

37. ORSZÁGOS TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI KONFERENCIA

OPÁL VÍZFORMÁINAK KÍSÉRLETI TERMOANALITIKAI VIZSGÁLATA

KÉSZÍTETTE: Horváth Luca Sára

TÉMAVEZETŐ: Dr. Németh Tibor



PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR
FÖLDRAJZI ÉS FÖLDTUDOMÁNYI INTÉZET

2025. PÉCS

Tartalom

Tartalom.....	2
Bevezetés.....	3
Az opál ásványtana és víztartalma.....	4
Vizsgálati módszerek.....	5
Eredmények.....	9
Termoanalitikai eredmények.....	9
Röntgen pordiffrakciós felvételek.....	11
Perui rózsaszín opál paligorszkit ásvánnyal.....	
Erdőbényei viaszopál és monoki vízopál szerkezeti változása.....	
Kőkapui zöldopál.....	
Raman spektroszkópia eredményei.....	15
Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek.....	17
Fluoreszcens spektroszkópia hialittal.....	19
Konklúzió, további kutatásiterv.....	20
Köszönetnyilvánítás.....	21
Forrásjegyzék.....	22

BEVEZETÉS

Az opál hidrotermális és üledékes–diagenetikus környezetben kialakuló kovasavgélből megszilárdult amorf vagy rövid távon rendezett szilícium-dioxid. Több látványos egyedi tulajdonsága van (fényjelenségek, színjáték), melynek köszönhetően az ókor óta népszerű és nagyra becsült drágakő. Dolgozatomban azonban az opál egy másik sajátosságával, a víztartalmával foglalkozom. Minden opál jelentős mennyiségben tartalmaz vizet, mely többféle formában fordul elő benne. Alapvetően két nagy csoportra osztható az opálok vize: molekuláris H_2O és (OH) (szilanol). A víztartalom befolyásolja az opál fizikai tulajdonságait, szerepe van a képződésben, segít az opál genetikájának meghatározásában. Újabban pedig olyan területek teszik fontossá az opál vízformáinak minél alaposabb megismerését, mint a klímaváltozás, felmelegedés, vagy a szintetikus szilika, és a szilika-kompozit anyagok legkülönbébb technológiai alkalmazása. Úgy gondolom, már csak az opálok sokfélesége miatt is, van okunk vizsgálni a vízformákat az opálban. Dolgozatomban két különböző típusba sorolható opálon végeztem komplex vizsgálatot a víztartalomra fókuszálva. A vízformák feltárása mellett célom volt a mikrohullámú sugárzás alkalmazási lehetőségeinek megismerése a vízformák vizsgálatában, melyre nem találtam előzményt az irodalomban.

AZ OPÁL ÁSVÁNYTANA ÉS VÍZTARTALMA

Magyarország méltán híres ásványkincs vagyonáról, mind mennyiségi mind minőségi értelemben. Ahogy azt Babinszky (2021) fogalmazza „1800-as évek végéig opál nagyhatalomnak számítottunk” az értékes drágakő kitermelésében. Hazánkban a Tokaji-hegységben a legelterjedtebb. Híres nemesopálbánya a mai Szlovákia területén található Szaláncai-hegység területén található. A 19. századi ausztrál és mexikói lelőhelyek felfedezéséig az egyetlen és legnagyobb nemesopálbánya Vörösvágáson volt. Már 1409-ből találtak feljegyzéseket az opálbányászattal kapcsolatban (Babinszky, 2021). Így az egyik legkorábbi tudományos munka hazai munka is a Vörösvágáshoz kötődik (Gesell, 1876).

Az opál víztartalmának jelentőségét már a 19.században elkezdtek megfigyelni és leírni, elsősorban a fizikai változások alapján. A víztartalom befolyásolja az ásvány fényességét szilárdságát. A 20. század elején a technika fejlődésével már megkülönböztettek opál típusokat és hogy ezek víztartalma hőmérséklet hatására különböző mértékben változik. Már nem csak a külső tulajdonságok változását figyelték, hanem a kémia összetétel változását is leírták. A század második felében elkezdtek a víztartalom változásából, megérteni és visszavezetni a keletkezési körülményekre és arra ható tényezőkre. Elkezdődtek a termogravimetriai és spektroszkópos mérések, amikkel a vízformákat is el tudták különíteni. A mai kutatások már arra keresik a választ, hogy lehet-e az opál egy jelzője az éghajlatváltozásnak. Az éghajlat melegedésével csökkenhet-e a már kialakult opál víztartalma, illetve a keletkező opál már eleve kevesebb vizet tartalmaz-e. A röntgen-pordiffrakció (XRD) rutinszerű elterjedése lehetővé tette az opálok kristályossági, szerkezeti szempontú osztályozását. Ma is széles körben elterjedt Jones és Segnit (1971) XRD alapú osztályozása és nevezéktana.

Az opálban alapvetően kétféle vízformát szoktak elkülöníteni: 1. molekuláris H_2O , mely gyengén, fizikailag kötött, adszorbeált és az opál különböző méretű pórusaiban, kapillárisaiban helyezkedik el; valamint a 2. a kémiaiilag kötött (OH), mely a Si-O csoporthoz kapcsolódik H-kötéssel, így szilanol csoportként hivatkozunk rá (Langer és Flörke, 1974).

VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

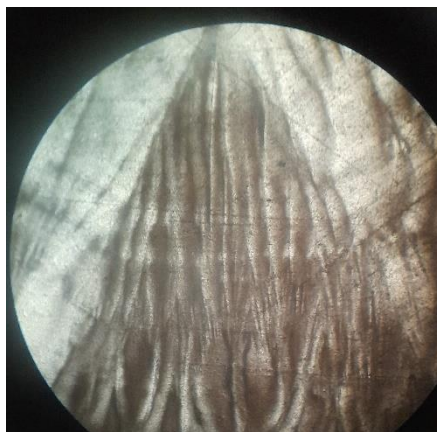
MINTÁK BEMUTATÁSA

Témám az opál sajátos ásványtani tulajdonságainak okára keresi a válaszokat. Mindegyik mintát achát mozsárban porítottam, amiből kiderült, hogy fizikai tulajdonságaik mennyire különbözőek. Eltérő tömegűek, keménységűek, hogyan változik a porított minta színe, az amúgy igen változatos színű nyers opálokéhoz képest. Ebben a dolgozatban én is Jones és Segnit (1971) szerint csoportosítom és jellemzem szerkezetileg és ásványtanilag az általam vizsgált opálokat. Amorf tulajdonságuk ugyan nehezítette a kutatás során elvégzett méréseket,

NÉV	JELKULCS	TÍPUS
Erdőbénye viaszopál	ebo (ebo_gm; ebo_k)	Opál-CT
Aranyos-völgyi opál	avo (avo_k; avo_l; avo_v)	Opál-CT
Monoki vízopál	mvo	Opál-A
Megyaszői faopál	mfo (mfo_v; mfo_s)	Opál-CT (mfo_v-CT+kvarc)
Kőkapui zöldopál	kzo	Opál-C
Koszovói tejopál	kto	Opál-CT
Perui rózsaszínopál (Andok opál)	pro	Opál-CT+paligorszkit
Brazil opál	bo (bo_t; bo_mb; bo_f)	Opál-CT+kvarc

1. táblázat Felhasznált minták típusai, mintákhoz használt jelkulcs

de így is jelentős különbségek vehetőek észre, opál és opál között. Első lépésként besoroltam a mintáimat a megfelelő szerkezeti osztályba. Az osztályok opál-C, opál-CT és opál-A. Ezeket a mikroszerkezeteket az SiO_2 polimorfjai alkotják. A legrendezettebb a cristobalit doméneket tartalmazó opál-C, utána az opál-CT, amelyet a cristobaliton kívül tridimit épít fel. Az opál-A, ide tartozik a nemesopál és az általam vizsgált hialit. Ebben az osztályban a kovasavgél



1. ábra Monoki vízopál fénymikroszkópos képe keresztezett nyelőkkel

nanoméretű rétegekben szilárdult meg, ami befolyásolja a fénytörést ezért látjuk a jellegzetes opálfényűnek.

Legfontosabb tulajdonság az amorf szerkezet csökkentette mind az XRD, SEM. RAMAN hatékonyságát.

