

Н. Д. ДЕНИСКИНА  
Д. В. КАЛИНИН  
Л. К. КАЗАНЦЕВА

# Благородные ОПАЛЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО · НАУКА ·  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ  
ИМ. 60-ЛЕТИЯ СОЮЗА ССР

В ы п у с к 693

---

173

Н. Д. ДЕНИСКИНА  
Д. В. КАЛИНИН  
Л. К. КАЗАНЦЕВА

БЛАГОРОДНЫЕ  
ОПАЛЫ  
природные  
и синтетические

---

Ответственный редактор  
член-корреспондент АН СССР  
*Н. В. Соколов*



НОВОСИБИРСК  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1987



УДК 549.07+661.183.6+541.124+541.123.3:549.352

Денискина Н. Д., Калинин Д. В.,  
Казанцева Л. К. Благородные опалы (природные и синтетические). — Новосибирск: Наука, 1987.

В работе представлен большой оригинальный экспериментальный материал по синтезу благородных опалов на базе закономерностей коллоидной химии кремнезема. Даются физико-химические и структурные исследования синтезированных благородных опалов и промежуточных продуктов синтеза. Обобщены результаты исследований по минералогии и генезису благородных опалов. Рассмотрены генетические особенности месторождений и на основе экспериментальных данных раскрываются механизмы образования этого минерала.

Книга рассчитана на минералогов, геохимиков и других исследователей, работающих над проблемами генезиса минералов.

Рецензенты Л. Ю. Харченко,  
И. А. Белицкий

## ВВЕДЕНИЕ

Благородный опал является драгоценной разновидностью обширного семейства опалов и выделяется характерной игрой цвета в различных частях видимой области спектра. Он — один из наиболее дорогих ювелирных камней, известных человеку с глубокой древности. Исключительная редкость в совокупности с красотой и популярностью определяет высокую стоимость камня.

Промышленные месторождения благородного опала имеются лишь в Австралии, для которой поставки этого драгоценного камня на мировой рынок — важнейший источник валюты. Незначительные месторождения и отдельные находки благородного опала известны в Чехословакии, Мексике, Гондурасе и СССР. Однако эти месторождения представляют в основном лишь минералогический интерес и не имеют серьезной экономической ценности.

Благородный опал — чрезвычайно интересный минералогический объект. Австралийские минералоги и химики, располагая отличными природными образцами, одни из первых предприняли широкие исследования структуры, физических и химических свойств и механизмов его образования. Еще до расшифровки структуры благородного опала было известно, что цвета являются чисто спектральными и не определяются химическими особенностями самого минерала. Этих данных однако недостаточно для успешного синтеза благородного опала, поэтому многочисленные попытки синтезировать его успеха не имели. Искусственное получение благородного опала стало возможным только после изучения с помощью электронной микроскопии его строения и открытия наиболее важных особенностей образования в природе. В итоге широких

исследований и успешных экспериментов австралийских ученых П. Дарраха, Д. Гаскина, Д. Сандерса создана основа для синтеза минерала. Хороших результатов в синтезе благородного опала достигла фирма Гильсона (Франция — Швейцария). Интенсивная работа ведется также в США, Японии, ФРГ. Высокая стоимость камня, делающая его исключительно выгодным объектом производства, привела к тому, что способ получения этих опалов тщательно оберегается.

Однако знание внутреннего строения и свойств природного благородного опала, а также закономерностей коллоидной химии кремнезема открывает принципиальную возможность синтеза камня.

Целью данной работы являются экспериментальное изучение условий получения благородного опала, сравнение свойств искусственного опала с природным камнем и описание на экспериментальной основе закономерностей его образования в природе.

## МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ

### 1. МИНЕРАЛОГИЯ БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ

#### 1.1. Разновидности опалов. Благородный опал

Обычно термин «опал» используется для описания довольно разнообразных аморфных и слабо раскристаллизованных минералов водного кремнезема. Существующая классификация опалов основана на особенностях химического состава, кристаллической структуры опалов, морфологии, на их происхождении и физических свойствах.

По особенностям химического состава, по данным В. И. Герасимовского [1946], Е. И. Семенова [1961], выделяют: натропал — или натровый опал; циркопал, содержащий  $ZrO_2$  до 21%; марганцевый циркопал — циркопал с содержанием  $MnO_2$  до 10%; бобковит-алюминиево-щелочной опал (рассматривается как твердый раствор алюмосиликата железа, кальция и калия в опале); алюмокальцит с примесью  $CaO$  и  $Al_2O_3$ ; сульфуритин — белый пористый опал, содержащий свободную серную кислоту. Опалы, содержащие примеси других минералов или пород, имеют также свои названия: форхерит — оранжево-желтый опал, содержащий включения аурипигмента; полуопал — непрозрачный тусклый опал с примесями глинистых минералов и окислов железа; менилит (печенковый, желваковый опал) — бурый и серый непрозрачный в форме конкреций с примесями вмещающих пород, яшмовый опал (опаловая яшма, железистый опал) с содержанием  $Fe_2O_3$  до 40%. Айдырлит — опал, содержащий 30%  $NiO$  и в виде механической примеси гиббсит, аллофан и др. Различными примесями других минералов загрязнены такие опалы, как изоцир, пирафролит, гилоаллофан, а также пассит.

По характеру выделений, строению агрегатов и происхождению выделяют следующие разновидности опа-

лов. Гейзерит — белый или сероватый опал, пористый, нередко плотный или слоистый, отлагаемый горячими источниками. Фиорит (стантилит — перламутровая или жемчужная накипь) — просвечивающий, до непрозрачного, сероватый, беловатый или коричневатый в виде накипи пористого или плотного строения, иногда волокнистый с перламутровым блеском, отлагается горячими источниками. Пенистый опал — пористая разновидность из лав вулканов. Плавающий камень (нектилит) — легкие белые или сероватые пористые конкреции. Деревянистый опал (окаменелое дерево) — псевдоморфозы опала по древесине. Люсатит — волокнистая разновидность опалов. Порошковые и мучнистые опалы описаны как кремневая мука, виерцонит, грессувреит, миловит. Лярдит — опал из глинистых пород, в сухом состоянии мучнистый, во влажном похож на свернувшийся белок куриного яйца. Гранулин — белый порошокватый налет опала на лавах, обладающий сильной гигроскопичностью.

По оптическим эффектам все опалы можно разделить на две группы: благородные, обладающие яркой разнообразной игрой цвета — иризацией, и обыкновенные, не имеющие этого свойства.

Среди благородных опалов — предмета настоящего исследования — по цвету массы, на фоне которой происходит иризация, выделяются белая и черная разновидности. Белые опалы (непрозрачные или полупрозрачные) обладают молочно-белым, кремоватым или чуть желтоватым оттенком всей массы или прозрачны и бесцветны как стекло. Игра цвета на этом фоне бывает яркой, но не очень контрастной. Черный опал включает темно-серые, коричневатые, синевато-серые и голубовато-серые цвета, на фоне которых наблюдается яркая контрастная иризация, поэтому он ценится наиболее высоко. В благородных опалах можно выделить много разновидностей по характеру цветовой игры, геометрической форме иризирующих рисунков, степени прозрачности, что часто определяет их ювелирную ценность. Подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже (см. 1.3).

Среди обыкновенных опалов по окраске выделяют: молочный — непрозрачный или полупрозрачный белый, желтоватый, голубоватый или чуть зеленоватый; квинзайт — розовый; праз — опал зеленый, окраска вызвана примесью Ni; смолистый — воскового, медо-

вого или охристого цвета со смолистым блеском; кахолонг — непрозрачный мелко- или фарфоровидный, красновато-белый, желтоватый, липнет к языку; гиалит — бесцветный и прозрачный, похожий на расплавленное стекло. Обыкновенный молочный или прозрачный опал, ассоциирующий с благородным, называют почь.

Другие разновидности обыкновенных опалов: гидрофан — белый, светло-голубой, просвечивающий при пропитывании водой или расплавленным воском, иногда обладает призацей; табашир — молочно-белый, который образуется в стволе бамбука (по свойствам аналогичен гидрофану); опал-агат и опал-оникс представляют собой чередующиеся слои обыкновенного и благородного или разноокрашенные слои обыкновенного опала; моховый опал похож на моховый агат, содержит включения окислов Mn, напоминающие мох.

Встречается также черный обыкновенный опал. Окраска черных, как обыкновенных, так и благородных, опалов, по данным Г. М. Гигашивили, В. А. Колюжного [1969], М. М. Сливко, В. И. Павлишина [1967], обусловлена рассеиванием тонкодисперсного органического вещества в порах опала. В обыкновенных черных опалах Воьлини содержится до 3,9% органического вещества. По составу оно соответствует нефти. В соответствии с данными Е. Я. Киевленко и др. [1982] черная окраска объясняется присутствием в опалах углерода (графита).

Д. Джонс и Е. Сегнит [Jones, Segnit, 1971] предложили классификацию опалов на основании структуры. Все плотные и стекловатые опалы они разделили на три группы: 1) опал-К представляет хорошо упорядоченный  $\alpha$ -кристобалит с незначительным количеством тридимита; 2) опал-КТ — разупорядоченный  $\alpha$ -кристобалит и  $\alpha$ -тридимит; 3) опал А — разупорядоченный аморфный опал. Для мучнистых и порошковатых опалов эти авторы предлагают термин «опаловый кремнезем».

В группу К обычно попадают опалы, встречающиеся в ассоциации с лавовыми потоками и потому, вероятно, подвергшиеся воздействию тепла. К группе КТ, по данным Д. Джонса, Е. Сегнита [Jones, Segnit, 1971], следует отнести такие разновидности, как кахолонг, волокнистый опал, люсатит. Р. Митчел и С. Туфтс

[Mitchel, Tufts, 1973] в эту группу опалов включают большинство деревянистых, обыкновенные черные, празопалы и некоторые благородные, так как все эти разновидности имеют кристобалит-тридимитовую структуру. В группу А, по данным Д. Джонса, Е. Сегнита [Jones, Segnit, 1971], О. Флерке и др. [Flörke et al., 1975], входит большинство благородных опалов, стекловатых гяалитов; кремнезем, ассоциирующий с глинами; основная масса диатомитов и гейзеритов. Сюда же следует отнести такие искусственные образования, как силикагель и кремневое стекло. Нередко одна и та же разновидность опала может попадать в разные структурные группы в зависимости от ее местонахождения, условий образования и других причин.

