

М. Д. ДОРФМАН, А. И. СОКЛАКОВ, В. Н. ГУСЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ХАРАКТЕРА ВОДЫ
В НЕКОТОРЫХ ОПАЛАХ

Электронномикроскопические исследования опалов последних лет (Sanders, 1964; Darragh и др., 1966; Mitchell, 1966) показали, что степень благородства опала зависит от его микроскопической структуры. При этом игра красок благородного опала определяется дифракционными эффектами от трехмерной решетки, образованной плотноупакованными сферами аморфного кремнезема (Baier, 1966). Сферы, входящие в решетку, близки по размерам друг к другу и в различных благородных опалах имеют диаметр 1700—3500 Å. Однако большинство опалов не обладает такой идеальной микроструктурой, и данных по их строению очень мало. Этот факт определяет интерес к изучению структуры глобул и других субмикроскопических образований в опале.

Рентгенографические исследования (Забелин, 1961; Sanders, 1964) показали, что все опалы можно разделить на две большие группы: аморфные и кристаллические. Различные исследователи сообщают о присутствии многих кристаллических форм SiO_2 в опалах, из которых основными являются различные формы кристобаллита, тридимита и кварца. В. А. Забелин (1961) приходит к выводу о том, что все эти кристаллические формы в действительности — проявление одной кристаллической фазы — люссатита. Было отмечено, что обычные опалы обнаруживают присутствие кристаллических фаз, в то время как благородные опалы являются аморфными (Jones a. o., 1964); однако степень дисперсности кристаллической фазы определена не была. В то же время степень кристалличности может оказывать влияние на образование сферических или других агрегатов частиц.

Термодинамические кривые нагревания опалов (Segnit и др., 1960) показывают, что аморфные и кристаллические образцы различаются по степени связи содержащейся в них воды. Если кристаллические опалы теряют практически всю воду при нагревании до 200°, то в аморфных образцах воды сохраняется вплоть до 500°С. В связи с изложенным было интересно исследовать различными методами микроструктуру опалов, занимающих промежуточное положение между простыми и благородными. Были исследованы опалы из коры выветривания гранитов в Казахстане (месторождение Кара-Агач) и опалы из нефелиновых сиенитов Ловозерского щелочного массива. Они интересны тем, что являются молодыми природными образованиями, в то время как предыдущие работы о природе опалообразования (Darragh др., 1966) относятся к синтетическим образцам.

В настоящей статье излагаются результаты рентгенографического исследования радиального распределения электронной плотности и малоуглового рассеяния различных опалов. Характер связи воды в исследованных образцах изучен с помощью ИК-спектроскопии и термографии.

Описание фактического материала

Для исследования были взяты два образца опалов из месторождения Кара-Агач — молочно-белый опалесцирующий и огненный — и два образца из нефелиновых сиенитов Ловозерского щелочного массива.

Опал из коры выветривания гранитов образует целую серию прожилков или линз мощностью от долей миллиметра до 3—5 см. Цвет опала огненно-красный. Интенсивность окраски меняется от густо-красного, иногда непрозрачного, до бесцветного. Сравнительно редко встречаются участки молочно-белого цвета или прозрачные бесцветные. Переход от красного к бесцветному чаще всего совершается на коротком интервале 1—2 мм. При этом бесцветные участки опалесцируют. При высыхании в опале появляется довольно густая сеть трещин дегидратации и минерал легко распадается на отдельные кусочки неправильной формы. Во влажной среде опал сохраняет оптическую однородность.

Опал из Ловозерского щелочного массива образуется как на поверхности штабелей пород — фойяитов, содержащих виллиомит, так и в горных выработках на стенках тех же фойяитов. Опал на поверхности штабелей образует белые натёки тонкоскорлуповатого сложения (Герасимовский, 1946). Согласно данным автора, опал содержит до 5% Na_2O ; однако роль натрия оставалась не ясной — входит он в структуру опала в виде силиката неизвестной природы, или это тонкомеханическая примесь виллиомита или троны. Небольшое количество виллиомита, установленное В. И. Герасимовским при помощи рентгеновского анализа, было явно недостаточным, чтобы прояснить высокое содержание в нем щелочей. Для проверки природы вхождения натрия в опал образец был повторно проанализирован после предварительной и многократной обработки дистиллированной водой при комнатной температуре. Итоги анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание Na_2O и K_2O в опалах (в вес.%)

| Опал | Na_2O | K_2O | Примечание |
|--|-----------------------|----------------------|---|
| Содержащий щелочи (натропал), Ловозеро | Нет | Нет | Коллекция Минералогического музея. Сбор 1946 г. |
| Сталактитов, Ловозеро | » | » | То же, сбор. 1966 г. |
| Огненный, Кара-Агач | 0,05 | 0,03 | » » » |
| Прозрачный бесцветный, Кара-Агач | Сл. | 0,001 | » » » |