Kutatásom során megfelelő előkészítés, porítás, ultrahangos tisztítás, vékonycsiszolatkészítés után eltérő vizsgálati módszereket alkalmaztam. A kutatáshoz felhasznált eszközöket a pécsi Szentágothai János Kutatóközpont Környezeti Analitikai és Geoanalitikai kutatócsoport biztosította. Az ebo_gm minta során a porítást a RETSCH PM400 MA típusú bolygómozgású golyósmalmát használtam. Amit 350rpm sebességen 5 percre állítottam.



2. ábra RETSCH PM400 golyósmalom

Röntgendiffrakciós vizsgálati módszer (XRD)

RIGAKU Miniflex600 XRD eszköze. Ezzel az analitikai eszközzel a kristályszerkezetet és az ásványt felépítő doméneket ismerhetjük meg. A mérések során ugyan azt a beállítást használtam. A röntgen pordiffraktor 3° és 70° között, percenként egy fokos dőlésváltoztatással mozgatta a mintatartót ezzel módosítva a beesési szöget. A mérések során két eltérő típusú mintatartóval dolgoztam. Ennek oka a vizsgálathoz szükséges anyag mennyiségének eltérése. XRD során felhasznált minta mennyisége körülbelül 250 mg, addig a STA-val végzett méréshez csupán 150-200 mg porminta kell. Így a termoanalitikai előtti és utáni minta mennyisége eltérő. ezért a már 1000°C -ra hevített mintát, lehűlés után etanolos szuszpenzióként szilikonos mintatartóra helyeztem. Ennek célja a lehetséges szerkezeti változás feltárása,



3. ábra Aranyos-völgyi opál preparátuma xrd mérésre

ásványátalakulások, illetve, hogy a vízveszteséggel módosul-e az amúgy amorf ásvány mikroszerkezete.

Termoanalitikai módszerek

Elsőként a NETZSCH STA 449 F5 Jupiter® műszerét használtam az alapbeállítással, amely során kb. 150-200mg közötti tömegű mintákat 1000°C-ig hevítettem 10 °C/perces ütemben. Ez a 03_mód. Miután minden pormintán elvégeztem a szükséges méréseket, létrehoztunk egy új beállítást. Ez a 04_mód, ami 40 °C/perces, négyszeres ütemben hevítette szintén 1000°C-ig a mintákat. A két eltérő módon lemerített mintákat összehasonlítottam adott hőmérsékleten kilépett vízmennyisége szerint. Az összehasonlításhoz a TG-DTG görbéket vettem figyelembe, azaz a mért termogravimetriai értékeket, illetve annak derivált értékeit.

Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

A használt elektronmikroszkóp típusa JEOL JSM-IT500HR. A vizsgálat célja, hogy minél nagyobb nagyítású felületi képet készítsünk. Ehhez két mintát választottam ki (mvo, ebo), amiken további kísérleteket végeztem. A felvételek készítése során az opál tulajdonságai nem kedveztek, gyors felületitöltés mutatkozott, ezért a képek készítésekor a gyorsítófeszültséget ebo mintánál 10kV, míg mvo mintánál 5kV-ra állítottuk, a vákuum értéke a mintatartó térben 30 Pa volt. Az így készített felvételek után ugyanezen mintákat beraktam egy Nabertherm b150 típusú kemencébe, ahol porítás nélkül 10°C/perces ütemezéssel 450°C-ra hevítettük a mintát, majd lehűlés után, újra készítettünk elektronmikroszkópos felvételeket, melyeken száradási repedések nyomait kerestük. Továbbá SEM használatával felületi elemi összetételvizsgálatot végeztünk, különös tekintettel a Si-O arányra.

RAMAN spektroszkópos vizsgálat

ThermoFisher Scientific DXR Raman Microscope típusú eszközt használtuk, ami a Pécsi Tudományegyetem Általános Orvostudományi Karának Biofizikai Intézetében található. A direkt röntgensugár (DXR) filter 532 nm-es hullámhosszra lett állítva. A felvételek skálája 100-3550-ig lett vizsgálva két részletben. a felvételek ideje 15, 30, 60 és 100 másodpercre lett állítva. A kutatás célja a SEM alatt is vizsgált (mvo, ebo) minták 450°C-ra hevítés előtti és utáni víztartalmának vizsgálata, változása.

Parameter	Value
Laser wavelength	532 nm
Laser	On
Laser power (max 10 mW)	10.0
Aperture	50 µm slit
Grating	900 lines/mm
Estimated resolution	5.4 - 8.3 cm ⁻¹
Estimated spot size	1.1 µm
Allowed range	3556 to 16 cm ⁻¹
Min range limit (cm ⁻¹)	2500
Max range limit (cm ⁻¹)	3550
Accessory	Microscope
Objective	LMPlanFI 50x/0.50 E

4. ábra Használt paraméterek

Kiemelt intenzitások, 300 és 400-as csúcsok magát a három- és négytagú Si-O gyűrűket jelölik, 800 (cm^{-1}) ez a csúcs a Si-OH, úgynevezett kötött vizet jelöli, illetve kiemelt fontosságú a 3200-3400-as csúcsok ahol a kötött CH_4 és H_2O , azaz molekuláris víz jelenik meg.

Fluoreszcens spektroszkópia

A fluorescence spectrofluorometer HORIBA Jobin-Yvon, NanoLog FL3- 2iHR típusú műszer szintén az SZKK műszerparkja biztosította. A mérések során a gerjesztési hullámhossz 320nm volt és az ezáltal kapott emissziós színeképet hasonlítottuk össze.

Nabertherm b150 típusú kemencébe és mikrohullámos sütő

A kutatás során elkezdtem egy kísérlet sorozatot. Vajon alacsonyabb hőmérséklettel, vagy egy adott hosszantartó és magas hőn tartással milyen fizikai, kémiai változást lehet elérni. Ehhez mikrohullámos sütőn legmagasabb fokozaton (700W), 10 és 20 percen keresztül melegítettem a mintákat. A teszt során első sorban pormintát használtam. Próbaként különböző szemcseméreteket is elkülönítettem vizsgálva, hogy akár ez a tényező is hatással van-e a vízvesztésre. Előtte utána tömeget mértem. A kemence használata előtte létrehoztunk egy három szakaszos programot. Első szakaszban 45 perc alatt 450°C -ra hevítettük a mintát, majd ezt a hőmérsékletet tartottuk egy órán keresztül. Az utolsó szakaszban a mintát egyenletesen hűtötte le.

EREDMÉNYEK

Termoanalízis és kísérletsorozat ebo_gm és mvo mintákkal

A táblázat szerint a kísérletről nem lehet konzekvens következtetést mondani. a tömeg változás lehet csak mintaveszteség, vagy az eltérő kiindulási tömegek miatt változik a százalékos arány. Azonban mindegyik mintán elvégeztem a termoanalitikai vizsgálatot ugyan azzal a beállítással, minimálisan eltérő környezeti feltételek mellett és az eredményeken látható változás látszik. Ahogy azt reméltem a kísérlet során a hármaskokozaton 20 percig melegített minta tartalmazza a legkevesebb vizet mindkét opál esetében.