Д. Смит и П. Сровер [Smith, Thrower, 1978], основываясь на диффузионных и электронно-микроскопических картинах опалов, выделяют три типа. Тип I — опалы, состоящие из однородных по размеру сфер кремнезема с правильным расположением или из разнородных сферических частиц с беспорядочным распределением. Сюда входит большая часть благородных опалов. Опалы типа II частично состоят из сферических частиц, пространства между которыми заполнены пористыми или волокнистыми агрегатами кремнезема. Эти опалы часто прозрачны, нередко обладают иризацией. Опалы III типа не обладают сферической структурой, а целиком состоят из волокнистого кремнезема. Эти опалы, как правило, не призируют.

## 1.2. Физические и химические свойства опалов

Опалы обычно наблюдаются в виде натечных и почковидных образований, сталактитов, образуют желваки, конкреции, выделения неправильной формы, пленки, корки, солиты, мучнистые, землистые и похожие на стекло массы, жилки, прожилки, иногда встречаются волокнистые образования. Часто отмечаются псевдоморфозы опалов по дереву, раковинам, костям и другим органическим остаткам. Такие породы, как трепел, диатомит, спонгалит, радиолярит, кизельгур, на 80—90% сложены опалом.

Характерен для всех плотных разновидностей опалов раковистый излом. Спайность у них отсутствует. Иногда можно наблюдать трещины дегидратации.

Удельный вес в зависимости от содержания воды, примесей и пористости колеблется от 1,9 до 2,3. По исследованиям Д. Кокта [Kokta, 1930], показатели преломления опалов также зависят от содержания воды и наличия примесей и лежат в пределах 1,440—1,460.

В шлифах опал прозрачен, бесцветен, бывает черным, красноватым. Опалы оптически изотропны, иногда наблюдается слабое аномальное двупреломление света от внутренних напряжений. Твердость опалов от 5 до 6. Хрупок.

При высушивании на воздухе в некоторых благородных опалах часто возникают трещины, обусловленные внутренними напряжениями, появляющимися вследствие дегидратации, что обесценивает камень. При постепенной потере влаги этого удается избежать, поэтому некоторые благородные опалы не сразу извлекают на воздух, а держат их в почве в течение двух-трех лет.

Опалы обладают еще рядом специфических физико-химических свойств, что дает возможность широко использовать их в промышленности. Способность многих опалов адсорбировать различные примеси, коллоиды, органические вещества, жидкости позволяет применять их при очистке нефтепродуктов, для дегидратации, при очистке природных вод, суспензий, соков, сиропов и т. д. Породы, сложенные опалом (трепел, диатомит, опока), по данным Л. Г. Гурвича [1940], проявляют, кроме того, и каталитические свойства при полимеризации ненасыщенных углеводородных нефтепродуктов.

По химическому составу опалы представляют собой водосодержащий кремнезем. Количество воды колеблется от 1 до 28%, обычно — от 3 до 13%, в благородных опалах — от 6 до 10%. Существуют почти безводные опалы. Распространенные элементы-примеси в опалах — Mg, Ca, Al, K, Na,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , а в опалах коры выветривания серпентинитов — Cr, Ni, Co, Mn. В некоторых опалах установлены примеси Zr, Ti,  $SO_3$ , не превышающие доли процента. Количество примесей  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  колеблется от десятых долей до 6—7%. Суммарное содержание CaO и MgO варьирует в пределах 1%. Количество щелочей не превышает 1%. Опалы с повышенным содержанием примесей выделяются как разновидности. В отдельных опалах наблюдается примесь органического вещества. Многие

разновидности, несмотря на минералогические, физические и структурные различия, имеют сходные химические составы.

Р. Айлер [1959], К. Краускоф [1963] показали, что растворимость опалов в водных растворах выше растворимости других минералов кремнезема (кварца, халцедона, тридимита и т. д.), что связано с различием в их структурах. Поскольку многочисленные разновидности опалов имеют структуру от аморфной до кристобалитовой, растворимость их различна. Величины растворимости для аморфных форм опалов также колеблются. Разброс объясняется размерами составляющих частиц, состоянием гидратации поверхности, а также наличием примесей внутри частиц кремнезема и на их поверхности.

При обычных температурах растворение тонко измельченного опала в воде происходит крайне медленно, лишь несколько частей на миллион ( $10^{-4}\%$ ) переходят в раствор за несколько месяцев. Диатомит по истечению двух лет создает концентрацию  $\text{SiO}_2$   $22 \times 10^{-4}\%$  в пресной воде и  $34 \times 10^{-4}\%$  в морской, причем в обоих случаях концентрация продолжает повышаться. В. Хьюг и Д. Волгер [Huang, Vogler, 1972] нашли, что растворимость опалов в воде увеличивается с увеличением содержания воды в самих опалах.

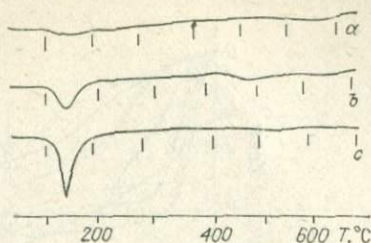
Исследования растворимости опалов в 0,01 М растворах слабокомплексирующих органических кислот (уксусной и аспарагиновой) и сильнокомплексирующих (салициловой и лимонной) [Huang, Vogler, 1972] показывают, что в первых растворимость опалов связана положительно и линейно с содержанием в них воды, во вторых это проявляется не так четко, но имеется тенденция к той же зависимости.

Растворимость опалов, как и других минералов кремнезема, определяется прежде всего температурой и составом растворителя. С увеличением температуры и pH раствора растворимость их возрастает [Краускоф, 1963].

Из-за относительно высокой растворимости опал в природе неустойчив, легко переходит в раствор и является основным поставщиком кремнезема, содержащегося в поверхностных водах. В поверхностных условиях опал сравнительно быстро дегидратируется с образованием кристобалита, тридимита, переходя в кварц.

Рис. 1. Три типа ДТ-кривых природных опалов [Jones et al., 1963].

*a* — молочный; *b* — коричневый  
обычный; *c* — коричневый.



**Вода в опалах.** Как указывалось выше, вода является значительной составной частью встречающихся в природе опалов. Часто количество воды определяет многие физические свойства опала. Наличие воды в опалах и формы ее нахождения определяются дифференциально-термическим (ДТ), термогравиметрическим (ТГ), инфракрасным (ИК) и дилатометрическим (ДД) методами.

Дифференциально-термический анализ всевозможных разновидностей опалов из разных месторождений позволил Д. Джонсу и др. [Jones et al., 1963] выделить в общих чертах три типа кривых ДТА: I тип — кривые без эндотермы или с незначительной эндотермой между 100 и 200°C (рис. 1, *a*); II тип — кривые с заметной плавной эндотермой, начинающейся в области 90°C с максимумом в области 125—140°C (см. рис. 1, *b*); III тип — кривые с резкой эндотермой, начинающейся при 90°C и максимумом при 140°C (см. рис. 1, *c*).

Кристаллитовые (К) и аморфные (А) опалы, включающие большинство благородных, показывают преимущественно I тип кривых ДТА. Кристаллит — тридимитовые опалы (КТ) — отличаются большим разнообразием кривых ДТА, давая все выше указанные типы. Эндотермический эффект на кривых ДТА, как доказали исследования Д. Джонса и Е. Сегнита [Jones, Segnit, 1971], связан с дегидратацией, а не с фазовыми превращениями низкотемпературного кристаллита в высокотемпературный, как считают Г. Джузепети и Ф. Веньял [Giuseppetti, Veniale, 1969].

Зависимость между типом кривых ДТА, количеством воды и составом опала, по данным Д. Джонса и др. [Jones et al., 1963], Е. Сегнита и др. [Segnit et al., 1965], не наблюдалась.

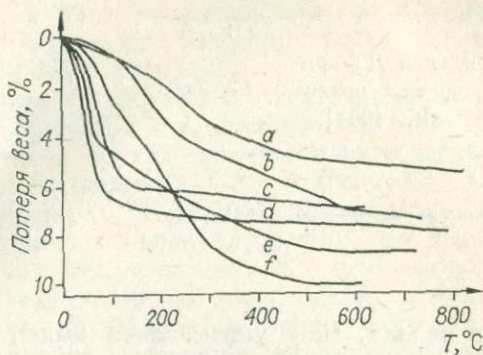
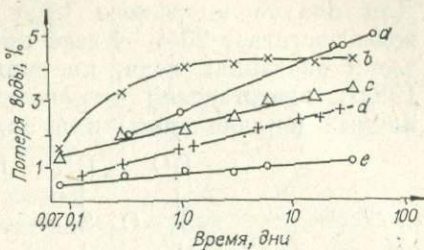


Рис. 2. ТГ-кривые природных опалов [Segnit et al., 1965].

*a* — *c* — опалы Южной Австралии: *a* — молочный благородный, *b* — молочный по дереву (оз. Эри), *c* — прозрачный деревянистый (оз. Эри); *d* — *f* — опалы Виктории: *d* — серый, *e* — темно-коричневый, *f* — коричневый.

Термогравиметрические исследования показывают, что опалы, которые дают выпуклую резкую эндотерму на кривых ДТА, быстро теряют вес при низкой температуре и незначительное количество при дальнейшем нагреве (рис. 2, *e*, *f*). Опалы, проявляющие небольшую эндотерму на кривой ДТА или без нее, показывают постепенное уменьшение веса, наблюдаемое до 500°C и выше (см. рис. 2, *a*, *b*). Промежуточный тип показывает резкую потерю веса при низких температурах, но продолжает терять вес в значительном количестве до 400°C (см. рис. 2, *c*, *d*). Различные скорости и потери воды из опалов наблюдаются при дегидратации в комнатных условиях (рис. 3). Опалы, дающие четко выраженные эндотермы, довольно быстро теряют воду (см. рис. 3, *b*), а опалы со слабой эндотермой или без нее выделяют воду постепенно (см. рис. 3, *a*, *c*, *d*, *e*). Эти заметные колебания скорости потери воды в опалах не связаны с различием в кристаллических структурах, а контролируются в основном поровой структурой опалов, размерами и распределением пор. Открытые поры в опалах, дающих резкую эндотерму, позволяют выйти воде сразу, как только поднимается в них давление пара. Опалы без эндотермы имеют закрытые поры, поэтому вода выходит путем диффузии через кремнезем. Поскольку статический нагрев опала дает время для диффузии воды, то кривые

Рис. 3. Кривые потери воды в природных опалах при низкотемпературной дегидратации [Segnit et al., 1965]. а, с, d, e — опалы, не дающие эндотерму; b — опалы, дающие резкую эндотерму.