Опал сталактитов (Дорфман и др., 1967) состоит из чередующихся тонких колец опала и троны. Опал является главным минералом сталактита. Цвет его белый или светло-розовый, непрозрачный. При высыхании розовый оттенок исчезает, появляются мелкие трещинки дегидратации, по которым образец легко разламывается. Трона на воздухе переходит в снежно-белый рыхлый термонатрит, который легко растворяется в воде. Таким образом, опал, содержащий щелочи, судя по результатам химического анализа, аналогичен опалу сталактитов¹, высокое содержание в нем натрия связано с примесью троны.

¹ В дальнейшем опал сталактитов и так называемый опал, содержащий щелочи (натропал), несмотря на их идентичность, упоминаются раздельно.

Рентгенографическое исследование

Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под большими углами были получены на дифрактометре УРС-50 ИМ. Для регистрации рассеянного излучения применен сцинтиляционный детектор со счетной стойкой ССД. Съемку производили на медном излучении $\text{Cu}_K\alpha$. Монохроматизацию излучения осуществляли при помощи никелевого фильтра поглощения с последующей амплитудной дискриминацией. Кривые малоуглового рассеяния были получены на пятищелевой камере в интервале от $5'$ до 2° .

Рассеяние на большие углы было получено при отражении от плоски порошкообразных образцов по обычной схеме рентгеновского гониометра.

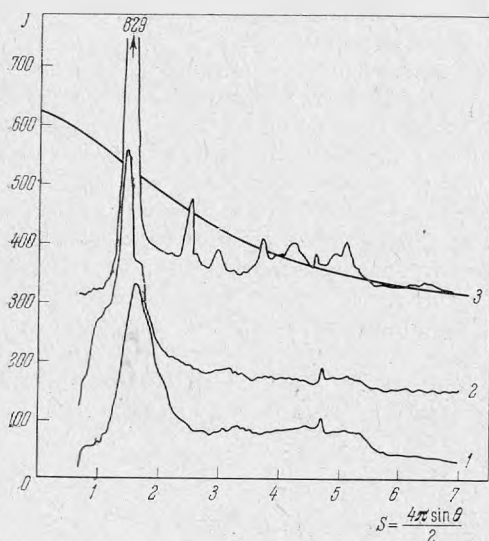


Рис. 1. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей различными опалами
1 — опал сталактитов; 2 — натропал; 3 — огненный опал

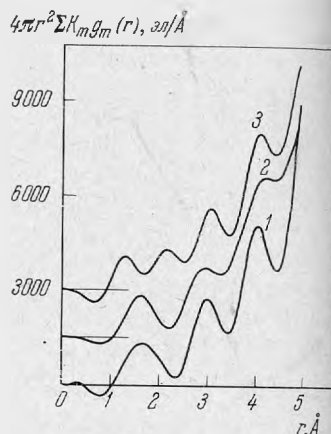


Рис. 2. Радиальные распределения электронной плотности в различных опалах

1 — опал сталактитов, 2 — натропал, 3 — огненный опал

Рассеяние на малые углы получено при прохождении через плоские пластинки толщиной $\sim 0,4$ мм. Пластинки вырезали из целого куска, как в случае огненного опала, или прессовали из порошка с поливиниловым спиртом, как в случае опала сталактитов. Полученные кривые интенсивности рассеяния на большие углы приведены на рис. 1.

Огненные опалы различных оттенков дают очень близкие дифрактограммы. Поэтому на рис. 1 приведена дифрактограмма лишь одного образца. Остальные две кривые относятся к натропалу и к опалу сталактитов. В представленные кривые внесены поправки на рассеяние воздухом, некогерентное рассеяние, поляризационный множитель и кривые приведены к абсолютным единицам обычным образом (Кру, 1962).

Наиболее четко присутствие кристаллической фазы люссатита¹ видно на дифрактограмме огненного опала. Дифрактограммы натропала и опала сталактитов более характерны для рентгеноаморфных веществ. На всех дифрактограммах присутствует лишь один интенсивный максимум. Его положение может несколько меняться в различных образцах опалов.