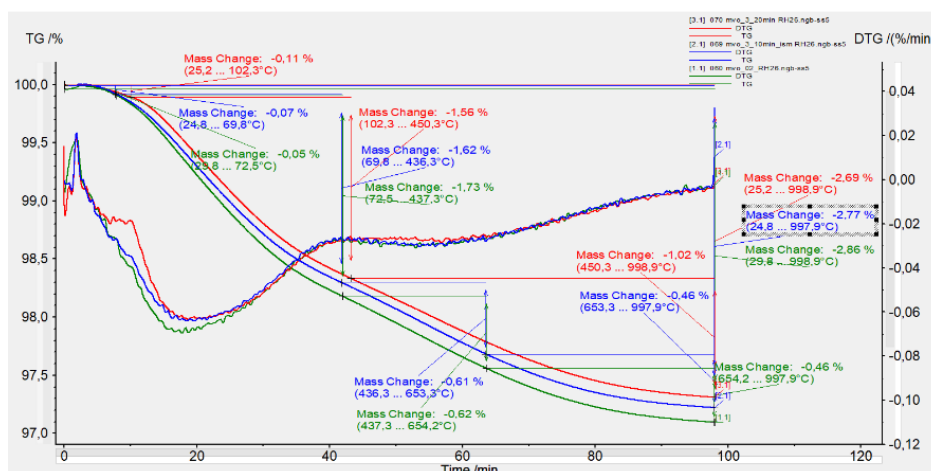
Erdőbénye viaszopálon (ebo)végzett kísérlet mikrohullámos sütővel 28RH 25,3°C						
szemcseméret	kezdő tömeg (mg)	fokozat	idő (perc)	tömeg (mg)	tömegváltozás (mg)	%
1-1,2cm	1680,6	3	5	1675,2	5,4	0,32
5-7 mm	1236,8	3	5	1231	5,8	0,47
2-4 mm	633,9	3	5	630,5	3,4	0,54
0,5-2 mm	232,5	3	5	232,1	0,4	0,17

2. táblázat Különböző szemcseméreten, azonos körülményeken végzett kísérlet

xrd porminta	kezdő tömeg (mg)	fokozat	idő (perc)	tömeg (mg)	tömegváltozás (mg)	%	RH
ebo_gm	197,6	2	3	197,2	0,4	0,20	28%
ebo_gm	220,1	3	10	218,2	1,9	0,86	31%
ebo_gm (ism)	237,4	3	10	236,9	0,5	0,21	26%
ebo_gm	228,6	3	20	227,1	1,5	0,66	26%
mvo	203	3	10	200,7	2,3	1,13	30%
mvo (ism)	205,8	3	10	205,2	0,6	0,29	26%
mvo	222,3	3	20	221,2	1,1	0,49	26%

3. táblázat Kísérletek pormintákkal a termoanalízis elvégzése előtt

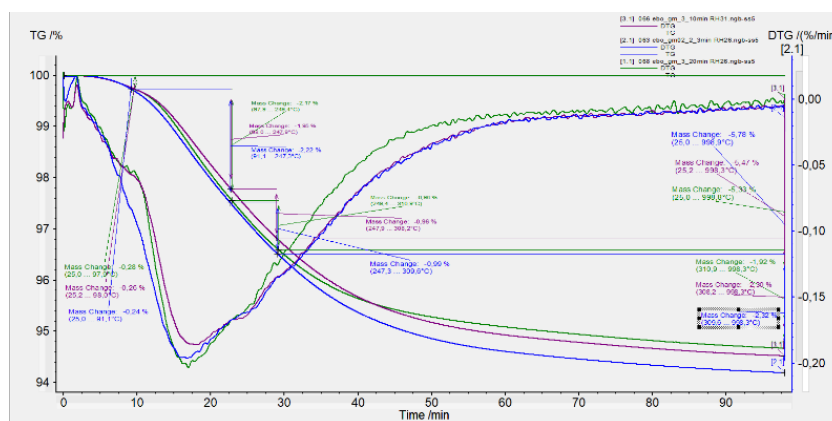
STA műszerrel a már említett 03_módot használva vizsgáltam a mintákat és készítettem az ábrákat. Először a monoki vízópál termonanalitikai méréseinek összehasonlításával kezdtem. A kezeletlen minta össztömegvesztése 2,86% volt. Ez a víztartalom megegyezik a hialitról



5. ábra Tömegvesztesség DTG görbe szerint a monoki vízópál esetében

publikált adatokkal. Ez azt jelenti, hogy az alig 3 tömegszázalék oszlik meg molekuláris vízre (H_2O), illetve szilanolra ($Si-OH$), az ilyen kevés víztartalmú opált, száraz opálnak is nevezik. A 100 fok alatti kiugrásokat sajnos nem érdemes figyelembe venni az előmelegített mintáknál mivel azokat még melegen raktam be, ezzel a 03_mód kezdeti hőmérsékletétől ($25^\circ C$) eltért.

Az erdőbényei minta esetében a változás szintén hasonló. A 20 perces kísérleti minta tartalmazza a legkevesebb vizet. A görbék lefutása majdnem teljesen megegyezik.



5. ábra Tömegvesztés DTG görbe szerint az erdőbényei viaszopál esetében

A kapott eredmények hasonlóak a Földvári Mária által bemutatott termoanalitikai görbékkel, melyek az opálra vonatkoznak. A könyvben pont egy erdőbényei mintát vizsgált, melynek DTG görbéje majdnem megegyezik a kapott eredményemmel, azonban a 03_móddal szemben ennek

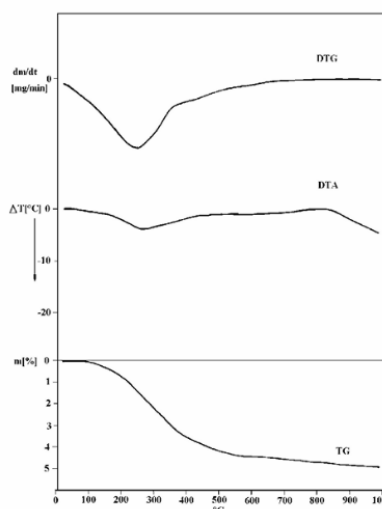
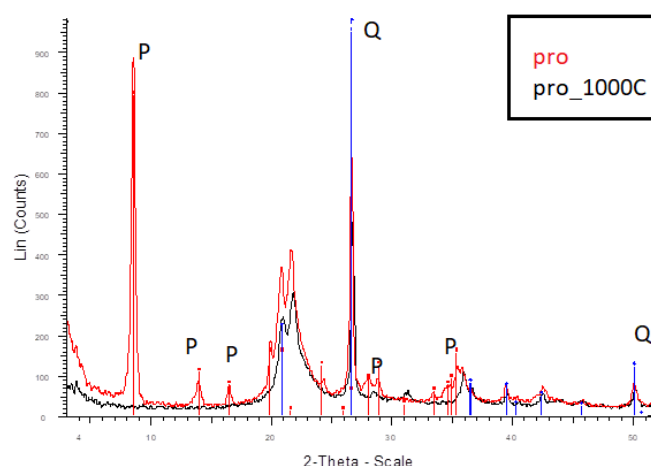


Figure 3.1.2. Thermoanalytical curves of opal

felfűtési rátája $17^\circ C/perc$. A hasonlóság nem csak itt látható. Az 4_mód átállítása után méréseket végeztem ugyanezekkel a mintákkal. A görbék lefutása minimálisan változott a $40^\circ C/perc$ es felfűtés esetén is. Miután az x-tengelyt átállítottam a hőmérséklet szerint, az eddigi módszert követve a DTG görbét vizsgáltam. Azonos mintánként kapott eredmények nem változtak. Azonos hőmérsékleten a m%-os veszteség közel azonos a 3_mód és 4_móddal kapott eredményekkel.

XRD eredmények

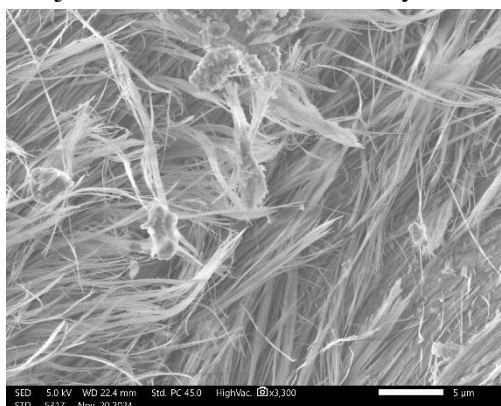
A porítás és preparáció elkészítése után, az első körben mért diffrakciós eredmények ugyan a víztartalomra nem adnak választ viszont segítettek egyértelműen osztályokba kategorizálni a mintáimat. Miután az STA használatával 1000°C-ra (03_mód) lettek hevítve, a műszer egyértelműen mindegyik mintánál tömegvesztést mért. Mivel az XRD nem mutatott ki szervesanyag tartalmat, ez a tömegváltozás nem annak elégségből származik, hanem biztosan mondhatjuk, hogy valamilyen vízforma kilépéséből származik. A már hőkezelt minták diffrakciós felvételén mindegyik opálnál változást láthatunk. Ez a mikroszerkezetek változásával követhető le. De, hogy ez a változás egy rendezettebb, vagy egy még amorfabb formát hoz létre, az, az opál típusától függ. Illetve meg figyelhetjük még mellékásványok teljes eltűnését, illetve új csúcsok megjelenését. Eredményeimben három mintát szeretnék komplexen bemutatni, amelyek leginkább segítenek megérteni az opál víztartalmának változását hő hatására.



