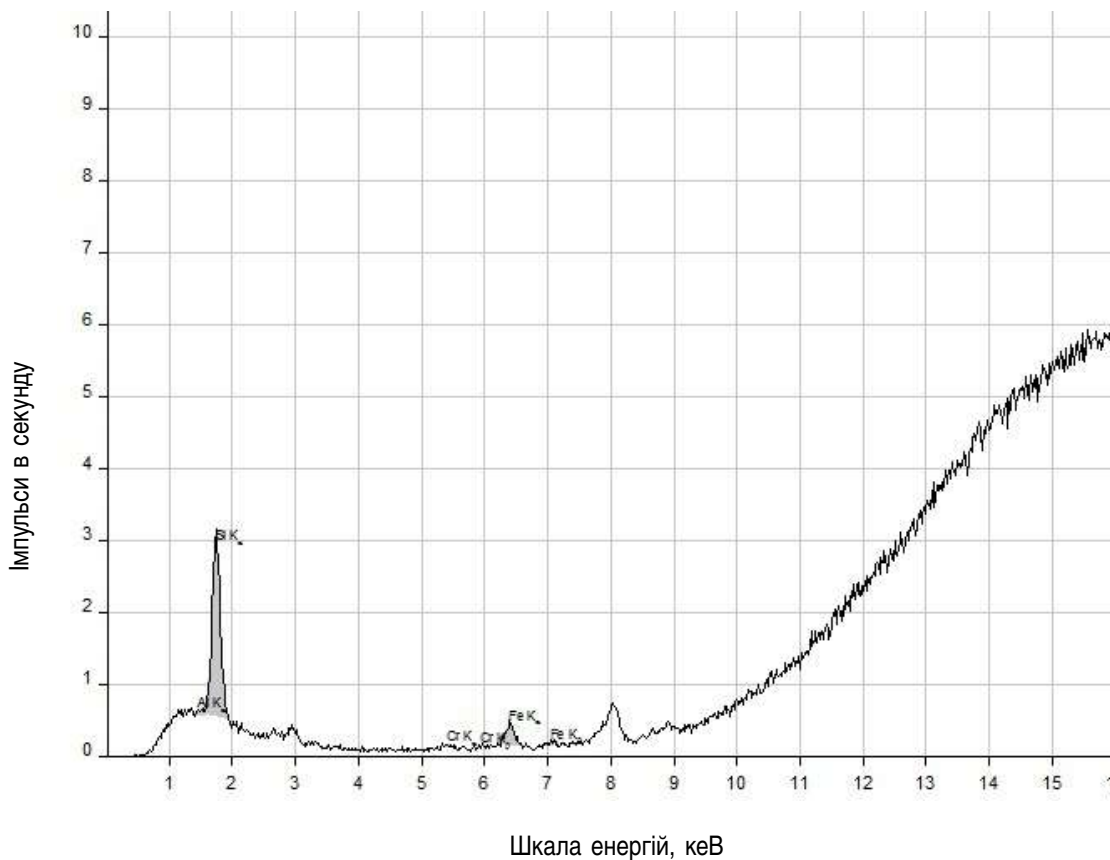


Рисунок 19.
Білий синтетичний
опал

Сукупність отриманих результатів свідчить, що фізико-хімічні дослідження природних і синтетичних благородних опалів вдало доповнюють дослідження їх гемологічних властивостей. Отже, можна впевнено говорити про значну перспек-

тивність комплексного застосування гемологічних, хімічних і спектроскопічних досліджень для з'ясування походження (природне/штучне), а в окремих випадках і країни походження благородних опалів.

Автори висловлюють щире подяку В.М. Хоменку (ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України) за консультації та корисні критичні зауваження, І.О. Ємельянову (ДГЦУ) за допомогу в підготовці статті.

Використана література:

1. Кривцов И.В. Структурообразование композитных гелей на основе оксигидрата циркония и кремниевой кислоты // Автореферат – 2011.
2. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Издательство Московского университета, 1976. – 175 с.
3. Тишкина В.Б. Генезис благородного опала в вулканитах Северянской свиты (Приморский край) // Автореферат – 2006.
4. ТУ У 36.2-21587162.003:2009 «Камені дорожочінні (другого-четвертого порядку)» // ДГЦУ – 2009. – 31 с.
5. Юргенсон Г. А. и др. Минеральная ассоциация в гидрогенном осадке дренажных вод месторождения вольфрама Антонова гора (Восточное Забайкалье) // Литосфера – 2009 – No 2. – С. 87–94.
6. Lippincott Ellis R. Valkenburg Alvin Van, Weir Charles E., Bunting Elmer N. Infrared Studies on Polymorphs of Silicon Dioxide and ermanium Dioxide // Journal of Research of the National Bureau of Standards – Vol. 61 – No.1–1958 – P. 61–70.
7. Segura O., Fritsch E. Hydrophane Opals: What's the Weight // In color/ – 2012 – Fall/ Winter – P. 40–41.
8. Webb J. A., Finlayson B. L. Incorporation of Al, Mg, and water in opal-A; evidence from speleothems // American Mineralogist – 1987 – v. 72 – P. 1204–1210.
9. <http://allafrica.com/stories>
10. <http://www.mosipov.com>
11. <http://www.opalinda.com>
12. <http://www.opalion.ru>