¹ Дифракционная картина люссатита идентична дифракционной картине высокотемпературной модификации кремнезема β-кристобалита (Минералы, 1965).

В образцах огненного опала его положение совпадает с положением основного дифракционного максимума люссатита, а в образце опала сталактита он ближе к основному максимуму α -тридимита. В натропале основной максимум имеет площадку, которая, возможно, указывает на то, что образец частично состоит из люссатитовой и частично из тридимитовой структуры.

На основании кривых интенсивности рассеяния были вычислены радиальные распределения электронной плотности. Полученные распределения представлены на рис. 2. Распределения огненного опала и натропала близки распределению в стеклообразном SiO_2 (Соклаков, Нечаева, 1967). Первый максимум распределения находится на расстоянии $1,65 \text{ \AA}$ и соответствует связи $\text{Si}-\text{O}$. По площади этот максимум соответствует тетраэдрической координации атомов кремния, при которой каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния. Второй максимум на расстоянии $2,90 \text{ \AA}$ относится к двум межатомным расстояниям: между атомами $\text{O}-\text{O}$, находящимися в одном кислородном тетраэдре, и атомами $\text{Si}-\text{Si}$, находящимися в соседних тетраэдрах. Третий максимум находится на расстоянии $\sim 4 \text{ \AA}$ и состоит из трех основных частей, относящихся к межатомным расстояниям: $\text{Si}-2\text{-й атом Si}$, $\text{O}-2\text{-й атом O}$ и $\text{Si}-2\text{-й атом O}$. Следующие максимумы включают в себя слишком много различных межатомных расстояний, чтобы их можно было однозначно интерпретировать. В общем распределение соответствует принятой модели Уорена — Захариана для структуры стеклообразного SiO_2 .

Распределение для натропала по положению максимумов полностью соответствует распределению для огненного опала. Однако за исключением первого максимума, распределение для него более размыто. Размытие наиболее отчетливо проявляется для второго и третьего максимумов. Таким образом, изменения по сравнению со структурой огненного опала относятся только к различию в относительном расположении кислородных тетраэдров. Внутри тетраэдра связи остаются прежними. Эти данные характеризуют площадку на кривой интенсивности как результат существования двух структур — кристобалитовой и люссатитовой, которые отличаются одна от другой только взаимным пространственным расположением тетраэдров.

Распределение электронной плотности, полученное для опала сталактитов, отличается разделением первого максимума на два отдельных, соответствующих значениям межатомных расстояний $1,5 \text{ \AA}$ и $2,2 \text{ \AA}$. Остальные максимумы распределения остались на прежних местах. Суммарная площадь двух образовавшихся максимумов равна площади первого максимума на других распределениях. Оба образовавшихся расстояния не обычны для чистого SiO_2 . Однако, если учесть, что образец получен в результате выщелачивания троны из образцов сталактитов опала, то вполне вероятно, что его первоначальный силикатный каркас мог быть полностью отличным от того, который образует кислородные тетраэдры в стеклообразном SiO_2 .

Результаты исследования малоуглового рассеяния позволили найти радиусы инерции концентрационных неоднородностей в различных опалах, которые связаны с интенсивностью малоуглового рассеяния I формулой Гинье:

$$R = \lambda \sqrt{\frac{3}{4\pi^2 \lg e}} \cdot \sqrt{-\alpha},$$

где α — угол наклона кривой рассеяния, определенной в координатах $g I e^2 e = 2\theta$ — угол рассеяния рентгеновских лучей; λ — длина волны рентгеновского излучения; $e = 2,718$.

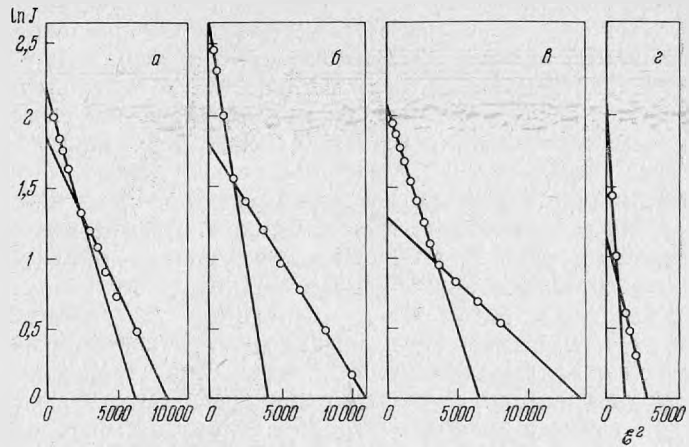


Рис. 3. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей бесцветным опалом из коры выветривания гранитов (а), огненным опалом (б), опалесцирующим опалом (в), натропалом (г)