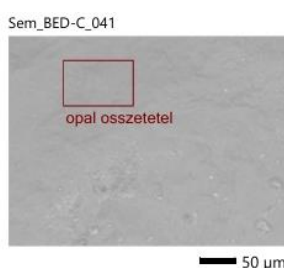
6. ábra Perui opál paligorszkita ásvánnyal

A perui rózsaszín opál porítása során megfigyeltem, hogy a minta fizikai megjelenése eltér a többi általam vizsgált opáltól. Látható átmenet volt egy sötétebb rózsaszín és egy világosabb, majdnem fehér rész között. A színváltozáson kívül változott a szövet és az ásvány keménysége is. A világos részen jól látható szálak szövet jellemző, ami a törés felületen is megfigyelhető volt. Ennek a résznek a keménysége körülbelül 2-2,5 a Mohs-skálán, addig a sötétebb rész keménysége nagyobb volt az eddigiekhez képest. Ez valóban arra utal, hogy nem tiszta opálról van szó mivel annak átlag keménysége 5,5-6,5. Miután elvégeztem az első XRD felvételt, a cristobaliton és tridimiten kívül megjelentek új csúcsok. Az egyik a paligorszkita $[(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ volt. Ez egy nagyon magas víztartalmú rétegszilikát, szálak agyagásvány. Míg a keménységet az egyértelmű kvarc tartalom magyarázza. Bár a csúcsok jól illeszkednek elvégeztünk elektron mikroszkóp használatával egy elemi összetétel vizsgálatot, illetve felvételt készítettünk 1000-es, 3300-as, 5000-es és 20000-es nagyítással. Mindegyiken egyértelműen látszik a szálak szövet, emellett a felületi elemvizsgálatom szilícium és oxigén mellett megjelenik a magnézium és alumínium, helyettesítő ionként pedig vas és nátrium is, így

megkaptuk paligorszkít ásványt felépítő elemeket. Az összetétel változott a sötétebb részen, de magnézium és alumínium itt is jelen van, csak kisebb arányban.

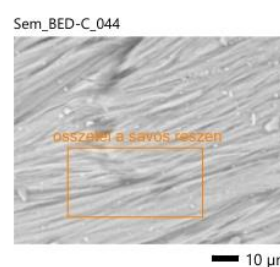


7. ábra paligorszkít szövete



Element	Line	Mass%	Atom%
O	K	60.07±0.07	72.32±0.08
Mg	K	2.33±0.02	1.85±0.01
Al	K	1.37±0.01	0.98±0.01
Si	K	36.23±0.06	24.85±0.04
Total		100.00	100.00
opal összetétel		Fitting ratio 0.0788	

8. ábra Elemi összetétel a sötét részen



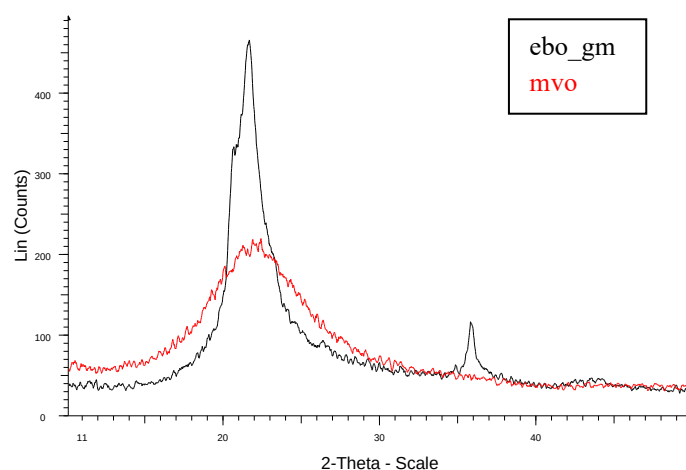
Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	16.84±0.06	24.39±0.09
O	K	51.91±0.12	56.42±0.13
Mg	K	6.09±0.04	4.35±0.03
Al	K	2.44±0.03	1.57±0.02
Si	K	20.00±0.07	12.39±0.04
Ca	K	0.34±0.02	0.15±0.01
Fe	K	2.39±0.05	0.74±0.01
Total		100.00	100.00
összetétel a sötét részen		Fitting ratio 0.0833	

9. ábra Elemi összetétel a világos részen

Összehasonlításakor megvizsgáltam a nyers opálból porítás után készített diffrakciós felvételt és az ezer fokra hevített minta felvételét (5.ábra). Ahogy az ábrán is megfigyelhető a paligorszkít teljesen eltűnt a mintából viszont kialakult egy új csúcs, ami nagy valószínűséggel egy másik csökkent víztartalmú, vagy vizet egyáltalán nem tartalmazó magnézium-alumínium-szilikátásvány lett. Ez azt jelenti, hogy ezer fok alatt szabadult fel az összes benne található vízforma, ellenben az opálhoz tartozó csúcsokon nem látunk változást. Korábbi tanulmányokból kiderült, a paligorszkitra jellemzően 3 vízforma különíthető el. Ezek a rétegek és a szálak között kialakult csatorna kitöltő víz az angol szakirodalomban „zeolitic water” és a felszínen abszorbált víz. Ezek már 75°C alatt távoznak a rendszerből. 75-370°C között távoznak azok a vízmolekulák, amik az alumínium és magnéziummal koordinációs kötéssel akvakomplexeket alkotnak, ezekre „coordination water”-ként hivatkoznak. Utoljára a strukturális víz távozik véglegesen. Ez a víz a kristályszerkezethez kapcsolódik, általában alumínium és a szilícium atomhoz kapcsolódik hidrogénkötéssel. Ez a kötés körülbelül 130°C fokon kezd megszakadni. A szerkezet összeomlása után visszafordíthatatlan a változás és új ásvány alakul ki. (Grillet et al., 1988; Cases et al., 1991)

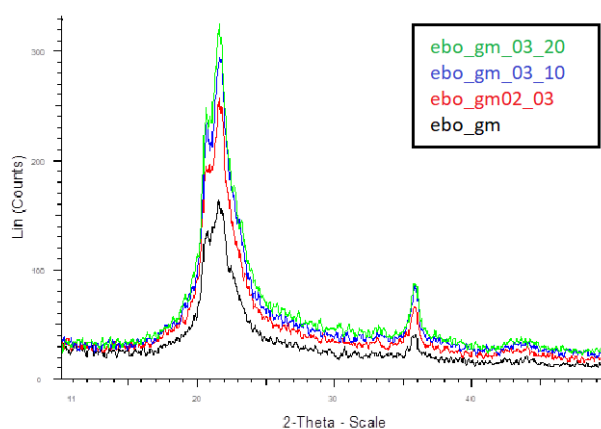
A két másik mintával, porítás után, szintén XRD felvételek készítésével kezdtem. Ezek az erdőbényei viaszopál (ebo_gm) és a monoki vízopál (mvo). Ahogy a látszik is a két opál

szerkezete eltérő. A feketével látható *ebo_gm* opál-CT, míg az *mvo* opál-A osztályba tartozik.



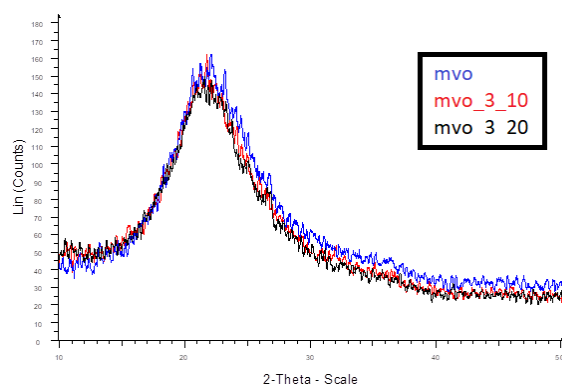
10. ábra XRD felvétel STA használata előtt

Az előző módszert követve ezeket a mintákat is 1000°C-ra hevítettem (03_mód). Azonban a mintákon kísérleteket is végeztem mikrohullámos sütővel, hogy a rövid ideig 100°C alatti hőmérséklet mennyire befolyásolja a további vízvesztést és szerkezetet. Ehhez figyelembe vettem a laborterem páratartalmát és néztem a tömegváltozást. A korábban értelmezett dtg görbékből láthattuk a tömegvesztést, vagyis a víztartalomváltozását a kísérlet után. Most ugyan ezeknek a minták STA utáni diffrakciós képét hasonlítottam össze.



