

オパール

秋月 瑞彦

1. 名称

オパールという名称はきわめてあいまいで 一般には結晶度の悪い天然に産する加水珪酸に対して用いられている。これらは緻密なガラスに似たゲル状の外観を有し 光沢 比重屈折率などの物理的性質は 産状にかかわらず すべてにおいて概ね同じである。これによく似た加水珪酸には 間歇泉の湧口の周りに沈澱する結核状の間歇石(geyserite) さらに diatomite (diatom earth 珪藻土) などがあり 便宜上 opaline silica と呼ばれているが 上に述べた物理的性質を備えておらず オパールとはいわない。opaline silica と呼ばれるものの1つに プラントオパール(植物珪酸体 phytolith)がある。稲やススキなどの茎が強靱になるように 植物には珪酸が含まれているが この珪酸が植物体内に析出し 粒径50~100 μ の色々な形状をなす非晶質の珪酸体となる。年々 このプラントオパールは土壌の腐植層に供給され蓄積していく。オパールという名はあいまいなため 時には便利ではあるが 詳細な議論においては しばしば多くの混乱を招く。オパールの分類は過去幾人かの人々によりなされているが最近オーストラリアの JONES ら(1971)は 世界各地から色々な産状のオパールとしての性質を備えた 300 個にのぼる試料を集め X線回折による構造の見地から opal-C opal-CT 及び opal-A と3種類に分類し オパールや opaline silica に変わって これらの名称を提案した(C T Aはそれぞれ Crystobalite Tridymite Amorphous の頭文字である)。

1 opal-C

X線的には回折線に多少の広がりを持つ α -cristobalite で それに若干の tridymite の積層が加わっている。この試料は溶岩に伴われており おそらく その後の溶岩流で再加熱され 再結晶したものであろう。

2 opal-CT

このグループの多くは繊維状の cristobalite である lussatite にている。しかし X線的には繊維状ではなく 超顕微鏡的な粒子からなり 光学的にも立方体である。X線回折グラフには α -cristobalite の幅広いピークが2カ所と tridymite のピークが1カ所見出される。いわゆる普通オパール (common opal) や板状珪藻土

(tripoli) と名付けられている緻密な珪酸堆積物 粘土と共に見出される微小な珪酸 それにノーブル・オパール (noble opal precious opal) のあるものも これに属する。ヨーロッパの鉱物学者が良く使用する lussatite はX線的にも これに属する。かつて β -cristobaliteの構造をもつと考えられたオパールの多くも これに属する。

3 opal-A

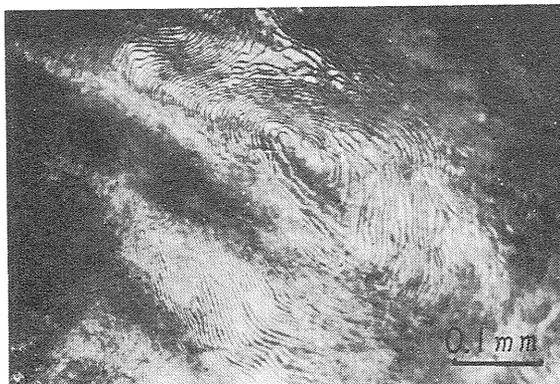
X線回折写真上には 格子間隔 $d=4.1\text{\AA}$ を中心として 大きく広がったピークが見られる。ディフラクトメーターでは これ以外のピークの検出は困難であるが 粉末写真では 1.2 \AA 1.5 \AA および 2.0 \AA のところにも回折線が見られる。このグループに属するものとしては ノーブル・オパールの大部分 珪藻土 間歇石 透明な玉滴石 (hyalite) の大部分 それに粘土に伴われている珪酸の幾つかである。人工のものでは silica gel や silica glass もこれに属する。このグループに属するものの多くは低角度のX線散漫散乱を示すが 玉滴石と silica glass はそれを示さない。