потери веса в этом случае как для опалов с эндотермой, так и без нее однотипны (рис. 4, a, b, c). На вид кривых ДТА влияют размеры пор. Экспериментально установлено [Lakhanpal et al., 1955], что точка кипения воды повышается с уменьшением радиуса микропор. Следовательно, на кривых ДТА эндотермические пики при уменьшении размеров микропор должны смещаться в сторону более высоких температур. Опалы с наличием микропор одного размера должны терять воду в узком интервале температур, давая узкую эндотерму. Колебания в размерах микропор приводят к расширению эндотерм на кривых ДТА.

В структуре плотноупакованных однородных сфер максимальные размеры пор достигают 0,255 их диаметра. Если бы поры в благородном опале не были заполнены и сообщались между собой, то большая часть воды выходила бы быстро, однако этого не наблюдается из-за заполнения пор кремнеземом II генерации. В самих тонких порах и капиллярах физически адсорбированная вода, по данным вышеуказанных авторов, удерживается до 150°C. Следовательно, вода, выделяющаяся при статическом нагреве после 150°C, — химически связанная, а до 150°C — физически адсорбированная.

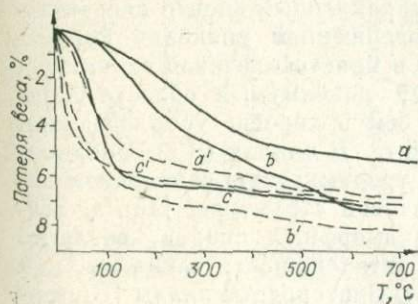
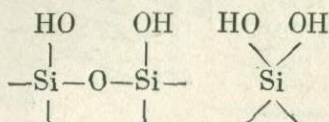


Рис. 4. ТГ-кривые (a, b, c) и кривые потери веса при статическом нагреве (a', b', c') природных опалов [Segnit et al., 1965].

Для опалов аморфного типа количество связанной воды достигает 20% от всей имеющейся в них. Химически связанная вода, по данным Р. Айлера [1959, 1982], представлена {гидроксильными в виде одиночных (силанольных) или парных групп:

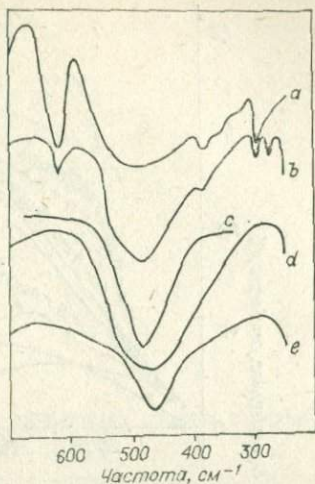


Выделение этих групп происходит между 200 и 600°C, причем раньше начинают выделяться парные гидроксилы. Силанольные группы освобождаются постепенно по мере повышения температуры. Некоторое количество силанольных групп может сохраняться даже при нагревании до 1000°C. Слои адсорбированной воды строятся на силанольной поверхности путем связывания водорода на поверхности гидроксильных. Эти слои затем переходят в капиллярную воду.

ИК-спектроскопическими исследованиями опалов [Giuseppetti, Veniale, 1969] установлено, что вид их инфракрасных спектров зависит от характера связи Si—O, упорядоченности структуры и состояния воды. Связь Si—O проявляется в длинноволновой области спектра (250—650 см<sup>-1</sup>), адсорбционные поглощения в области 900 см<sup>-1</sup> соответствуют связи Si—OH, которая у нагретых опалов может отсутствовать; в области 1440 см<sup>-1</sup> связи внутри тетраэдров SiO<sub>4</sub>, в области 3450 см<sup>-1</sup> связи H—OH, т. е. физически адсорбированной воды.

Между структурными разновидностями существуют небольшие различия в областях малых длин ИК-спектров и заметные различия в длинноволновой области спектра, которые связаны со структурой опалов (рис. 5). В опалах К инфракрасный спектр свидетельствует об отсутствии совершенной упаковки кремнекислородных тетраэдров в кристобалитовой структуре, поскольку адсорбционный максимум в области 620—380 см<sup>-1</sup> более слабый, чем в хорошо упорядоченном синтетическом кристобалите. В опалах (КТ) сорбционная картина похожа на тридимитовую с наличием несовершенной кристобалитовой структуры [Jones, Segnit, 1971]. ИК-спектры аморфных опалов, согласно данным вышеуказанных авторов, почти такие же, как и у тридимита (см. рис. 5). Благородные опалы [Giusep-

Рис. 5. ИК-спектры разновидностей опалов в длинноволновой области [Jones, Segnit, 1971].  
*a* —  $\alpha$ -кристобалит; *b* — опал К;  
*c* —  $\alpha$ -тридимит, *d* — опал КТ;  
*e* — опал А.



petti, Veniale, 1967] имеют ИК-спектр аморфной кислоты и кварцевого стекла, но с максимумом поглощения в области  $1100 \text{ см}^{-1}$  вместо  $950 \text{ см}^{-1}$ , характерного для последних.

У аморфных опалов наблюдается широкая плавная адсорбционная область в интервале  $3100\text{—}3850 \text{ см}^{-1}$  (2,6—3,2), связанная с наличием физически адсорбированной воды и поверхностных гидроксидов. При нагреве с потерей воды происходит постоянное смещение соответствующих групп ИК-спектров к более высоким частотам. Нагретые аморфные опалы дают большой адсорбционный пик в области  $3700 \text{ см}^{-1}$  и более слабый в области  $3550 \text{ см}^{-1}$ , указывая на присутствие одиночных и парных гидроксильных групп (рис. 6, *a—f*) [Jones, Segnit, 1971]. При  $1000^\circ\text{C}$  еще проявляется довольно резкий адсорбционный пик в области  $3740 \text{ см}^{-1}$  (2,67), связанный с наличием одиночных силанольных групп на поверхности.

Дилатометрическое исследование. Опалы (К) показывают на дилатометрических кривых очень резкое

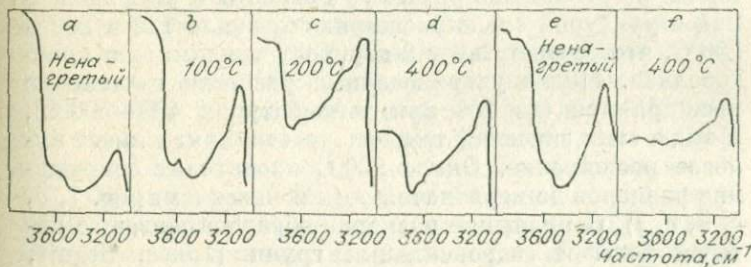


Рис. 6. ИК-спектры благородного опала (ненагретого и после нагрева в течение 24 ч) в области высоких частот [Segnit et al., 1965].

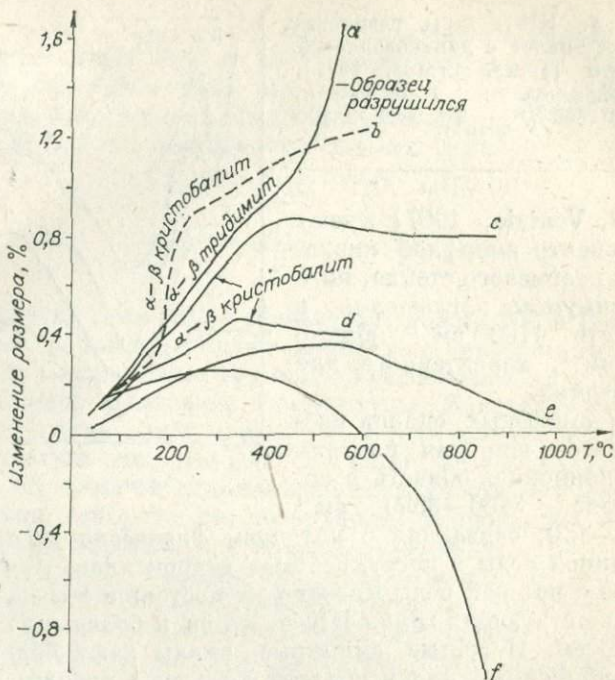


Рис. 7. Дилатометрические кривые природных опалов К и КТ [Jones, Segnit, 1969].

расширение при  $200^{\circ}\text{C}$ , благодаря переходу кристобалита из низко- в высокотемпературную форму (рис. 7, b) [Jones, Segnit, 1971].

Опалы КТ в зависимости от степени упорядоченности ведут себя по-разному. Разности с упорядоченной структурой слабо расширяются около 120 и  $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ , что соответствует  $\beta$ -переходу тридимита и кристобалита. Менее упорядоченные разности постепенно расширяются (до 1% при температурах  $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ ), а выше этих значений температуры материал имеет нулевое расширение. Около  $900^{\circ}\text{C}$  происходит сокращение размеров до первоначальных и менее (см. рис. 7, a, c, d, e, f). Сокращение размеров образцов связано с потерей воды и гидроксильных групп [Jones, Segnit, 1969, 1971].

Аморфные опалы при дилатометрических исследованиях ведут себя различно [Jones, Segnit, 1969, 1971],

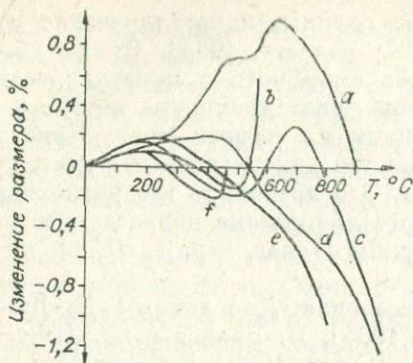


Рис. 8. Дилатометрические кривые природных опалов аморфного типа [Jones, Segnit, 1969].