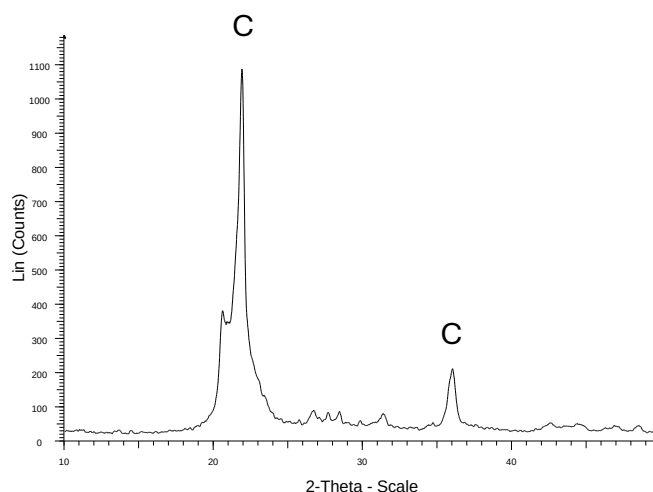
11. ábra Viaszopál diffrakciós felvételei

Az XRD mérések során a mintatartó típusa, a minta mennyisége és az etalonos hígítási arány nagyon kis mennyiségben tért el, nem befolyásolta a kapott mérési eredményt. A felvételeken jól látható változás követhető le. Az opál-CT cristobalit csúcsai egyre magasabbak. Tehát levonható a következtetés, hogy a víztartalom csökkenésével egyre szabályosabb szerkezetet kapunk, vagyis a mikroszerkezetet alkotó SiO₂ polimorf domének egyre nagyobbak. Ezzel szemben a vízopál röntgen diffrakciós képei nem mutatnak ilyen mértékű változást. A víz elvesztésével nem változik a szerkezet.



12. ábra Vízopál diffrakciós képei

Az eddig használt két módszerrel választ kaptunk két korábbi kérdésre. A hő hatására valóban történik vízvesztés, amiket dtg görbe alapján szakaszokra bonthatunk. Ez befolyásolja az anyag szerkezetét, ami XRD felvételen is látható. Azonban a vízformák pontos eloszlására még nem kaptunk választ, csak az eddig olvasott publikációk segítenek az adott hőmérsékleten történő vízkilépés bekegategorizálásában. Ami az általam talált cikkekben mérési módszerként, mintánként eltérő, ezért egy újabb eszközzel is végeztünk méréseket a vízformák



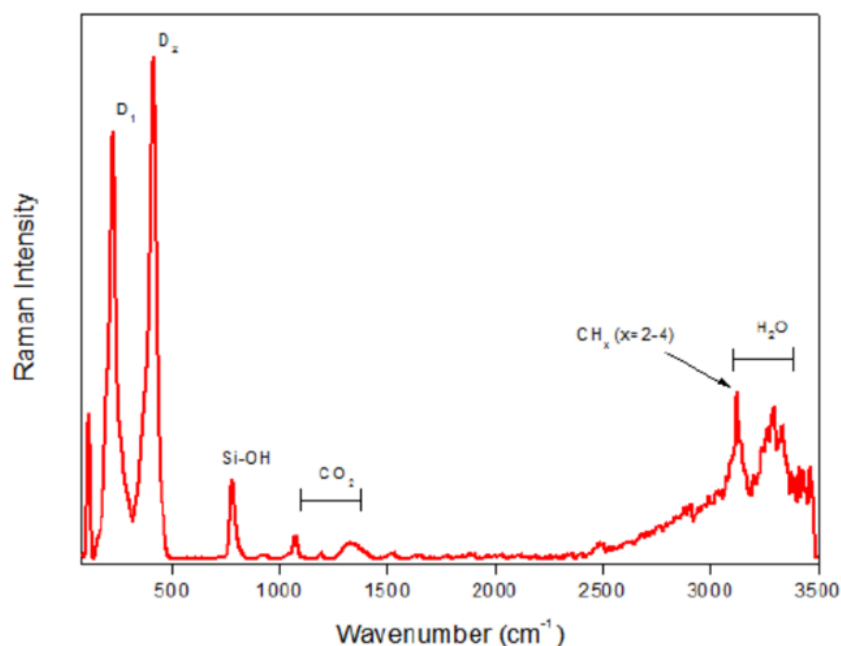
13. ábra Kőkapui zöldopál xrd felvétele

megismerésére.

Az egyetlen opál-C a kőkapui zöldopál volt. Ennél a mintánál voltak a cristobalit csúcsok a legintenzívebbek. A porítás után kvarctartalomra számítottam a keménység miatt, azonban a vizsgálati eredményi ezt megcáfolta. A cristobalit a kvarchoz hasonlóan, lehet α - és β -cristobalit. Ezt a kristályszerkezet határozza meg, amiből következtethetünk a keletkezési környezetre 1450°C alatt α , felette β -cristobalitról beszélünk, a két szerkezet egymásba átalakulhat. Az opálban jellemzően tetragonális α -cristobalit található, melynek keménysége 6,5-7, ez megegyezik a kvarcéval.

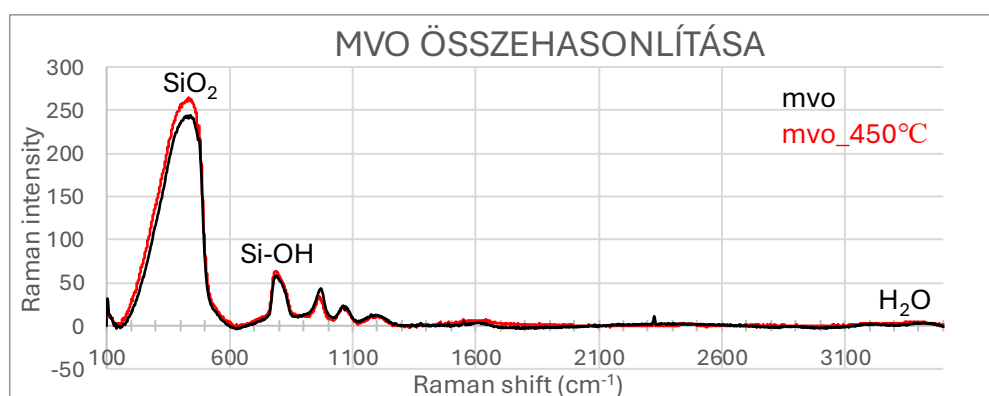
Raman spektroszkópos vizsgálat eredményei

Az eszközzel végzett mérésekhez kavics szemcseméretű nyers opál darabokat vizsgáltunk. És hasonlítottuk össze a két-két mintát. Ezek ugyan csak az eddig vizsgált *ebo* és *mvo* minták. A vizsgálat első felében mindegyikből egy megtisztított, nem hőkezelt darabot használtunk. A vizsgálatkor az következő ábrát vettük a megfigyelés alapjául. (12.ábra)