FRONDEL (1962) は オパールを cristobalite の種 (variety) であると考えている。これはメノーが石英の種であるのと同じ考えである。JONES のこの分類も結晶構造をもとにしたものであるが 水は1%から20%程度も含まれており lechatelierite や α -cristobalite のように水をほとんどまたは全く含んでいない珪酸とは明瞭に区別される。

2. 組織と色

オパールのうちでも 遊色のあるノーブル・オパールはその色の不思議な美しさのため 多くの鉱物学者によって きわめて興味深い研究対象として しばしば取り上げられてきた。宝石としてのオパールはその配色などによって 次の3種類に大別される。

white opal : オーストラリア・オパールがその代表的なもので そのうちでも乳白色で透明度の悪いものは別に milky opal と呼ばれている。紫外線を照射すると 白 青 緑 褐色の螢光および燐光を放つ。



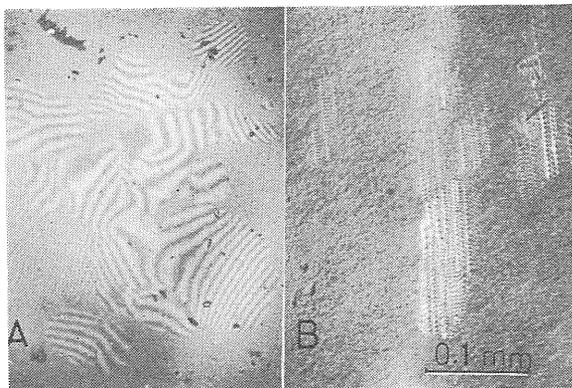
第1図 Andamooka産オパールの破面の光学反射微分干渉顕微鏡写真
明るい部分は遊色を示すところである

black opal : 黒または暗い青 緑や灰色の地から湧き出るような閃きをもつ。 これらもオーストラリアがおもな産地である。 紫外線による蛍光および燐光は共に見られない。

fire opal : 赤から赤橙色の透明または半透明なもので遊色の見られないものもある。 これは赤と橙色以外の光を通さない色フィルターと同じであり 紫外線照射で緑や褐色の蛍光および燐光を放つ。 メキシコ・オパールがその代表である。

遊色のない普通オパールでも緑の蛍光や燐光を出すものも多く ウラニウム鉱物の包有物によるものと考えられる。

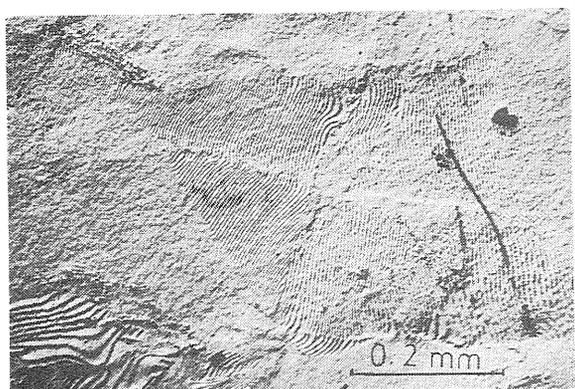
透明な あるいは乳白色のオパールから飛び出してくるあのすばらしい閃きは一体どこから来るのであろうか。 1片のオパールを光に透して見ると あの閃きはもはやどこにも見えず 乳白色か くすんだ黄のただの塊でしかない。 だが反射光で見るときには踊る虹をそこに見ることができる。 それは正しくしゃぼん玉や水面に浮んだ油の薄い膜に見られるのと同じ現象である。 オパールは 1~20wt.%の水を含んでおり 空气中で徐々に乾燥し続ける。 多量の水を含んだオパールは宝