*a, b, c, d, f* — опалы Южной Австралии: *a* — прозрачный опал (Андамука), *b, c, f* — серые опалы (Кубер Педи), *d* — прозрачный опал (Монтаби), *e* — древеснистый опал Нового Южного Уэльса (Вайт Клифф).

но обычно картина такова: до температуры 200—250°C наблюдается расширение образцов, поведение от указанной температуры до 400—500°C разнообразно, но около 450—650°C снова наблюдается некоторое расширение (рис. 8). При более высоких температурах идет сильная усадка. Расширение образцов аморфного типа опалов при 200°C может коррелироваться с началом потери парных гидроксильных групп. До 200°C происходит обычное термическое расширение сфер кремнезема, связанное с потерей воды и гидроксильных слоев с сопутствующим выходом физически адсорбированной воды из крупных пор. Выше начинается окончательная потеря гидроксильных групп, приводящая в итоге к заметной усадке. Толщина слоя гидроксидов составляет 0,3% на сферах диаметром 200 нм, а на сферах 20 нм толщина приблизительно 3%, поэтому полное отделение гидроксидов от мелких сфер может привести к теоретической линейной усадке на 3%. Однако при 900°C усадка, наблюдаемая на дилатометрических кривых, достигает только 1,2%, хотя, как видно на кривых, это не окончательное значение усадки.

**Структура благородных опалов.** Рентгенографические исследования показали, что эти опалы можно раз-

делить на две группы: кристаллические и аморфные [Забелин, 1962; Sanders, 1964]. Опалы обычно представляют смесь аморфного и кристаллического кремнезема, степень кристалличности которого варьирует между образцами из разных мест. Кристаллические фазы определяются как различные формы кристобалита, тридимита. Это позволило все разновидности природного водного кремнезема подразделить по структуре на три группы [Jones, Segnit, 1971], которые описаны выше.

Благородные опалы, по данным Д. Джонса и др. [Jones et al., 1964], П. Балиса и др. [Bayliss, Moles, 1965], Р. Гри [Greer, 1969], в большинстве рентгеноаморфны и редко проявляют структуру кристобалита и тридимита. При этом рентгеноаморфность, как правило, присуща благородным опалам осадочного происхождения, а опалы из вулканических пород характеризуются структурой кристобалита и тридимита, что отмечено П. Даррахом и Д. Сандерсом [Darragh, Sanders, 1969].

Несмотря на сходство благородного и обычного типов опалов в отношении рентгеновской структуры, химического состава, термогравиметрических и дифференциальных термических кривых, первый из них обладает яркой цветовой игрой, тогда как у второго она отсутствует.

Д. Пенс [Pense, 1964] впервые сообщил о том, что природный благородный опал состоит из закономерно расположенных очень маленьких шариков кристобалита, пространство между которыми заполнено аморфным гелем кремнезема. Дальнейшему выяснению структуры благородных опалов посвящено множество работ как зарубежных [Sanders, 1964, 1966, 1974, 1975, 1976; Jones et al., 1966; Monroe, 1969; Greer, 1969; Darragh et al., 1965, 1966, 1976], так и отечественных ученых [Забелин, 1961; Дорфман и др., 1971; Балакирева и др., 1971]. С помощью электронной микроскопии установлено, что благородные опалы и осадочных, и вулканических пород сложены однородными по размеру частицами кремнезема почти сферической формы с диаметром от 150 до 450 нм.

Сферы по своему внутреннему строению не однородны, а сложены мелкими глобулами и являются, таким образом, вторичными образованиями. В осадочных благородных опалах первичные глобулы имеют

размеры около 50 нм в диаметре и укладываются внутри вторичной сферы правильными концентрическими слоями (таких слоев в сфере может насчитываться до 6). В благородных опалах из вулканических пород первичные глобулы имеют размеры около 10 нм и расположены внутри вторичной сферы беспорядочно. Эти благородные опалы обладают некоторой степенью кристалличности и наряду со сферами содержат кристаллы тридимит-кристобалитовой структуры неправильного облика с размерами до 20 нм, которые расположены в массе однородных сферических частиц. При большой степени кристалличности некоторые кристаллы имеют форму игл до 20 нм в ширину и до 1000 нм в длину [Sanders, 1975].

Часто в природных благородных опалах вторичные частицы кремнезема деформированы. При значительной степени деформации частицы из сфер превращаются в многогранники ромбододекаэдрического типа.

Сферы в опале уложены в основной массе по принципу плотнейшей кубической упаковки, но имеются слои и участки с гексагональной упаковкой. Как установлено [Sanders, 1964, 1966], кубическая упаковка является гранецентрированной.

При смене одного порядка упаковки на другой образуются нарушения в структуре опала. Существующие дефекты в упаковке частиц кремнезема аналогичны дефектам, имеющим место в атомных и молекулярных упаковках кристаллов. Структура благородного опала содержит примеры дислокаций и точечных дефектов. Часто в структуре благородного опала наблюдается двойникование, которое подчиняется шпинелевому закону [Cole, Monge, 1967].

При упаковке сфер между ними возникают пустоты, которые в идеале являются «тетрагональными» или «октаэдрическими» и лежат в той же плоскости, что и сферы. В благородных опалах эти пустоты заполнены преимущественно аморфным гидратированным кремнеземом, структура которого в электронном микроскопе не проявляется. Таким образом, благородный опал представляет как бы смесь двух разновидностей кремнезема — осадка частиц и геля, образованных, вероятно, на разных стадиях из разных зольей кремнезема и обладающих разными физическими свойствами, поэтому частицы кремнезема в опале можно отнести

к кремнезему I генерации, а гель в порах — к кремнезему II генерации.

**Дифракция света в благородных опалах.** Сферы кремнезема и пустоты между ними оптически прозрачны, но на границе сфер и пустот, которые заполнены кремнеземом II генерации, возникает разница в показателях преломления, обуславливающая оптические неоднородности в теле опалов. Благодаря монодисперсности и правильной упаковке сфер, эти неоднородности располагаются на одинаковых друг от друга расстояниях, образуя трехмерную решетку в опале, способную дифрагировать свет. Если расстояние между этими неоднородностями того же порядка, что и длины волн видимого света (400—800 нм), наблюдается иризация.

Дифракция света в благородных опалах аналогична дифракции рентгеновских лучей на атомах кристаллов, поэтому можно применить ее законы к дифракции света в опале [Sanders, 1964; Darragh et al., 1976]. Условия появления дифрагированной волны ( $\lambda$ ) для рентгеновской дифракции даются уравнением Брегга  $n\lambda = 2d\mu \sin \Theta$ , где  $n$  — порядок отражения,  $\mu$  — показатель преломления,  $d$  — расстояние между плоскостями пустот,  $\Theta$  — угол появления дифрагированной волны. Наибольшее отражение дифрагированных лучей возникает, когда  $n = 1$ , а наибольшая длина волны появляется, когда угол  $\Theta = 90^\circ$  и, следовательно,  $\sin \Theta = 1$ . В этих условиях  $\lambda_{\max} = 2d\mu$ , если принять  $\mu = 1,45$ , то  $\lambda_{\max} = 2,9d$ . Расстояние между пустотами путем геометрических преобразований можно выразить через параметр решетки  $a_0$ , образованной сферами кремнезема, и тогда максимальная длина волны, которая может быть дифрагирована гранецентрированной кубической решеткой, найдется из уравнения  $\lambda_{\max} = \mu 2a_0 \sqrt{3}$ . Поскольку у той же решетки параметр связан с диаметром сфер ( $D$ ) зависимостью  $a_0 = D\sqrt{2}$ , то  $\lambda_{\max} = 2,37D$ . Таким образом, цвета, которые можно наблюдать в опале, зависят от размеров сфер, определяющих параметр решетки, а также от расстояния между пустотами, которое определяет максимальную длину волны.

Для плоской поверхности минимальная длина волны ( $\lambda_{\min}$ ), которая может дифрагировать, находится из уравнения  $\lambda_{\min} = \lambda_{\max} \sqrt{1 - 1/\mu^2} = 0,72\lambda_{\max}$  [Sanders, 1964].

Таким образом, для опала, который дает красный цвет,  $\lambda_{\max} = 700$  нм, наименьшая видимая длина волны — это зеленый цвет  $\lambda_{\min} = 500$  нм, если образец имеет плоскую поверхность. Более короткие длины волн будут появляться на искривленной поверхности при меньших углах. Наличие дефектов и двойников несколько видоизменяет выводы, сделанные из модели, в которой сферы кремнезема уложены строго гранцентрированным образом.

Интенсивность дифрагированного света зависит от оптических свойств сфер кремнезема и матриц. При разнице в показателях преломления интенсивность дифрагированного света усиливается, а при отсутствии таковой дифракция света совсем не происходит, поскольку опал становится однородной средой для лучей света. Лучший эффект, согласно А. Гаскину и П. Даррагу [Gaskin, Darragh, 1970], достигается при разнице в показателях преломления, равной 0,02. «Рассеивающий» фактор и, следовательно, интенсивность дифрагированного света определяются также степенью заполнения пустот между сферами цементирующим кремнеземом. Если цементирующий кремнезем полностью заполняет пустоты, то опал становится прозрачным, и при наличии оптимальной разницы в показателях преломления сфер и заполняющего кремнезема интенсивность дифрагированного света максимальна. При частичном заполнении пустот опал становится молочно-белым, полупрозрачным или слабо просвечивающим, и дифрагированные цвета на этом фоне ослабляются из-за того, что белый фон отражает свет. Поэтому черные опалы выглядят более эффектно, чем белые.

### 1.3. Благородные опалы как ювелирное сырье

Благородный опал, согласно предложенным классификациям [Ферсман, 1920; Соболевский, 1971; Киевленко, 1980], является драгоценным камнем второго порядка наряду с топазом, цирконом, гранатом, турмалином, аметистом и др. Этот минерал с древних времен высоко ценился, благодаря своему уникальному свойству — великолепной цветовой игре. Это явление, связанное с дифракцией света, называется при-

зацией. Иногда его неправильно считают опалесценцией, но Г. Смит [1980] резонно указывает на то, что термин «опалесценция» может употребляться только в случае молочно-белого или перламутрового света, отражающегося от обычного опала и некоторых других драгоценных камней, таких как лунный камень. В отличие от других драгоценных камней благородные опалы не поддаются стандартизации, поскольку они играют, переливаются, меняют свои цвета в зависимости от направления света или угла поворота самого образца. И нет критерия, на основе которого можно было бы описать все разнообразие цветов и рисунков этого уникального минерала. Поэтому особенность благородного опала как ювелирного сырья в том, что каждый его образец индивидуален, неповторим и ценен.