14. ábra Vízformák megjelenése Raman spektroszkópos felvételen

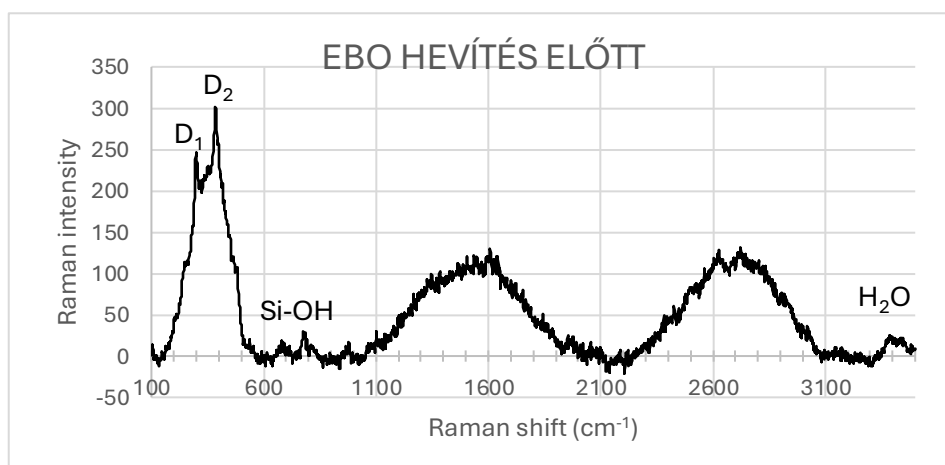
A vizsgálat során két kiemelt jelentőségű csúcsot hasonlítottam össze hevítés előtti és utána mért intenzitással. Az ebből kapott adatokból derül ki 450°C alatt, hogyan változik a szilanol és molekuláris víz aránya a két féle opálban. Ezek a 800 cm⁻¹-nél mért intenzitás, ami a mintában lévő Si-atomokhoz kapcsolódó OH mennyiségét mutatja, illetve a 3400 cm⁻¹- nál látható csúcs, ami a kötött molekuláris víz mennyiségét mutatja.



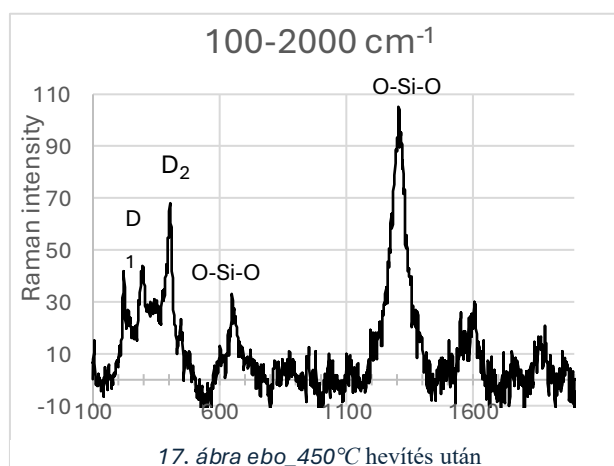
15. ábra mvo minták Raman spektroszkópos felvételének összehasonlítása

A röntgen pordiffrakciós eredményhez hasonlóan, a két felvétel között nagyon minimális eltérés látható. Bár itt a hevítés mértéke csak fele volt a termoanalitikai vizsgálathoz képest, elmondhatjuk, hogy a 3400-nál lévő csúcs, ami a molekuláris vizet jelöli eltűnt. A forrásból használt ábrához képest, ennél a mintánál nem tudunk D_1 és D_2 csúcsot elkülöníteni. Ez utal arra, hogy ez a minta opál-A osztályba tartozik. Ez a csúcs 400-nál jelenik meg, ami a diffrakciós felvétellel ellentétben, a víz elvesztésével intenzívebb lett. Azt meg kell jegyezni, hogy ezek az intenzitás értékek az opál fizikai tulajdonságai miatt minimálisak. Továbbá leolvasható, hogy 450°C alatt a vízipál nem veszít a benne található szilanol mennyiségéből, viszont az amúgy is csekély mennyiségű H_2O teljesen eltűnik belőle.

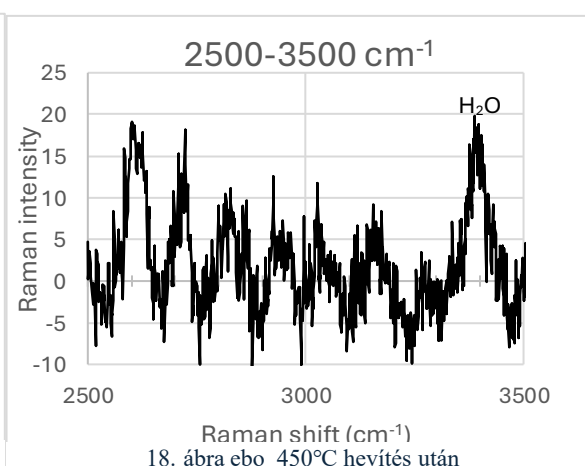
A vízipálhoz képest az erdőbényei mintánál már a kiindulási képen is megfigyelhetjük, hogy eltérő a vízformák mennyisége és aránya. Elkülöníthetünk D_1 és D_2 csúcsot, tehát ebben az esetben valóban opál-CT a vizsgált minta. A mintában, a szilanol (Si-OH) és a molekuláris víztartalom aránya eltérő. A benne lévő molekuláris víz (H_2O) mennyisége nagyobb. A hevítés után elkülönül egy csúcs 1300 cm^{-1} -en, ami a kezelt mintán egy görbe része volt. Továbbá megváltozott a tengelyek beosztása. Míg a hialit esetében nem változott az intenzitás addig a viaszopálról érzékelt jel intenzitása több, mint felére csökkent. Így a 3400-nál látszó molekuláris vizet jelölő csúcs körülbelül fele a hevítés előtti állapotnak.



16. ábra ebo hevítés előtti Raman spektroszkópos felvétele



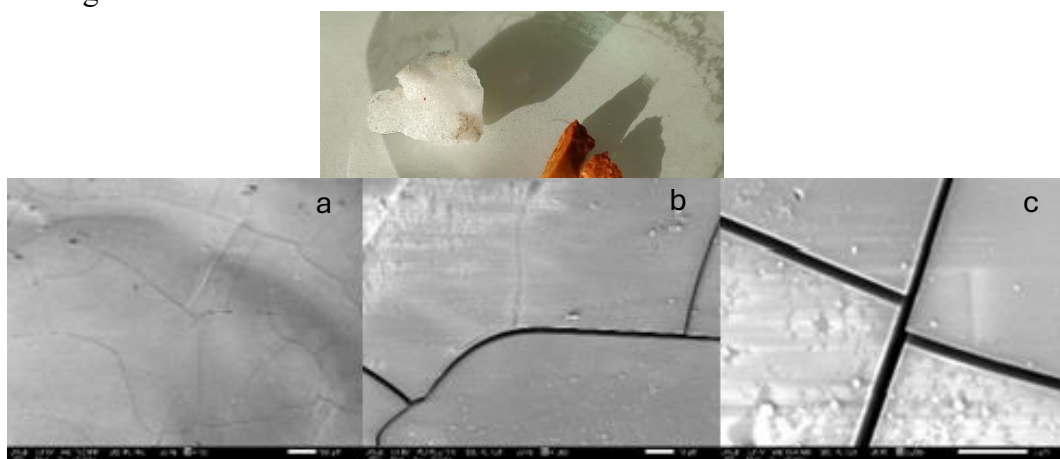
17. ábra ebo_450°C hevítés után



18. ábra ebo_450°C hevítés után

Felületi morfológia vizsgálat elektronmikroszkóppal

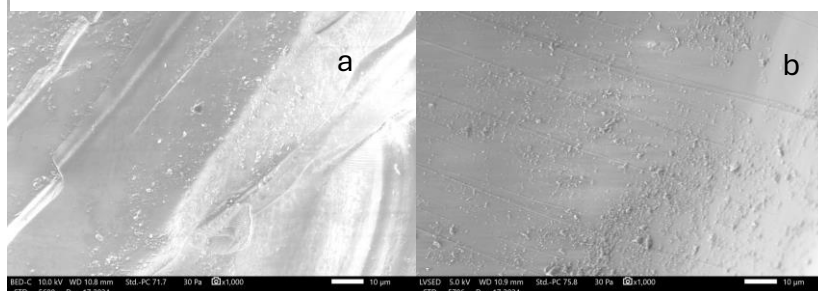
Akár a Raman spektroszkópiánál, most is a 450°C-ra felhevített minták előtti-utáni állapotát vizsgáltuk. SEM használatakor próbáltuk ugyan azokat a vizsgált pontokat felvenni a mikroszkóppal. Már a kemence használata után látható volt, hogy a két minta eltérő változásokon ment át. A monoki vízopál átlátszóból fehérré változott melynek oka a szemmel is látható mikrorepedések voltak. Hevítés után a minta tömege csökkent. Az erdőbényei minta esetében a tömegváltozást nem tudtam lemérni, mert a minta szétrobban a kemencében. Azonban itt kétféle felszínt is tudtunk vizsgálni. Egy már korábbi törési síkot, ami fényes maradt és egy láthatóan porózus robbantott felszínt. A minta színe itt is változott világos barnáról téglavörösre.