Заметная интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей наблюдалась для исследованных образцов от 15 до 100 угловых мин. Типичные кривые рассеяния в координатах — $\lg I, \epsilon^2$ приведены на рис. 3, а — г. Все кривые имеют характерный излом. Участки до и после излома хорошо аппроксимируются прямыми линиями с различным наклоном.

Таблица 2

Радиусы инерции концентрационных неоднородностей в опалах

| Характеристика опала | $R_1 (\text{Å})$ | $R_2 (\text{Å})$ |
|-------------------------------|------------------|------------------|
| Бесцветный | 44 | 32 |
| Огненный | 55 | 28 |
| Молочно-белый, опалесцирующий | 40 | 22 |
| Опал сталактитов | 100 | 45 |

Этот факт в соответствии с общепринятой интерпретацией можно рассматривать как указание на два характерных размера концентрационных неоднородностей. Радиусы инерции концентрационных неоднородностей для исследованных опалов приведены в табл. 2. Мелкие поры имеют радиус инерции от 22 до 45 Å, а крупные — от 44 до 100 Å. Поры размером 100–1000 Å в заметном количестве не обнаружены.

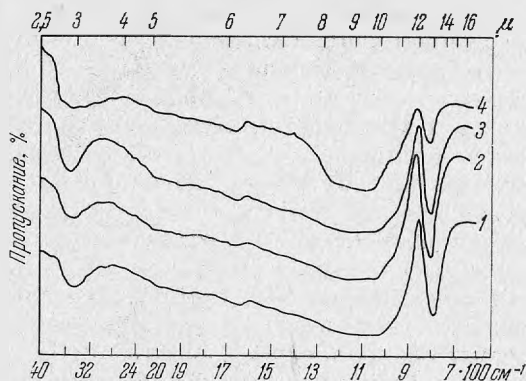
Исследование ИК-спектров опалов

Спектры поглощения инфракрасного излучения снимались на двухлучевом спектрографе S-SB с призмой из NaCl в диапазоне 600–4000 см^{-1} . Образцы были приготовлены прессованием порошка опала с порошком KBr. Спектры ИК-поглощения образцов (см. табл. 2) представлены на рис. 4. Для всех исследованных опалов характерны полоса поглощения с максимумом 3460 см^{-1} , полоса в области 1600–1700 см^{-1} и набор уровней в области 700–900 см^{-1} .

Полоса в области 3460 см^{-1} может быть отнесена к полосе валентных колебаний иона гидроксила воды. Смещение полосы в коротковолновую сторону по сравнению с полосой воды можно объяснить, следуя Келлеру

Рис. 4. Спектры ИК-поглощения в опалах коры выветривания гранитов

1 — бесцветный опал, 2 — огненный, 3 — молочно-белый опалесцирующий, 4 — опал сталактитов



и Шикетту (Keller, Pickett, 1949), образованием молекулами ОН димерных и полимерных групп, которые поглощают соответственно на 3500 и 3400 $см^{-1}$. Их образование, согласно представлениям В. А. Забелина (1961) о капиллярной конденсации в опалах, — результат деформации скелета геля под влиянием сил поверхностного натяжения. Часть молекул воды при этой деформации оказывается, по В. А. Забелину, «защемленной» между частицами геля, что приводит к появлению гидростатического давления, а последнее, по Липпинкотту (Lippincott a. o., 1960), также может привести к смещению полосы в область коротких длин волн. Наряду с полосой поглощения при 3450 $см^{-1}$ имеется полоса поглощения и в области 1650 $см^{-1}$, которая связана с частотами колебания молекул свободной воды. В области 1000 — 1200 $см^{-1}$ наблюдается поглощение, а 820 — 910 $см^{-1}$ — вновь высокое пропускание.