Благородному опалу как ювелирному сырью и минералогическому объекту посвящены великолепные, прекрасно иллюстрированные работы Барри О'Лири [O'Leary, 1984a, б], в которых дано полное, обстоятельное описание всех его разновидностей. На основе этих материалов мы кратко охарактеризуем встречающиеся разновидности.

Благородные опалы различаются по цвету всей массы, характеру рисунка и основному цвету иризации. По цвету всей массы выделяются две разновидности благородных опалов — белые и черные. По характеру рисунка в благородном опале можно выделить арлекин, в котором цветовая игра представлена в виде пестрых разнообразной формы и величины участков и напоминает мозаику. В зависимости от формы и вида играющих участков можно выделить арлекины: звездчатый — когда играющие участки выходят радиально из центрального ядра; клетчатый — форма играющих участков близка квадратной; гексагональный — с очень редкой картиной, когда играющие участки имеют гексагональный облик; флаговый — форма играющих участков близка треугольной и напоминает развевающиеся флаги; палитровый — рисунок игры напоминает палитру художника; встречаются арлекины, у которых цветовой рисунок напоминает листья клевера, букеты цветов, рыбу чешую. Когда в арлекиновых опалах преобладает какой-либо цвет иризации, то выделяют его разновидности, голубые, зеленые и д. т.

Другие разновидности благородного опала: абандерада — цветовая игра в виде горизонтальных широких размытых ровных полос; когда полосы узкие и четкие, опал относят к ленточной разновидности; китайские письма — причудливые образования обыкновенного опала с благородным, напоминающие китайские иероглифы; опаловые глаза — при заполнении благородным опалом пустот возникает рисунок, похожий на глаз; радужный опал — нежно иризирующие близко расположенные узкие изогнутые слои, напоминающие радугу; контра люз — опал, показывающий цветовую игру, когда рассматривается на свет; пламенный опал, или танец огня, — цветовая игра похожа на языки пламени; вуалевый опал — цветовая игра проявляется как плавающий легкий газ с мягкой иризацией; травяной опал — цветовая игра напоминает травинки; моховый опал — рассеянные зеленые блестки, напоминающие мох; почной камень — любой опал такого высокого качества, что он сверкает цветами даже в тусклом свете и особенно при искусственном освещении; пинфайр — играет очень мелкими точечных размеров (менее 1 мм) пятнами; звездчатый опал — показывающий четкую звездчатость вследствие дифракции от точек, ориентированных вдоль их плоскостей нарушения; искристо-звездчатый опал — в основной массе черного обыкновенного опала мелкие играющие точки образуют звездчатую структуру; азулес — гелеобразный опал с легкой голубой и розовато-лиловой иризацией; ллувизандо — картина иризации похожа на солнечные блики в воде; водянистый опал — редкая картина необыкновенной подвижности, которая, кажется, не зависит от поворота камня и всегда движется в одном и том же направлении; небесный опал — играющий всеми спектральными цветами, напоминающими закат с отдельными мелкими легкими облаками; переливчатый опал — цвет перекачивается от одной стороны образца к другой при его вращении.

Все разнообразие игры благородных опалов не ограничивается выше приведенными разновидностями. Иногда отнести благородный опал к определенной разновидности бывает очень трудно, поскольку один и тот же образец может давать несколько видов иризационной игры.

Благородные опалы классифицируют также по генезису. В этом отношении выделяют: галечниковый,

который встречается в виде жил и карманов в железистых конкрециях; опал, ассоциирующий с песчаником — песчанистый (иногда его называют трубчатым); «опал в матрице» — это темно-коричневая железистая конкреция, в которой мириады тончайших трещинок, пронизывающих породу, заполнены призматическим благородным опалом, поэтому изделия из такой конкреции выглядят весьма эффектно; «яванский орех» — еще одна форма опала, представляющая собой железистую конкрецию, сердцевина которой заполнена благородным опалом.

Ценность опала определяется при использовании его в ювелирном производстве. Приняты критерии его качества: во-первых, яркость — более яркие имеют более высокую стоимость, черные опалы ценятся дороже, чем белые; во-вторых, рисунок иризации — наиболее ценен камень, который дает картину ярких цветов по всей поверхности и имеет необычайный облик рисунка. Так же как и для других драгоценных камней, ценность благородных опалов возрастает с размером. Стоимость благородных опалов зависит также от степени прозрачности — более прозрачные (так называемые кристаллические) ценятся более высоко. Качественный благородный опал должен быть без трещин и других изъянов. Стоимость благородных опалов на рынке колеблется в зависимости от многих факторов. Большое влияние на цену этого минерала, как и вообще на драгоценные камни, оказывает мода. Стоимость благородных опалов подвергается колебаниям в зависимости от находок новых месторождений, от поступления на рынок синтетических материалов и т. д.

Поскольку благородный опал — драгоценный камень с невысокой твердостью (5,5—6), он легко поддается обработке. Обычно опалу придают форму кабошона, полусферы или капли. Часто благородный опал используется ювелирами в виде отполированных пластинок. Нередко опал применяется в ювелирных дублетах и триплетах в виде очень тонких пластин, на которые сверху наклеиваются полусферы из кварца, хрусталя или стекла. Ювелирные изделия из благородного опала требуют осторожного обращения из-за его невысокой твердости.

Наличие пористости в благородных опалах заставляет оберегать его от жировых и органических

веществ, а также от легко проникающих красителей. Следует избегать высокотемпературного нагрева опалов (свыше 700°C), после него исчезает их дифракционная игра. В связи с длительным процессом дегидратации в опалах со временем может происходить потеря прозрачности некоторых сортов и даже их растрескивание. Для предотвращения этих нежелательных явлений благородные опалы часто покрываются сверху тонкой прозрачной пленкой органического стекла или идут на изготовление дублетов и триплетов.

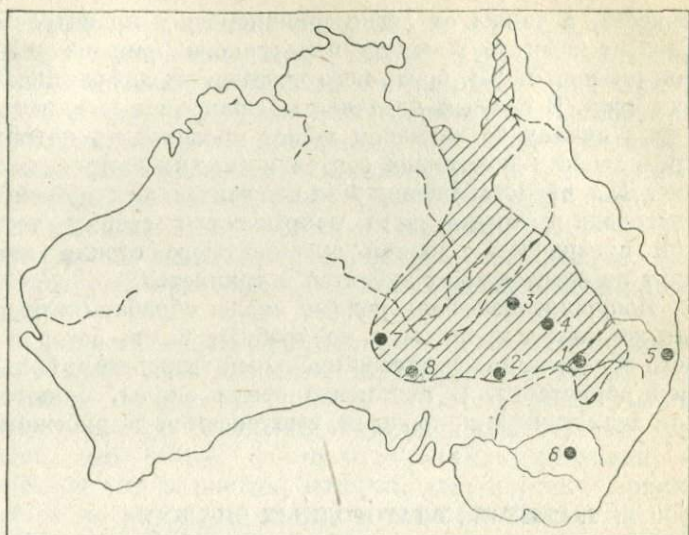
Искусственные благородные опалы обрабатываются так же, как и природные, но требуют более осторожного обращения в силу своей меньшей твердости и большей пористости. В настоящее время опалы, близкие или аналогичные природным, выпускаются за рубежом.

## 2. ГЕНЕЗИС БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ

Благородные опалы известны в гидротермальных образованиях (эндогенные) и в древних корах выветривания (экзогенные). На долю первых приходится 5% мировой добычи, на долю месторождений кор выветривания — 95%.

### 2.1. Месторождения кор выветривания

Несмотря на то что разновидности обыкновенных опалов образуют крупные скопления в корах выветривания пород различного генезиса и состава (например, пеликаниты в коре выветривания гранитов, хлор-опалы и другие опалсодержащие агрегаты в коре выветривания основных и ультраосновных пород), месторождения благородных опалов очень редки и установлены только в коре выветривания осадочных пород монтмориллонитового состава в Австралии, где месторождения расположены в сухих внутренних районах. Опалоносный район приурочен к Большому Артезианскому бассейну (рис. 9), сложенному меловыми и третичными отложениями, на которых развита кора выветривания, представляющая собой морские и лагунные терригенные кварцево-глинистые отложения. Австралийскими геологами [Connah, Hubble, 1960] в коре выветривания на месторождениях благородного



*Рис. 9.* Обзорная карта месторождений благородных опалов Австралии.

1 — Лайтинг Ридж, 2 — Уайт Клифф, 3 — Ироманга, 4 — Кунномуля, 5 — Тинтенбар, 6 — Роки Бридж, 7 — Кубер Педи, 8 — Андамука. Заштрихована область Большого Артезианского бассейна.

опала выделено три зоны (рис. 10): нижняя, представленная серыми и белыми каолиновыми глинами, постепенно замещающими материнские породы; средняя, окрашенная окислами железа в красные и желтые тона, сложенная каолиновым материалом; верхняя — силифицированные породы мощностью до 15—20 м. В низах зоны это фарфоровидные породы, выше они становятся грубозернистыми и приобретают сфероидальную структуру и несут следы переотложения кремнезема. Суммарная мощность коры выветривания колеблется от 6—15 до 50—60 м. Скопления опала находятся в самых низах коры, в сравнительно слабо выветренных материнских породах — серых и буроватых глинах монтмориллонитового состава, а также в глинистых и известковых песчаниках с прослоями гипса и кварцевых конгломератов, и лишь на некоторых месторождениях они располагаются в бледноокрашенной каолиновой зоне. Непосредственно ниже опалосного горизонта залегает хорошо выраженный прослой высокожелезистого и кремнеземистого мате-

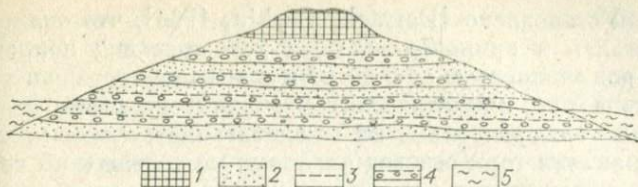


Рис. 10. Схематический разрез месторождений благородных опалов Австралии.