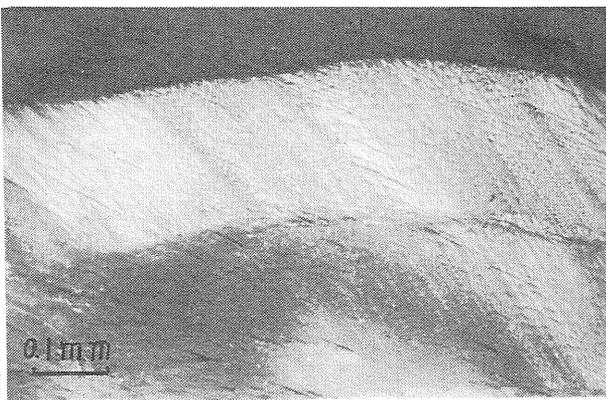
第2図 White Cliffs 産オパールの研磨面 (A) と破面 (B) の光学反射微分干渉顕微鏡写真
写真Aはオパールの堆積面に平行で 写真Bは堆積面に直角である 縞模様のある部分は遊色を示す

石に加工した後も 乾燥のために体積が収縮し 割れることがある。 したがって あまり水の多いオパールは宝石には不向である。 それでは適当に水を含んでおり 適当に乾燥すると どうなるであろうか。 小さな薄い割れ目が多数生じるであろう。 この割れ目の上面と下面とで同じ方向に反射した光は干渉し合い 虹色の閃きを作り出すであろう。 確かに 乾燥剤の silica gel の内部にも薄い割れ目と思われる色ずいたところを見ることができる。 オパールの遊色の原因として このような説明は鉱物学の大抵の本に出ており 最近までそのように信じられてきた。 オーストラリアの SANDERS や JONES らの物理学者や鉱物学者達が自国のオパールを電子顕微鏡下に観察し 新しい説を出し始めたのは 1965年頃からである。

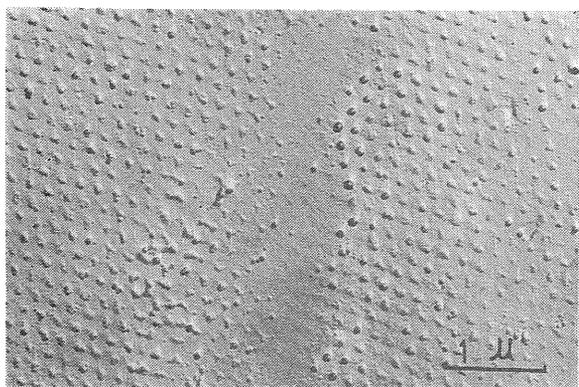
普通オパールは割れがたいが ノーブル・オパールは比較的割れやすい。 ノーブル・オパールの破面をレプリカ法で電子顕微鏡下に観察すると 規則正しい形をした空洞が規則正しく並んでいる。 弗酸で軽く腐蝕すると 大きさの同じ珪酸球が現われ それらが規則正しく配列している。 オパールの破面を光学反射顕微鏡で調



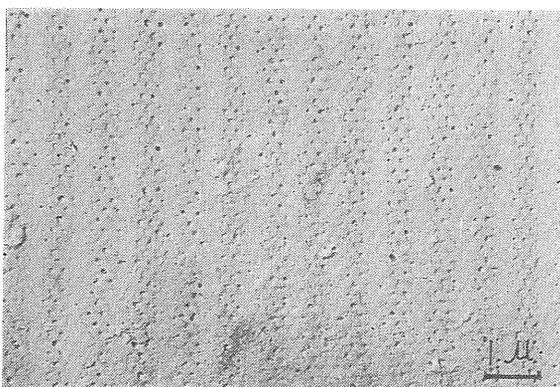
第3図 Coober Pedy 産オパールの破面のレプリカ光学反射微分干渉顕微鏡写真