По спектрограмме (рис. 4) можно качественно оценить содержание воды в образцах. При этом обнаруживается, что в опале сталактитов наибольшая интенсивность пиков воды совпадает с наибольшим размером радиусов инерции концентрационных неоднородностей по сравнению с остальными опалами. Наличие в опалах свободной и связанной воды, а также некоторая корреляция между количеством воды и величиной радиусов инерции концентрационных неоднородностей свидетельствуют о том, что концентрационные неоднородности представляют собой поры, заполненные водой. Капиллярная конденсация также подтверждает наличие микропор (Lippincott a. o., 1960), а относительно высокая сорбционная активность опалов указывает на то, что поры относительно доступны для воды.

При микроскопическом исследовании изученных образцов обнаружено, что после травления шлифов в травителе СР-4 выявляется микроструктура образцов; причем бесцветный и огненный опалы имеют мелкодисперсную структуру с элементами глобулярной формы, а в молочно-белом опале даже на фоне крупных глобул обнаруживаются линейные границы примерно с одинаковым шагом. Границы элементов микроструктуры образованы, вероятнее всего, сообщающимися порами, так как после 5 мин. травления образцов различной окраски в травителе СР-4, содержащем азотную и уксусную кислоты наряду с плавиковой, все образцы утратили свою первоначальную окраску. После промывки в воде и пребывания около суток на воздухе они стали бесцветными. Это связано, видимо, с тем, что произошло растворение примесей, локализованных в порах, и затем их вымывание при растравливании пор плавиковой кислотой.

Это указывает также и на то, что окраска огненного опала определяется присутствием гидроокиси железа, которая химически не связана с сили-

катным каркасом опала. Результаты спектрального анализа подтверждают зависимость интенсивности окраски от количества примесей железа. В огненном опале содержание железа колеблется от 0,1 до 0,3%, а в мелко-белом — снижается до 0,01 — 0,03%. По-видимому, роль железа хромофора при окраске опала могут играть и другие катионы (например никель в хризопразе). Вхождение железа в форме гидроокиси представляется возможным, если учесть размеры пор в опалах от 22 до 100 Å. Размеры молекулярных группировок железа с атомами кислорода октаэдрической координации значительно меньше: ~5 Å. Капиллярное проникновение железа в объем опала может явиться причиной неравномерности окраски.

Представления о частично адсорбированной и частично химически связанной воде в опалах подтверждается недавними исследованиями различных опалов (Segnit и др., 1965). Для уточнения характера связи воды в опалах было проведено термическое исследование (дерииватограф системы Паулик Эрди). Были получены термограммы огненного опала (рис. 5) и опала сталактитов (рис. 6), отмытого от соды. Разница между опалами оказалась существенной лишь в содержании воды. Огненный опал содержит 4,07% соды. Главная потеря происходит в интервале от комнатной температуры до 240° С. Остаток воды (1,23%) выделяется в широком температурном интервале (от 240 до 1000° С) медленно и равномерно. Опал сталактитов содержит 13,7% воды. Главная потеря происходит в интервале температур комнатная — 280° С. Остаток воды (4,3%) выделяется также медленно и равномерно. Эти данные хорошо согласуются с данными по пористости и ИК-спектроскопии. Наибольшее содержание воды соответствует максимальному размеру пор в опалах. При этом самый молодой опал (6—12 месяцев) имел наибольший размер пор и содержал максимальное количество воды. По мере старения опала размеры пор и содержание воды в нем уменьшаются. Минимальный размер пор и количество воды, остающиеся в опале в результате его старения, не ясны. По-видимому, существует какой-то определенный предел, ниже которого существование