1 — кремнистый панцирь (мощность 4—5 м); 2 — каолины и глинистые песчаники (25—30 м); 3 — силифицированный и ожелезненный прослой песчаника (до 50 см); 4 — опалоносная порода, глины с желваками опала (от 1,3 до 2 м); 5 — современные аллювиальные отложения.

риала — зальбанда [Чекин, Беляев, 1973; Конноли, 1980; Хирн, 1980].

На австралийских месторождениях опал обычно встречается в полостях, образованных на месте пересечения бентонитовых слоев с вышележащими пористыми породами в виде пластин, в трещинах и пустотах выщелачивания. Пустоты образуются по всей массе под действием слабых деформаций или при удалении окаменелостей и минералов путем разложения или растворения. Распределение опала очень неравномерно, многие трещины остаются незаполненными. Большинство трещин расположено в верхней части бентонитовых пачек, ориентированы они горизонтально, согласно со слоистостью. На некоторых месторождениях трещины иногда простираются вкрест слоистости и проникают на небольшие расстояния в перекрывающие и подстилающие породы. Если в бентоните много опала, окружающие осадочные породы, как правило, не окремнены. Часто опал встречается в виде эллипсоидальных желваков, имеющих на одной стороне «протуберанцы» в виде «слезных капель». На месторождениях Куннамупла и Ироманга встречается так называемый галечниковый благородный опал, когда опалоносный горизонт сложен конгломератоподобными породами. Опал встречается в интерстициях конгломерата и в виде поверхностной пленки и оболочки на валунах, а также в виде прожилков, секущих валуны и глины. Часто благородный опал замещает органические и неорганические материалы — раковины и кости животных, растительные остатки, скопления гипса, известковые конкреции.

Установлено [Darragh, Gaskin, 1966], что опал отлагался в приповерхностных условиях под покровом пород мощностью от 5 до 40 м в течение третичного периода при климатических условиях, не очень отличных от современных. За миллионы лет сухой климат ограничил горизонт вод опаловых месторождений четко обозначенными формационными плотинами, такими как бентонитовые слои. За исключением соседних водных траппов породы просыхали на много метров в глубину.

**Источники кремнезема и формы его переноса в природе.** По данным Д. Джонса и Е. Сегнита [Jones, Segnit, 1966], имеются два возможных источника кремнезема для благородного опала, образованного в коре выветривания. Первым источником мог быть, как считает Р. Робертсон [Robertson, 1963], аморфный или кристобалитовый кремнезем, присутствующий в песчанистых глинах, залегающих на опаловом уровне, который, растворяясь, может образовать насыщенные водные растворы или золь. С другой стороны, процесс, который ведет к образованию коры выветривания, может освобождать большие количества свободного аморфного кремнезема. Образование коллоидного кремнезема из природных минералов демонстрируют эксперименты по разложению биотита разбавленной серной кислотой [Jones et al., 1966]. Установлено, что биотит разлагается с удалением всех катионов, за исключением аморфного кремнезема. Электронно-микроскопические исследования этого материала показали, что он сложен из мелких сфер кремнезема 50 нм в диаметре. Подобные сферы кремнезема могут возникнуть при разрушении природных минералов (полевого шпата, мусковита, каолинита) в условиях латеритного выветривания и непосредственно перейти в коллоидное состояние. Такой материал может удерживаться в суспензии в течение долгого времени (хотя часть может раствориться, давая насыщенный раствор) и при соответствующих условиях выпоситься на опаловый уровень.

По заключению П. Дарраха и др. [Darragh et al., 1966], обильные источники легкорастворимого кремнезема находятся во многих осадках. Выветрелые полевые шпаты каолинизировались «на месте», освободив кремнезем в растворенном виде. Диагенетические изменения, связанные с бентонитом, также продуцируют

кремнезем опаловых разновидностей. Аморфные кремнистые образования и частицы вулканического пепла наблюдаются в некоторых слоях вмещающих пород.

Оригинальные эксперименты Р. Педро [1971] по выветриванию горных пород чистой водой показывают, что независимо от термогидрологических условий и состава исходных пород всегда появляется фильтрат одного и того же типа и состава. Фильтраты обогащены кремнеземом, полностью отсутствует железо и всегда в их состав входят катионы оснований, особенно щелочи. Фильтрат представляет белую опалесцирующую жидкость с  $\text{pH}=9$ . Рентгеновское изучение подтвердило аморфный характер взвеси, а под электронным микроскопом была обнаружена ее глобулярная структура. При упаривании фильтрата кремнезем блокирует все процессы формирования новообразований в нем и происходит только полимеризация кремнезема при бездеятельности других катионов, содержащихся в фильтрате.

**Представления о механизме образования благородного опала кор выветривания.** По Д. Джонсу и Е. Сегниту [Jones, Segnit, 1966], отложение опала происходит в узкой зоне, содержащей открытые трещины, или в интерстициях конгломерата, расположенных между непроницаемой нижележащей глиной и более проницаемым горизонтом песчаника с примесью глинистого вещества. Раствор кремнезема может просачиваться вниз до этого уровня, заполняя поры и трещины. Если в ходе просачивания сферы выросли до их окончательного размера, то они могут быть отфильтрованы нижележащей глиной, действующей как полупроницаемая мембрана. Поры и открытые трещины постепенно заполняются сферами, которые укладываются совместно и занимают весь свободный объем. Доказательством этого механизма служат особенности заполнения опалом узких жил в глине. Иногда наблюдается расщепление параллельно сторонам горизонтальных жил. В идеальном случае слой благородного опала находится между двумя слоями равной толщины опала обыкновенного. Тонкая жилка опала образуется в течение неоднократного протока воды, обогащенной кремнеземом. Золевая суспензия с относительно невысоким содержанием кремнезема заполняет трещину, глина с обеих стенок адсорбирует воду, а отфильтрованные сферы кремнезема нарастают в виде плотных слоев геля на каждой

стенке. За длительное время слои геля окончательно заполняют трещину.

На границе жилы переходят в обыкновенный опал путем дальнейшего отложения кремнезема в пространство между сферами. Более быстрое отложение кремнезема в виде сфер в конце заполнения может привести к слою благородного опала в центре жилы. Там, где жила негоризонтальна, играющие слои в опале почти горизонтальны, что связано с заполнением трещины снизу вверх. Этот механизм объясняет частое отсутствие усадки, которая характерна для опала, и явление заполнения опалом всего свободного объема при осаждении в жилах или в конгломерате, а также замещение раковин и других органических остатков.

Многие данные наблюдений за природными опалами дали возможность предположить [Darragh et al., 1966], что опал образуется при медленном испарении грунтовых вод в очень ограниченных локализованных участках, находящихся под мощным слоем пород, которые изолируют систему от сезонных колебаний. Основному опаловому слою свойственно располагаться в верхней зоне бентонитового слоя под покровом пористого глинистого сланца, где создаются условия, которые позволяют стабилизировать концентрацию грунтовых вод путем выпаривания. Вода испаряется с уровня жидкости по пустотам со скоростью, ограниченной градиентом давления пара или проницаемостью покрывающей породы, но уровень грунтовых вод остается почти постоянным из-за притока грунтовых вод соседних участков.

**Строение частиц и механизм их роста.** Электронно-микроскопическое исследование протравленной поверхности природного благородного опала показывает, что сферические частицы, слагающие его, являются вторичными образованиями и состоят из первичных глобулярных частиц 30—40 нм в диаметре. В хорошо развитых вторичных частицах ядро окружено концентрическими зонами первичных глобуль. Опал с зеленой и голубовато-фиолетовой игрой сложен из вторичных сфер, состоящих из двух концентрических зон вокруг малого ядра. Опал, играющий красным цветом, сложен сферами 250 нм в диаметре, которые могут иметь несколько зон (до 6) вокруг ядра.

Рост сфер кремнезема представляет сложное явление и в основном происходит путем поверхностного на-

растания (реакция конденсации и агрегации) [Pier, 1965; Darragh et al., 1966; Jones, Segnit, 1966].

Совершенство вторичных сфер определяется, по П. Даррагу и др. [Darragh et al., 1966], плотностью золя. Более совершенные сферы, вероятно, развились в разбавленной среде, в которой возможно свободное движение первичных частиц, в то время как частицы обычного опала образуются в плотном концентрированном золе.

Совершенные вторичные сферы наблюдаются в благородном опале, где почти идеальные сферы одного размера образуют правильные слои. В обыкновенном опале вторичные сферы могут быть так бесформенны, что укладка в правильные слои невозможна.

**Механизм укладки сфер.** Особой чертой природных опалообразующих систем является то, что сферы формируются и упорядочиваются в спокойной обстановке, и поэтому предполагается, что вторичные сферы опала растут в среде с плотностью, достаточной для удержания частиц суспензированными до тех пор, пока продолжается рост вторичных частиц. Когда вторичные сферы становятся достаточно большими, происходит осаждение, и частицы объединяются в правильную структуру, построенную от основания. В этих плотно упакованных структурах дальнейший рост сфер путем нарастания первичных частиц невозможен. Как предполагают П. Дарраг и др. [Darragh et al., 1966], очень разбавленная среда должна способствовать раннему осаждению относительно небольших частиц и приводить к образованию структуры опала, дающего только фиолетовую игру. Среда с большей вязкостью, по их мнению, сохраняла сферы в ростовом положении до тех пор, пока их размеры не достигали характеристик опала с зеленой или красной игрой. Этими авторами подсчитано, что в сферической полости при имеющемся на месторождениях Австралийского опалового поля термическом градиенте  $0,05^{\circ}\text{C}$  на метр слой благородного опала до 1 см на глубине 40 м может отложиться за 5 млн. лет.

**Процесс цементации.** В природе вторичные сферы [Darragh et al., 1966], а также первичные глобулы удерживаются друг с другом относительно слабыми связями. Структура благородного опала, по-видимому, остается мягкой и нецементированной в течение длительного времени. В результате высыхания генера-

ции разных слоев одновременно механически деформируются, но пока еще в мягких условиях. Эффект, вызванный сжатием в период упаковки, можно наблюдать при электронно-микроскопическом исследовании природного опала.