第4図 Andamooka産オパールの破面の光学反射微分干渉顕微鏡写真



第5図 第1図の同心状模様を中心部付近の電子顕微鏡写真



第6図 第1図の左側の細かい縞模様の電子顕微鏡写真

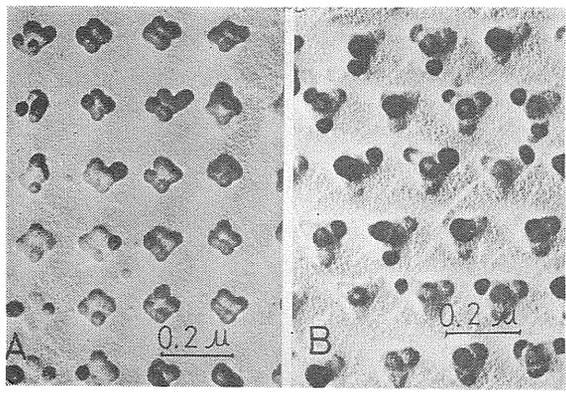
べると 平行な多数の直線や曲線が見られる(第1 2 3 4図). しばしば平行な直線に交わって 互いに平行な波状の線が多数見出される(第2図B 第4図). これらの模様は規則正しく配列した珪酸球による光の回折格子であると SANDERS (1968) は述べている. オーストラリアのオパールには 乳白色の地に遊色を有する斑点が見られる. 遊色のある部分にのみ縞模様が見られることから(第2図A B)これは回折現象のようにも見えるが 筆者は次のような実験を行ない この縞模様は SANDERS のいう回折格子模様でないことを示した. まず アセチル・セルロース膜をアセトンで オパールの破面に張り付ける. 乾燥後これをはがし 破面の凹凸を写しとる. これは電子顕微鏡観察におけるレプリカ法である. 破面を写しとった膜面に銀蒸着を行ない 光の反射を良くして 光学反射顕微鏡下に見ると 直接破面を観察したときに見えた像と完全に1対1に対応する縞模様を認めることができる. したがって これらの縞模様は回折格子ではなく破面上の模様である.

筆者はオーストラリア産のオパールを光学および電子顕微鏡下に観察し 次のように分類した.

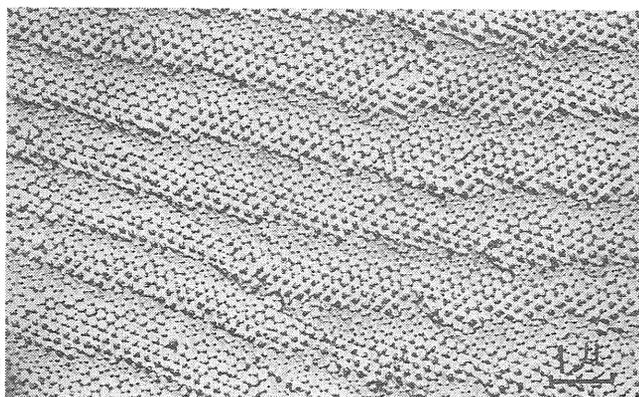
1 Andamooka 産のオパールに見られる型 (TT-NS 型)

第1図の同心状模様の中心部を電子顕微鏡下に観察すると 空洞が規則正しく並んだところと 全く空洞のないところの両者が見える(第5図). 第1図の左端を電子顕微鏡で見ると 空洞の有無による直線的な縞模様が観察される(第6図). 空洞のある層と無い層とが交互に重なっており この積層に対する割れ方で 種々の縞模様が現われ 光学顕微鏡下にさえ見えるのである. 第1図の中心部はこの積層面に対し平行な破面を示している.

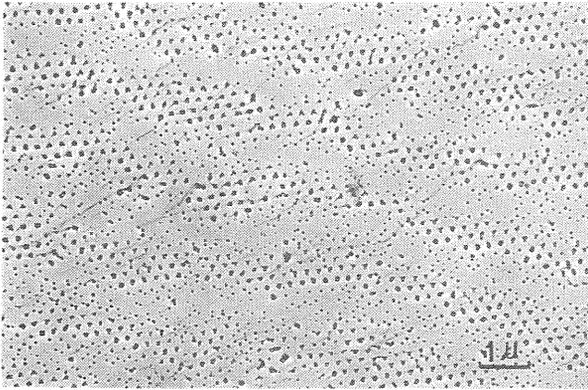
珪酸球が f. c. c. (face centered cubic) 構造に配列しているとき この積層面(111)上では 珪酸球の周囲に6つの穴の生じるのが道理であるが この型では穴は3個である(3空洞型). f. c. c. の(111)面を見たとき球の周囲の穴のうち 1つおきの3つはその下にも穴があり 残りの3つはその下に球がある. 2つ上下に連続した穴のみが破面上に見える. この空洞は小さな丸い穴が4つ集まることにより できている(第7図). この試料を弗酸で軽く腐蝕すると 前からあった空洞は一層明瞭になり さらに空洞の見えなかった層にも 小さな丸い空洞が現われる(第8図). 後から現われた空