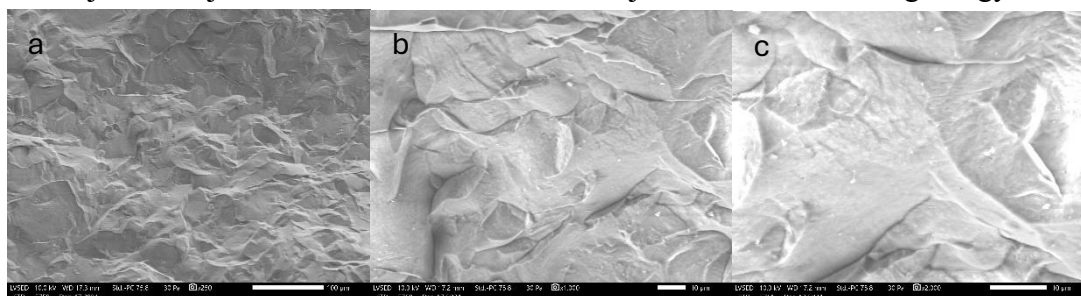
7. ábra Monoki vízopál felülete hevítés után (a) 5kV, 100x-os nagyítás (b) 5kV, 1000x-es nagyítás (c) 5kV, 5000x-es nagyítás

A vizsgálat során ezek a változások megváltoztatták az mindkét opál fizikai tulajdonságait. A felvételek készítése során a kiégetett mintákon nagyobb felbontású képeket tudtunk készíteni. A minták kevésbé töltődtek. A vízopálon még így is az 5kV-os gyorsítófeszültséget tudtunk alkalmazni, addig a viaszopálnál lehetett 10kV-tal is közeli felvételeket készíteni. A következő felvételek a hevítés előtt készültek. A mintán láthatóak a kagylós törések, és az opált felépítő rétegek. A következő felvételeken a 450°C-ra hevített minta felülete látható három különböző nagyításban. Ezek a száradási repedések a hevítés során keletkeztek, azonban a mérés során még folyamatosan hűlő minta repedései folyamatosan tárgultak.

6. ábra Monoki vízopál (a) 10kV, 1000x-es nagyítás (b) 5kV, 1000x-es nagyítás

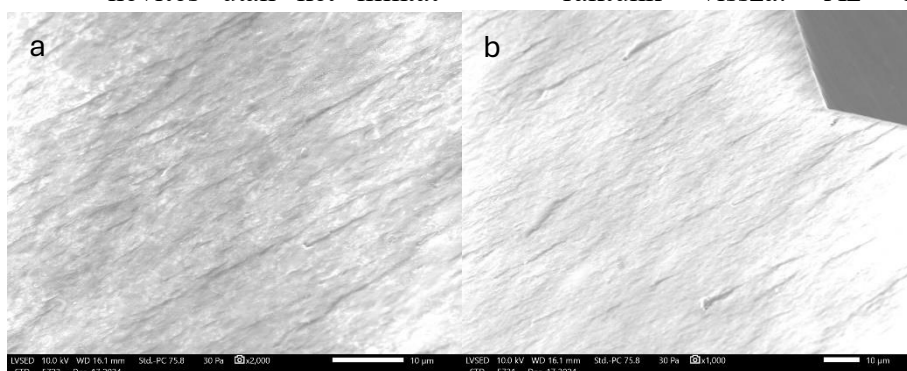


A viaszopál esetében a kezeletlen minta felszíne homogén, rétegek nem különíthetők el, a felülete majdnem teljesen sík. A törési felület éles. Sajnos a minta itt is világos a gyors töltődés



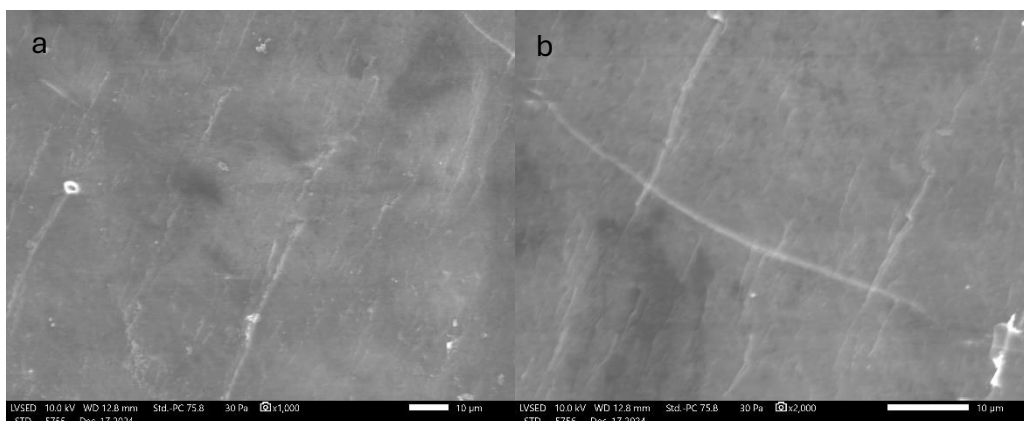
24. ábra Erdőbényei viaszopál hő hatására robbant felszín (a) 10kV, 250x-es nagyítás (b) 10kV, 1000x-es nagyítás (c) 10kV, 2000x-es nagyítás

miatt. A minta további felhasználása miatt nem használtunk aranyport a minta preparálása során. A hevítés után két mintát raktunk vissza. Az egyik épen



22. ábra Erdőbényei viaszopál hevítés előtt (a) 10kV 2000x-es nagyítás (b) 10kV 1000x-es nagyítás

megmaradt rész pont a már vizsgált felület volt és mint már említett robbantott felszínről is készítettünk felvételt és elemösszetételt, hátha van eltérés a két felszín Si-O arányában. A kémiai vizsgálat nem mutatott összetétel változást. A két felszín morfológiája azonban jelentősen eltér egymástól. Az épen maradt égetett felszínen nem történt változás (20. ábra). Míg a robbantott felszínen nem szabályos töréses felszín jött létre. Ez a felület töltött legkevésbé



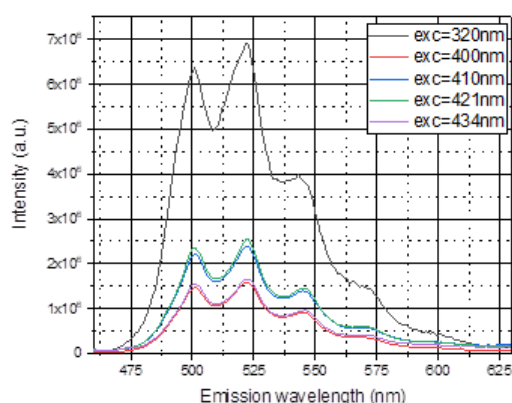
23. ábra Erdőbényei viaszopál hevítés után (a) 10kV, 1000x-es nagyítás (b) 10kV, 2000x-es nagyítás

a mérés során.

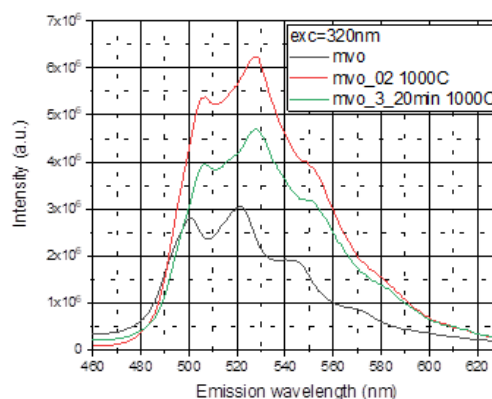
A hevítés hatására történő robbanás magasabb víztartalomra utal.