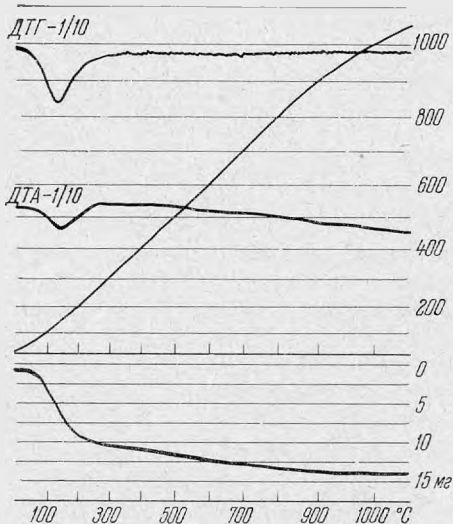


Рис. 5. Термограмма огненного опала

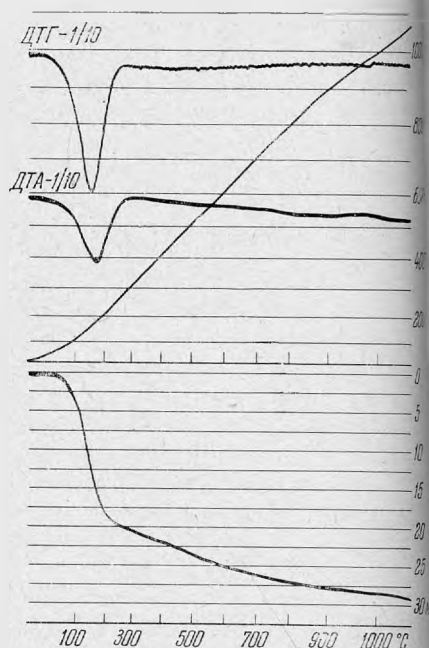


Рис. 6. Термограмма опала сталактитового

опала как такового становится невозможным и он переходит в одну из известных низкотемпературных форм SiO_2 .

Присутствие воды, удаляемой в интервале $280-1000^\circ\text{C}$, — результат вхождения гидроксильных групп в структуру опала. Содержание такой сильно связанной воды достигает 30% от ее общего количества, что соответствует относительно высокому содержанию сильно связанной воды в благородных опалах (20—70%).

Заключение

Исследование опалов из коры выветривания гранитов в Казахстане и из горных выработок нефелиновых сиенитов Ловозерского массива показало, что опалы — это пористые образования с размером пор $20-100 \text{ \AA}$. Сам каркас представляет собой структуру, образованную в разной степени упорядоченными кислородными тетраэдрами. Их пространственное расположение может быть различным. Наиболее разупорядоченной и рыхлой структурой обладает самый молодой из исследованных опалов — опал сталактитов. С увеличением возраста опала его структура становится более упорядоченной. Опал, имеющий уже 30-летний возраст (натропал), обнаруживает признаки структуры, переходной между α -тридимитом и люссатитом. Наиболее древний из исследованных, огненный опал, имеет стабильную структуру люссатита. Количество воды как-то связано со структурой каркаса и возрастом опала. Большая часть воды ($\sim 70\%$) является слабо связанной и легко удаляется и поглощается в пределах температур до $200-280^\circ\text{C}$. Более сильно связанная вода ($\sim 30\%$) имеет гидроксильный характер, и ее удаление связано с нагреванием опала до 1000°C . Окраска опалов может вызываться вхождением в поры некоторых окислов в виде механической, относительно легко удаляемой примеси, которой лишены благородные опалы.

ЛИТЕРАТУРА

- Герасимовский В. И. Опал, содержащий щелочи.— В сб.: «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». Изд-во АН СССР, 1946.
- Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М., Физматгиз, 1961.
- Дорфман М. Д., Горощенко Я. Г., Сикорская Э. К., Дорфман А. М. О взаимодействии нефелина с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа.— Геохимия, 1967, № 7.
- Забелин В. А. О кристаллической структуре кремнезема опалов и люссатита.— Докл. АН СССР, 1961, 139, № 1.
- Минералы. 1965, т. II, вып. 2.
- Соклаков А. И., Нечаева В. В. Обратимые структурные превращения в стеклообразном SiO_2 при повышенных температурах.— Физика твердого тела, 1967, вып. 9.
- Baier E. Diffraction lattices in precious opal.— Experimentia, 1966, 22, № 129.
- Darragh P. J., Gaskin A. J., Terrell B. C., Sanders J. V. Origin of opal.— Nature, 1966, 809, № 13.
- Keller W. D., Pickett E. E. Absorption of infrared radiation by powdered silica minerals.— Amer. Min., 1949, 34, № 11—12.
- Kruh R. F. Diffraction studies of the structure of liquids.— Chem. rev., 1962, 62.
- Lippincott E. R., Weir C. E., van Valkenburg A. Infrared studies of dense forms of ice.— J. Chem. Phys., 1960, 32.
- Mitchell R. K. Colour in opal.— J. Gemmology, 1966, 10, № 2.
- Jones J. B., Sanders I. V., Segnit E. R. Structure of opal.— Nature, 1964, 204.
- Sanders I. V. Colour of precious opal.— Nature, 1964, 204.
- Segnit E. R., Stevens T. J., Jones J. B. The role of water in opal.— J. Geol. Soc. Australia, 1965, 12.