第7図 Andamooka産オパールの空隙の電子顕微鏡写真 A:(100)面 B:(111)面



第8図 Andamooka産オパールの腐蝕面の電子顕微鏡写真



第9図 White Cliffs 産オパールの破面の電子顕微鏡写真

洞は前からあったものとは異なり 珪酸球の周囲に6個の穴が存在し(6空洞型) 各空洞は1個の小さな穴からなっている。

2 White Cliffs 産のオパールに見られる型(TT-SS型)

このオパールには乳白色の地に遊色のある斑点が見られ その斑点にのみ縞模様が存在する(第2図A)。研磨面にも同様な模様があり これも研磨面上のものである(第2図B)。電子顕微鏡下の観察結果 腐蝕していない破面は1)のAndamooka産オパールの腐蝕像に似ており 3空洞型と6空洞型との繰り返し層が存在する。6空洞型層は空洞の発達が不十分で 空洞の見えない所も多い(第9図)。

3 Coober Pedy 産のオパールに見られる型(NT型)

光学顕微鏡下の腐蝕していない破面には 明瞭な縞模様が多数見られる(第3図)。しかし 電子顕微鏡下に注意深くさがしても 低い段が見られるのみで 空洞は全く存在しない。これを腐蝕すると 3空洞型の像のみが現われる(第10図)。この空洞の分布には 結晶格子における亜粒界と同じ線状構造が多数あり 結晶における蝕像と同じく その所は深く腐蝕され 溝を作る。この亜粒界以外の珪酸球の配列はきわめて規則正しい。試料を割ると 亜粒界に沿って段を作り これが光学顕微鏡下に縞模様を作る。

以上の観察より オパールの組織には 少なくとも次の4つの型が存在する。

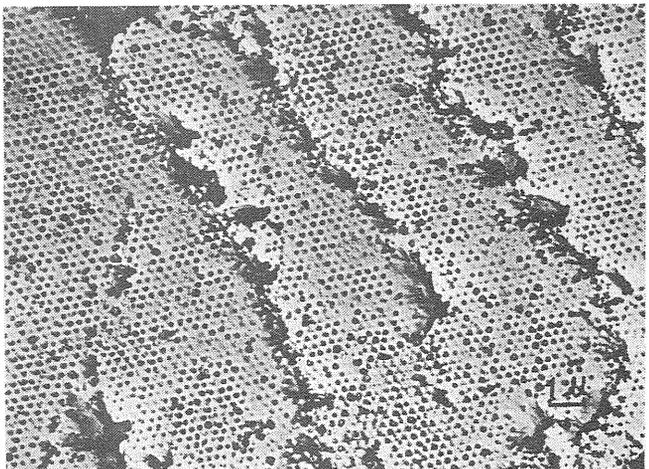
オパールの型	破面の組織	腐蝕面の組織
TT	3空洞型	3空洞型
NT	空洞なし	同上
SS	6空洞型	6空洞型
NS	空洞なし	同上

TT NT SS NSの各型が組み合わさって層構造を作るが このうち TT-NS型(Andamooka産) TT-SS型(White Cliffs産) および NT型(Cooper Pedy産)の例が見出されたのであり これ以外にも幾つかの組み合わせが存在するかもしれない。