Luminieszcens spektroszkópia

A kutatásom során mellékvizsgálatokat végeztem a monoki vízopálon. Azaz hialiton, aminek sajátos tulajdonsága, hogy rövid hullámhosszú UV-sugár alatt élénk zöld színe van. Ez a fluoreszcencia nyers opálmintán a leglátványosabb, de a porított formájával is megfigyelhető. Azonban a mikrohullámos kísérlet és termoanalízis után kapott minták csökkent fényjelenséget mutattak. Korábbi kutatások U-tartalommal magyarázták ezt a jelenséget, ami oxigénnel alkotott vegyületeként, uranil (UO_2) ásvány formájában van jelen a vízopálban. Ezt egy mexikói opálon írták le először, ahol az urántartalom jelenléte alátámasztható volt, azonban vannak olyan hialit lelőhelyek, melyek U-tartalmát nem lehet mivel magyarázni, azonban a lumineszcencia okát azóta se cáfolták. Az általam használt monoki opálban ez mennyiség olyan minimális, hogy a SEM elemösszetétel vizsgálat ki se mutatta, ráadásul a jelenséget befolyásolja a víztartalom is. Ezért használtuk a spektrofluorométert 5 különböző mintán. Egy ásványminta és négy különböző pormintát. Egy hevítés előtti (mvo), egy 03_móddal végzett termoanalitika utáni (mvo02_1000) és a két TG mérés előtt mikrohullámmal melegített minta, 10 és 20 perc után (mvo_3_10min_1000 és mvo_3_20min_1000). A porral végzett méréshez mintatartót kellett változtatni ez azonban nem befolyásolta a mérési eredményeket. A vizsgálat után kapott emissziós színeképek valóban U-tartalomra utalnak. Viszont hő és porítás hatására változik a mért emisszió erőssége, ahogy azt már UV lámpa hatására is megfigyeltem.



25. ábra Nyers opál emissziós színeképe



26. ábra Porminták emissziós színeképei

Az összehasonlításkor a 320 nm-es hullámhosszon végzett méréseket tudjuk összehasonlítani. Az első ábráról leolvasható a jellegzetes színekép, ami az U-tartalomra utal, „ujjakknak” is hívják ez a forma a porított mintáknál torzul. Meglepő, hogy a porított, nem hőkezelt minta képe harmada a kézi példányénak, viszont a termoanalíziskor 1000°C -ra hevített minta (mvo_02_1000) színeképének intenzitása közel azonos vele. Ez az intenzitás viszont az előmelegített, aztán termoanalízisen átesett minták esetében csökkent.

KONKLÚZIÓ

Az opál víztartalma tagadhatatlan, viszont a vízformák megismeréséhez elengedhetetlen a komplex vizsgálat. A kutatásom során a legtöbb akadályt az információ hiány okozta, mivel a legtöbb publikáció csupán egyféle módszertant alkalmazott a kutatás során, vagy a kutatáshoz szintetikus opált használtak, melynek eredményei nem összehasonlíthatóak az általam kapott értékekkel. Dolgozatomban bemutatott mintákon kívül rengeteg mérési adatot kell még feldolgoznom a még pontosabb eredmény érdekében. A magyarországi minták termoanalitikai és komplex leírása elég hiányos, ezért nehéz ellenőrizni a kapott adatokat, azonban ez adja a célt is, hogy egy teljesen új eredményt lehessen publikálni, ami jelentős mind a magyar mind a nemzetközi kutatásokban. A két minta (*ebo*, *mvo*) komplex vizsgálatával leszűrhető, hogy 450°C alatt az összes molekuláris víz eltűnik a rendszerből. Ez a vízvesztés már szerkezeti változásokat eredményez, azonban a SEM elemi összetételvizsgálata, kémiai változást nem mutat. Ezzel szemben a már 1000°C-ra hevített minták esetében nem csak szerkezeti változás látszott, hanem néhány mintánál jelentkezett ásványátalakulás, ami a hőhatására történt vízvesztéssel és ioncserékkel magyarázható. Viszont ebben az esetben már nem a molekuláris vízről, hanem a kötött szilanol (OH) elvesztésével magyarázható. A termoanalízis során kapott eredményekből és a Raman spektroszkóp adataiból készített diagram alapján, a szóban lévő vízformák elvesztése párhuzamosan történik, 450°C alatt nem csak a molekuláris víz, de a benne lévő hidroxid egy részét is elveszti.

A további következtetés levonásához ismétlődő méréseket végeznék el STA használatával. Mind a 3-as és 4. móddal, azonos körülményekkel. Megegysző hőmérséklet, páratartalom, tömeg és nem csak a minta megegyszésével, de egy nagyobb tömeg porításából, hogy a minta szemcsemérete, biztosan megegyszessen. Illetve szeretnék kísérletet végezni szintetikus opálon vagy szilikagélen.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Németh Tibornak, a téma felajánlását és bátorítását a saját ötleteim megvalósítására és kivitelezésére. Dr. Kovács Jánosnak, aki lehetőséget adott, a SZKK műszerparkjának mindennapos, önálló használatára, illetve a Szentághotai János Kutatóközpont Környezeti Analitikai és Geoanalitikai Kutatócsoport munkatársainak Miklósy Ákosnak a műszerek használatának betanításáért és Dr. Szabó Péternek a SEM felvételek elkészítésének segítségével. Justin Myovelanak, hogy elvállalta a mintáim Raman spektroszkópos vizsgálatát és megérttette velem a műszer működési elvét még angolul is és Dr. Erostyák Jánosnak, aki időt szakított a mintáimra és ilyen gyorsan elvégezte a lumineszcens vizsgálatot. Aki nélkül pedig nem tudtam volna elvégezni a kutatást, Bodorkós Zsoltnak, szeretném megköszönni a mintafelajánlást.

FORRÁSJEGYZÉK

Babinszki Edit. Magyarország drágaköve, Élet és Tudomány (2021) 50.

<https://map.hugeo.hu/articles/Vorosvagas.pdf>

Gesell Sándor. A vörösvágási dubniki opálbányák földtani viszonyai. (1867) Budapest. Mathem és természett. Közlemény XV.7.

Marlen Hernandez-Ortiz, G. H.-P. (2015). Nanocrystalline mimetic opals: synthesis and comparative characterization vs. natural stones. *International Journal of Basic and Applied Science* 4(2):238, 241. fig.4.

Thomas Pfeiffer, Dirk Enke, Robert Roth, Hans Roggendorf (2017) Hydrothermal Dissolution of Opal in Sodium Hydroxid Lyes for the Synthesis of Water Glass. *Advanced in Chemical Engineering and Science* 7, 76-90. ISSN 2160-0406

Chauviré B., Thomas P. Bondeau B. Fritsch E. (2017) *Water in opals: new insights from thermal analysis*, Goldschmidt Conference 2017 At. Paris, France

A.N. Gruzinstev, G. A. Emel'chenko, V. M. Masalov, M. Romanelli, C. Barthou, P. Benalloul, A. Maitre. *Luminescent Properties of Synthetic Opal* == *Inorganic Materials*, vol. 44. (2008) pp. 159-164. IssN 0020-1685

Földvári Mária. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Budapest, Magyar Állami Földtani Intézet, 2011. p.56. ISBN 978-963-671-288-4

Jones, Segnit (1971): Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society Australia*, 8, 57-68. Klein C. (2004) - *Mineralogia*. Zanichelli Bologna.

Langer K., and Flörke O.W. (1974), 'Near infrared adsorption spectra (4000-9000 cm⁻¹) of opals and the role of "water" in these SiO₂.nH₂O minerals', *Fortschr. Miner.*, 52(1), 17-51.

Neville J. Curtis, Jason R. Gascooke, Allan Pring. Silicon-Oxygen Region Infrared and Raman Analysis of Opals: Effect of Sample Preparation and Measurement Type. *Minerals* (2021) 11(2), 173; ISSN 2075-163X

Mindat.org. Hudson Institute of Mineralogy 1993-2025 <https://www.mindat.org/a/hudsoninstituteofmineralogy>

F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, G. Maurin. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications 2nd Edition. Academic Press. 2012. 467-527p. ISBN 978-0-08-097035-6
www.sciencedirect.com

Vadim V. Potapov, L. T. Zhuravlev. Temperature Dependence of the Concentration of Silanol Groups in Silica Precipitated from a Hydrothermal Solution. *Glass Physics and Chemistry* (2005) vol.31 no.5. pp.661-670