Затвердевание структуры под действием дальнейшего осаждения кремнезема и деформация сфер при высыхании дают степень прозрачности, требуемую для проявления оптического дифракционного эффекта в опале, при этом качество игры сильно зависит от степени заполнения пустот между сферами. Если все оптические нарушения устранить отложением кремнезема между сферами или их плотным сжатием, то игра цветов может вовсе исчезнуть.

## 2.2. Месторождения гидротермального генезиса

Гидротермальные месторождения приурочены к молодым складчатым областям и генетически связаны с вулканическими породами. Вмещающими породами являются туфогенные породы и эффузивы основного, среднего и кислого состава, обычно гидротермально измененные. Большого практического значения месторождения не имеют и вызывают, скорее, геологический интерес в генетическом отношении. Благородный опал приурочен к трещинам, полостям и первичным пустотам, слагает редкие прожилки в обыкновенном опале, а также желваки в различных полостях. Размер полостей иногда достигает 20 см в диаметре, а мощность прожилков от 1 до 10 см. С благородным опалом ассоциируют обыкновенный опал, халцедон, пирит, марказит, антимонит, гипс, цеолит, хлорит, иногда киноварь. Окраска опалов и их цветовая игра разнообразны, встречаются очень ценные красивые разновидности опалов, однако они обладают способностью к растрескиванию, из-за чего ценность их падает. Гидротермальные месторождения благородного опала известны в Чехословакии (Либанка, Симолика), СССР (Восточные Карпаты, Забайкалье), в Гондурасе, Мексике (Керетаро), США (Харт-Мунтин, Рейнбоу-Ридж) и в Австралии (Спрингшэу, Роки-Бридж). На месторождении Роки-Бридж благородный опал встречается в пустотах интенсивно разложившегося базальта и в почвенном слое, образовавшемся за счет базальтов,

в виде кусочков размером до грецкого ореха и протяженных прожилков во вмещающих породах, которые, по-видимому, фиксируют каналы, проводившие минералообразующие гидротермальные растворы.

Предполагается, что гидротермальный благородный опал образуется в результате отложения кремнезема из пересыщенных гидротермальных растворов в приповерхностных условиях [Darragh, Sanders, 1969; Чекин, Беляев, 1973]. Выпадение кремнезема связывается с уменьшением его растворимости вследствие понижения температуры растворов, которая, согласно тем же данным, не превышала 150°C. В зависимости от температуры, скорости поступления растворов, концентрации и состава растворов происходило отложение обыкновенного или благородного опала, однако истинное значение параметров среды образования той или иной разновидности не изучено до последнего времени.

---

## Глава II

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ

Поскольку благородные опалы по химическому составу являются в основном аморфным кремнеземом, то особенности и закономерности химии кремнезема присущи в равной мере им и служат основой синтеза. Необходимо рассмотреть некоторые аспекты химии кремнезема, важные не только для синтеза благородных опалов, но и их генезиса в природе.

На основе структуры благородных опалов процесс их синтеза можно разбить на ряд этапов: 1) получение монодисперсных частиц кремнезема диаметром 150—350 нм; 2) упаковка частиц в структуру; 3) упрочнение структуры; 4) заполнение пор в структуре золев кремнезема с последующим его гелеобразованием.

На каждом из этапов приходится иметь дело с различными состояниями и формами кремнезема, поэтому каждый этап характеризуется своими особенностями и закономерностями, из-за чего получение искусственного благородного опала становится трудной задачей.

# 1. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ КРЕМНЕЗЕМА

## 1.1. Растворимость кремнезема, коллоидообразование, свойства коллоидов

**Растворимость кремнезема.** Кремнезем — типичное слабо растворимое соединение. Между растворенным кремнеземом и твердой его фазой устанавливается равновесная концентрация. Приближение недосыщенных и пересыщенных растворов к равновесной концентрации при температуре 22—27°C, по данным К. Р. Краускопфа [1963], для различных типов аморфного кремнезема приведено на рис. 11.

Растворение и осаждение кремнезема представляют реакции гидратации и дегидратации, катализируемые ионами  $\text{OH}^-$ ,



На процессы растворения кремнезема оказывают влияние следующие факторы: температура, величина pH, наличие ионов и твердых веществ в растворе.

Изменение растворимости аморфного кремнезема от pH при температуре от 0 до 200°C, по данным Г. Ока-

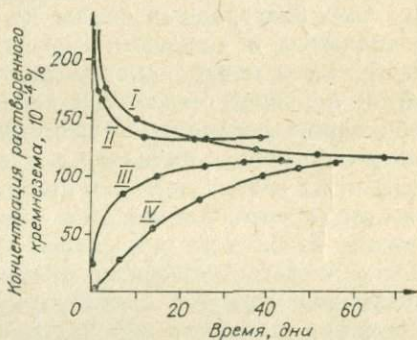


Рис. 11. Приближение к равновесной концентрации недосыщенных (III, IV) и пересыщенных (I, II) растворов кремнезема [Краускопф, 1963].

I — воды горького источника (pH 7,7—8,3); II — раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , нейтрализованный HCl (pH 7,3—7,9); III — разбавленный раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (pH 7,4—8,3), нейтрализованный HCl и подвергнутый старению; IV — гель кремнезема в дистиллированной воде.

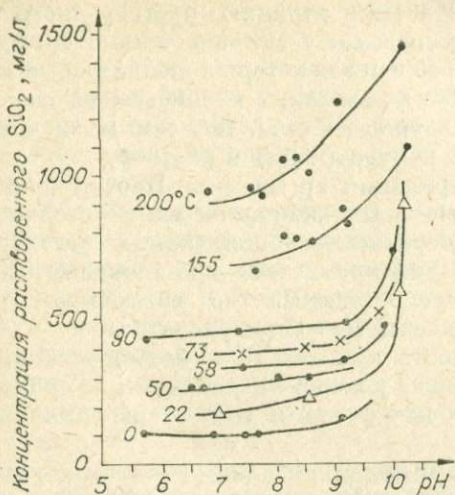


Рис. 12. Растворимость аморфного кремнезема в зависимости от рН раствора и температуры [Окамото и др., 1963].

Окамото и др. [1963], представлено на рис. 12. С повышением температуры увеличивается не только растворимость, но и скорость, с которой достигается равновесная концентрация. Растворимость кремнезема при обычных температурах существенно не зависит от рН для значений ниже 9, но резко возрастает при более высоких значениях (см. рис. 12).

Любой катион, способный образовывать слаборастворимые силикаты, уменьшает растворимость аморфного кремнезема. Г. Окамото и др. [1963] доказали, например, что ион  $Al^{3+}$  сильно уменьшает растворимость кремнезема. Прибавление взвешенного кальция, гидроокиси железа, каолинита и монтмориллонита к растворам кремнезема, в которых равновесная концентрация уже достигнута, не оказывает существенного влияния на концентрацию растворенного кремнезема. Окись алюминия, по данным К. Джефкотта и Дж. Джонстона [Jephcott, Johnstone, 1950], уменьшает растворимость кремнезема от  $170 \cdot 10^{-4}\%$  при  $37^\circ C$  до  $30 \cdot 10^{-4}\%$ , что объясняют многие [Краускофф, 1963; Henin, 1953; White et al., 1956] реакцией  $Al^{3+}$  и кремниевой кислоты с образованием глинистых ми-

пералов. На концентрацию растворенного кремнезема в воде оказывают влияние живые организмы. Известна способность некоторых низших организмов (диатомей, губок) извлекать кремнезем из морской воды и накапливать его в себе, тем самым значительно понижая его концентрацию в растворе.

**Полимеризация кремнезема.** Пересыщенные растворы кремнезема термодинамически неустойчивы и стремятся к образованию коллоидных растворов путем полимеризации кремнезема в коллоидные частицы, которые могут оставаться во взвешенном состоянии, осаждаться или желатинизироваться.

Склонность кремнезема к полимеризации обусловлена наличием у атома Si свободных  $3d$  орбиталей и повышением из-за этого его электронно-акцепторных свойств.

Механизм полимеризации кремнезема в кислых, щелочных и нейтральных средах принципиально не различается. Хотя необходимо отметить то, что в щелочных условиях полимеризуются силикатные ионы, в кислых — нейтральные молекулы.

Реакцию полимеризации обычно выражают в виде общего уравнения  $n\text{Si}(\text{OH})_4 = (\text{SiO}_2)_n + 2n\text{H}_2\text{O}$ , которое указывает на то, что конденсация силанольных групп ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) идет с образованием силоксановых связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ .

Первый этап — полимеризация посредством конденсации мономера до димера — происходит, когда концентрация  $\text{SiO}_2$  в растворе более 0,01—0,02% и отсутствует твердая фаза. Дальнейшая конденсация с образованием большего количества силоксановых связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и меньшего — несконденсированных групп  $\text{Si}-\text{OH}$  приводит к образованию кольцевых структур. Добавление мономера к циклическим полимерам ведет к появлению еще больших по размеру трехмерных молекул кремнезема. Дальнейшая конденсация уплотняет молекулы и ведет к образованию сферических частиц, которые представляют собой центры конденсации или зародыши для частиц большого размера. Трехмерные молекулы, хотя и представляют собой сетку из тетраэдров  $\text{SiO}_4^{4-}$ , являются относительно рыхлыми образованиями с развитой внутренней поверхностью. Самопроизвольное уменьшение свободной поверхностной энергии происходит как за счет увеличения плотности и размеров частиц, так и благодаря

их взаимодействию между собой, приводящему к агрегации (коагуляции и гелеобразованию). В соответствии с этим можно говорить о двух направлениях полимеризации — внутри частиц и между частицами (приводящей к агрегации). Нередко оба вида полимеризации происходят почти одновременно, и их трудно разделить друг от друга.

**Условия устойчивости коллоидных систем кремнезема.** Дискретные частицы кремнекислоты в воде и других растворителях образуют коллоидные системы — золи. Золи неустойчивы и коагулируют двумя путями: переходят в гель или, когда частицы становятся достаточно крупными (более 150 нм), осаждаются из раствора, образуя осадок или агрегированную массу. (Может происходить осаждение и более мелких частиц, если имеет место агрегация.)