TT-NS型とTT-SS型のオパールに 前に述べた通り 平行な波状模様が光学顕微鏡下に見出された(第2図B第4図)。各層の境でも珪酸球の積層には乱れはない。各型の間で 珪酸球の形に違いがあるかどうか明らかでない。珪酸球のf.c.c.構造がきわめて整であれば結晶と同じく 最も密な面(111)で劈開が生じやすい。2方向の(111)面の組み合わせで 破面上に平行な段を幾つも作り得る。ここで 空洞の有無による積層の面が 破面に対し傾斜していると 積層面の切り口は破面上の段で波動する(第11図)。光学顕微鏡下の平行な直線およびそれを横ぎる波状の縞模様は SANDERSのいう干渉縞ではなく 空洞の有無の積層と劈開面とで作られた破面上の模様なのである。オパールの多くはf.c.c.構造を有するが その間にh.c.p.(hexagonal closed packing)構造もはさまって来る。その結果 積層欠陥双晶およびポリタイプが生じる。

オパールの遊色は空洞が3次限的に規則正しく配列していることによるので 空洞が大きいほど オパールの光も強い。空洞が珪酸の粉末で埋められていくに従い 光の強度も低下し 空洞が埋めつくされると 透明で遊色のないオパールになるはずである。しかし 電子顕微鏡下に空洞が全く見られないものでも 強い遊色が存在する。このようなオパールはオーストラリアにもメキシコにも産する。オパールの遊色が空洞によれば これは不思議なことである。

破面を腐蝕し 電子顕微鏡下に高倍率で観察すると



第10図 Coober Pedy 産オパールの腐蝕面の電子顕微鏡写真

珪酸球はさらに小さな粒子（直径 300~400Å）からなっているのがわかる。特に オーストラリア産のオパールには この小粒子が良く見える。小粒子の発達ที่特に顕著なものでは それが集まって 2~3 重に球ねぎ状の層構造を作る。青や紫に輝くオパールは小さな核の周りに 2 つの殻を持つか または大きい核の周りに 1 つの殻をもつ。赤い遊色を持つオパールは小さな核の周りに 3 つの殻を有し 直径 2,500Å 以上の大きさに発達している。珪酸球が大きくとも その配列が不規則だと 遊色は見られない。そのような珪酸球には 独立した 2 つの核があり その周りに 2~3 個の殻が見られ珪酸球は長く伸びている。

3. オパールによる光の回折像

オパールの遊色が珪酸球の 3 次限的な規則正しい配列による回折現象であるとすれば 結晶による X 線の回折像と同じく オパールによる可視光線の回折像が得られるだろうと想像できる。前にも述べた様に透過光線で見れば 遊色のない黄色にくすんだ塊にすぎないが 反射光線で見れば七色に輝くのであるから 背面反射の方で明瞭な回折像が得られやすいことになる。Laue 法で結晶の X 線背面写真を撮るのと同じ方法で SANDERS はオパールの可視光線の背面回折写真を撮った。

まずフラスコにオパールと反応しなく 屈折率がオパールと同じ程度の液体を入れ その中へオパールの小片を吊り下げた。これはオパールの表面での反射を防ぐためである。白色光線の光源として水銀-カドミウムランプを用い 平行光線をフラスコを通してオパールにあて その回折像をカラーフィルム上に記録した。

ラウエ法による X 線回折の場合は波長が異なってもフィルム上では同一の黒点として記録されるが 可視光線の回折像では波長は色として示されるので 色付いた

ラウエ像が得られる。

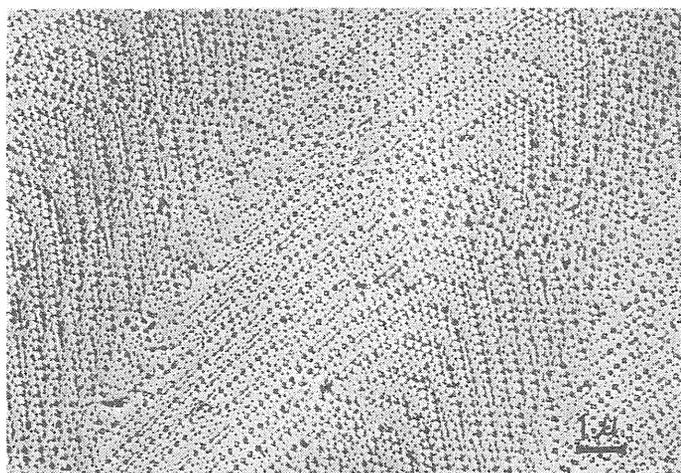
オパールを回転させると 回折点の位置および色は対称的に変化し 波長は回折角と共に増加する。光の入って来た方向 すなわち $2\theta=180^\circ$ では紫の回折点が またそれとは 90° はなれた方向では 赤い回折点が記録される。これは正しく X 線回折のブラッグ式があてはまる。すなわち $n\lambda=2d\mu\sin\theta$ μ はオパールの屈折率である。 $\theta=90^\circ$ のとき 波長が最大になる。回折に現われる波長の最大値は珪酸球の大きさによって定まるが 一般には ノーブル・オパールの珪酸球は十分大きく すべての色を放つ。だが結晶の X 線回折像に見られるような明瞭な斑点は少なく 珪酸球の積層の乱れやモザイク構造のために回折像は不明瞭なことが多い。これらの回折像を解析すると 珪酸球の積層の多くは f. c. c. 構造を有し ときどき h. c. p. 構造が存在する。

4. オパールの起源

オパールという名は 紀元前 100~200 年にローマ人によって付けられたといわれているが その頃のオパールはおもにチェコスロバキアから産出したものであった。その当時はハンガリア領であったので 現在もハンガリアン・オパールとして通用する。19 世紀の中頃 オーストラリアとメキシコで相次いでオパールが発見され やがてハンガリアに代ってオーストラリアとメキシコがオパールの主要な産出国となった。

オパールはその産状によって 俗にサンド・オパール (Sand opal) と山オパールに分けられる。オーストラリアのオパールはサンド・オパールの代表である。メキシコやチェコスロバキア さらに日本の宝坂のオパールは山オパールの代表であり 熱水溶液からの沈澱で生じたものである。オーストラリアのオパールは水成起源のもので むしろ特殊なものに属し 興味深い成因が考えられる。以下にその成因について述べることにする。

オーストラリアのオパールはドイツ人の地質学者によって 1849 年に発見されたとされているが 確かな記録ではオーストラリア人により 1872 年に発見された。オパールのおもな産地には 白亜紀の粘土質変朽岩 (claystone) と薄いベントナイト層が見出される。粘土質変朽岩は細かい角ばった石英とカオリナイトからなり 透水性である。さらに この地層を厚さ最大 3 m の透水性珪質砂岩が覆っている。これらの地層はほぼ水平に重なっている。オ



第11図 Andamooka 産オパールの腐蝕面の電子顕微鏡写真

パールは第三紀時代に これらの地層の地下5~40mの深さで生じたと考えられる。長石を多量に含む岩石が分解して粘土質になったものを粘土質変朽岩と呼ぶが長石がカオリナイト化するとき溶解質の珪酸も生じこれがオパール原料になったと考えられる。また非晶質の微小化石や火山灰なども地層内に認められる。これらもオパール原料になったかもしれない。

オパールはベントナイト層とそれを覆う透水性の粘土質変朽岩との接合部付近の空隙に存在するかまたは水路に板状に見出される。この空隙は母岩の溶解または化石や鉱物の溶解などで生じる。

長い地質学的年代の間水はベントナイト層でさえぎられベントナイト層より上部は乾燥し下部には地下水が停滞している。この地下水には硫酸塩や塩化物が最大3%も含まれておりさらに珪酸は80p.p.m.も存在しかなり酸性である。20~25°Cで中性かやや酸性の水には珪酸は最大100p.p.m.まで溶け込み得る。この地下水は透水性の岩石から徐々に蒸発ししだいに珪酸の濃度が高くなる。蒸発した量だけ溶解性の珪酸を含んだ地下水が流れ込むので引き続き蒸発によってついにコロイド状の珪酸を析出する。ところが現在この地下水で満されている空隙にはオパールの生成を認めることができない。第三紀の地下水と現在の地下水とで異なっているとの証拠はなくオパールの生成に関してはまだ謎が多い。

ベントナイト層内上部の独立した1つの空隙を考えてみよう。この空隙には自由表面をもった地下水が存在しかつ空隙から上方へ伸びた毛細管があるとしよう水蒸気は毛細管を通過して地上まで運ばれる。蒸発した量だけ珪酸を含んだ地下水が空隙の壁を通して流れ込み空隙内の自由水面は保持される。これが繰り返されてついに珪酸の微粒子が析出する。その微粒子の直径は300~400Åである。さらにこの小粒子が集まって大きい珪酸球に発達し沈澱する。オパール生成の速度は自由水面からの水の蒸発の速度または壁からの地下水の浸透の速度によって決められる。Andamooka地方の上部層の透水率を測定したところ自由表面からの水の蒸発はおよそ 10^{-10} g/cm²/secである。粘土質変朽岩の間に薄いベントナイトの層が挟まっても蒸発の速度はこの程度である。球形の空隙からこの速度で水が蒸発していくと地下40mの深さでは厚さ1cmのオパールが生成するのに500万年かかる計算になる。もっと浅い所で上部には孔隙率の大きい粘土質変朽岩のみが存在するか地層の亀裂が地表にまで達しているとかの場合にはもっと早い速度でオパールは生成する。

10mの深さでは100p.p.m.の珪酸を溶し込んだ溶液から厚さ1cmのオパールは20万年で生じるであろう。

空隙が水路で接続されているとき生成された珪酸球は水流で運ばれ特殊な空隙に集合し堆積する。この場合のオパールの生成速度は著しく早くなる。地層の亀裂が水路として働き水流により運ばれてきた珪酸球がその水路内に堆積すると薄いオパールが生じる。独立した空隙に生じたオパールで光の性質などが堆積面で急に変わり時には粘土の薄層が挟まっているものがある。これは水の蒸発量の変化よりむしろ地下水の自由表面が高くなった期間の長さによる原因がある。オパールを横切つて別のオパールの貫入が見られることもある。空隙内の地下水が乾上がると堆積したオパールが乾燥し収縮して亀裂が生じる。その後再び地下水が流れ込みオパールの堆積が始まるとこの亀裂内にも新たにオパールが堆積する。

初期に析出する珪酸粒子は300~400Åであるがこれが水溶液中で漂う間にたがいに凝集し合い大きな珪酸球に発達する。水溶液の粘性が小さいと小粒子でもすぐに沈澱してしまう。このようなオパールは遊色を示さないか示しても紫色のみである。粘性が大きいと水溶液内に漂っている期間も長くしだいに小粒子が寄り集まって大きくなりそこで沈澱が始まる。このようなオパールは緑や赤い遊色を示す。さらに粘性が大きいと粒子の大きさによるふるい分けができなくなり600~4,000Åの珪酸球の集合体として凝まり乳白色のオパールになる。

珪酸球の積層には9Rなどのポリタイプが見出されている。珪酸球が静水中を落下してくるとき珪酸球の積層面はオパールの積層面に平行になりラセン転位によって長周期のポリタイプも生じるであろうと考えられる。しかし一般的には珪酸球の積層面は必ずしもオパールの堆積の面に平行でなく堆積環境は複雑なようである。

貝殻の形をしたオパールも見られるがこれは貝殻が溶け去った後の空隙にオパールが生じたものであり珪化木の成因で考えられるような珪酸の置換によるものではない。

オパールの最近の研究は地の利を得たオーストラリアの物理学者や鉱物学者達によって始められ続けられている。オパールの輝きは大へん魅力的であるがその研究成果もすばらしい。このようなすばらしい問題がわれわれの身近にあったことに驚き改めて周囲を見まわしたのであった。

(筆者は 東北大学理学部)