Факторами, влияющими на устойчивость зольей кремнезема, являются величина рН, заряд частиц, наличие электронов и органических веществ, концентрация кремнезема, размеры частиц и температура.

В кислых средах при значениях рН от 1,5 до 3 наблюдается максимальная устойчивость зольей с наиболее продолжительным периодом гелеобразования. Максимальная скорость гелеобразования, по Р. Айлеру [1959], находится в области рН от 5 до 7. В этих условиях быстро образуются частицы, которые сразу же агрегируют и превращаются в гель, и, следовательно, эти два процесса невозможно разделить. В щелочных растворах кремневая кислота полимеризуется до образования крупных коллоидных дискретных частиц. Эта разница в поведении кремнезема вызвана тем, что в щелочных условиях частицы кремнекислоты путем адсорбции ионов гидроксила приобретают отрицательный заряд, который вызывает взаимное отталкивание частиц, уменьшает вероятность их столкновения и тем самым предотвращает агрегацию или гелеобразование. Максимальная устойчивость зольей кремнекислоты лежит в пределах рН от 8 до 11. Выше этого предела частицы кремнезема переходят в истинный раствор [Айлер, 1959].

В кислой среде коллоидные частицы кремнезема практически не заряжены, и добавки солей оказывают незначительное влияние на стабильность золя. Но при рН выше 5, когда частицы приобретают отрицательный заряд, добавки солей ускоряют гелеобразова-

ние, так как они понижают заряд частиц. Важность удаления электролитов из золей кремнезема, стабилизированных щелочами, показана Дж. М. Рауле [Rule, 1951]. Оказалось, что для приготовления концентрированных (содержание  $\text{SiO}_2 \sim 40-45\%$ ) золей с однородными размерами частиц, около 20 нм диаметром, требуется очень мало щелочи при условии тщательной очистки от электролитов разбавленного начального золя. По этой причине растворы кремнезема, используемые в синтезе сферических частиц, должны быть очищены от электролитов.

Данные ряда авторов [Horning, Shey, 1952; Balthis, 1953; Ruznar, 1964] указывают, что для стабилизации золей обычно используется щелочь или ионы аммония. Водные золи, стабилизированные, например, тетраметиламмониевым основанием, оказались наиболее устойчивыми. Влияние концентрации кремнезема на устойчивость его золей в том, что с ее увеличением скорость гелеобразования растет и возникает тенденция к образованию агрегатов.

Размеры коллоидных частиц кремнезема существенно влияют на устойчивость золей — чем меньше размеры частиц, тем менее устойчивы золи. Зависимость устойчивости золя от размеров и концентрации частиц кремнезема является функцией общей поверхности частиц, находящихся в данном объеме раствора, — чем больше эта поверхность, тем золь менее устойчив.

Процессы осаждения или гелеобразования золей предотвращаются в результате повышения температуры. В нагретом золе размеры частиц увеличиваются с уменьшением их числа, т. е. за счет растворения мелких частиц.

Из этих данных следует, что для получения устойчивых золей кремнезема с частицами 150—350 нм необходимо: 1) исключить наличие примесей; 2) создать щелочные условия ( $\text{pH} = 9 - 11$ ); 3) повысить температуру золя; 4) ввести стабилизирующие добавки.

Кремнезем способен образовывать золи в органических растворах: спиртах, бутилацетате, бензоле, толуоле, ацетоне и т. д. Следует отметить довольно высокую устойчивость некоторых органозолей.

Алкозоли, например, содержащие до 20%  $\text{SiO}_2$ , устойчивы в течение нескольких месяцев; 10%-ный алкозоль сохраняется годами. В большинстве органозолей кремнезем присутствует в виде частиц чрез-

вычайно мелких размеров или низкого молекулярного веса, которые могут агрегироваться. В некоторых органозолях удается достичь частиц любой желательной величины при использовании катализаторов, при этом полученные золи также довольно устойчивы. Методы получения таких органозолей описаны далее подробно.

## 1.2. Гели и осадки кремнезема (физико-химические условия получения и свойства)

Для успешного синтеза благородных опалов, в частности второго — четвертого этапов, следует рассмотреть структуру, свойства некоторых силикагелей и выяснить физико-химические условия, влияющие на их свойства. Поскольку благородный опал в своем образовании проходит стадию геля, то этот анализ дает возможность понять механизм и определить параметры среды опалообразования.

**Структура и свойства силикагелей.** Процесс получения силикагелей и порошков кремнезема можно изобразить следующей схемой:  $\text{Si}(\text{OH})_4$   $\xrightarrow{\text{полимеризация}}$  коллоидные частицы (золь)  $\xrightarrow{\text{агрегация}}$  сетка частиц (гель, осадок гидрогель)  $\xrightarrow{\text{сушка}}$  силикагель [Айлер, 1980].

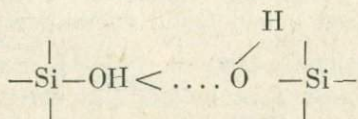
Структура силикагелей образована из дискретных частиц размером от 3 до 30 нм. Некоторые силикагели сложены вторичными частицами до 600 нм в диаметре, которые, в свою очередь, состоят из более мелких частиц вышеуказанных размеров. Из крайне малых частиц образуются сетчатые структуры — прозрачные мягкие гелеобразные массы, которые сжимаются и высушиваются до стеклообразного прозрачного силикагеля. Из крупных частиц получают грубые структуры, при высушивании образующие довольно твердый меловидный материал. При синтезе опала приходится иметь дело с этими формами силикагелей.

Размер частиц определяет плотность и способ упаковки, объем и радиус пор, а также величину удельной поверхности силикагелей. Увеличение размера частиц сопровождается уменьшением плотности их упаковки, увеличением объема и радиуса пор и уменьшением удельной поверхности.

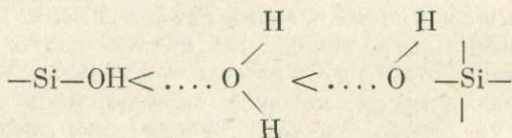
В качестве основного параметра, характеризующего разнообразие структур, Е. Манегольд [Manegold, 1941]

предложил «координационное число» частиц, определяющее плотность и способ их упаковки. При наиболее плотной упаковке каждая частица может соприкоснуться с 12 другими частицами, в открытой упаковке — с тремя. Нас интересуют силикагели, в которых структура имеет «координационное число» 6 и более (поскольку такую упаковку имеет благородный опал, где частицы укладываются в кубическую структуру, а цементирующий кремнезем представлен наиболее плотной модификацией аморфного кремнезема). Но обычно гели характеризуются объемом и диаметром пор, а не плотностью упаковки.

Соединение первичных частиц в силикагелях происходит, согласно П. Карману [Carman, 1940], по силанольным группам, с образованием между частицами силоксановых связей. По К. Планку и Л. Дрейку [Plank, Drake, 1974], связи, соединяющие короткие цепи в самих частицах, представляют водородные связи типа



Частицы соединяются в цепи во время коагуляции посредством водородных связей через молекулы воды, образуя структуру



Влияя на прочность обоих видов связи на любой стадии, можно управлять размерами первичных частиц и мицеллярных цепей и, следовательно, структурой силикагелей и их свойствами, создавая необходимую форму кремнезема.

Процесс перехода коллоидных осадков в силикагель, когда происходит постепенное удаление жидкой фазы, сопровождается рядом явлений. Обезвоживание силикагелей изучено Дж. Ван-Беммеленом [Van Bemmelen, 1897]. Согласно его данным, на первых стадиях обезвоживания испарение влаги идет при давлении

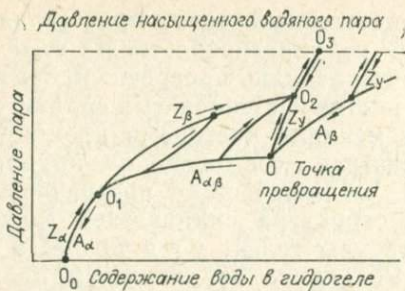


Рис. 13. Изотерма обезвоживания гидрогеля кремневой кислоты при 15°C [Van Bemmelen, 1897].

Пояснения см. в тексте.

насыщенного пара (рис. 13, пунктирная линия), затем точки изотермы располагаются на отрезке  $A_\alpha$ , на этом протяжении объем геля непрерывно уменьшается до точки  $O$  (точка поворота или обращения). В этой точке происходит необратимое обращение геля, изменяющее его строение. При дальнейшем обезвоживании гидрогеля изотерма идет значительно менее круто от точки  $O$  до точки  $O_T$  (отрезок  $A_{\alpha\beta}$ ); здесь большая доля воды в геле удаляется при почти неизменной упругости ее паров, и объем геля практически уже не меняется. Участок изотермы  $A_\alpha$  обратим, причем количество воды, соответствующее  $O_0$ , может быть удалено только при повышении температуры. Согласно Дж. Ван-Беммелену [Van Bemmelen, 1897, 1908, 1909], сокращение объема геля при обезвоживании приводит к образованию микропор и капилляров в момент его максимального сжатия. Расположение точки поворота  $O$  изменяется с увеличением концентрации  $\text{SiO}_2$ , скорости обезвоживания и возраста геля, при этом сдвигается в сторону более высокой упругости пара.

В процессе обезвоживания гелей происходит изменение их оптических свойств. На всем протяжении кривой гидрогель прозрачен. При содержании воды от 1,5 до 3 молекул на одну молекулу  $\text{SiO}_2$  первоначально прозрачный гель становится сначала мутным, а затем белым, как мел; при самом низком содержании воды, около 0,5 на одну молекулу  $\text{SiO}_2$  (2—13%  $\text{H}_2\text{O}$ ), по мере приближения к точке  $O_1$  гель становится по-

хожим на естественный опал, приобретая исходную прочность или полупрозрачность. На всем участке  $A_\alpha$  гель остается стекловидно-прозрачным. Эти наблюдения относятся к плотным стекловатым силикагелям, которые сложены мелкими частицами кремнезема. Меловидные силикагели, состоящие из крупных частиц, на участке  $A_\alpha$  не приобретают прозрачности.

Конечная структура силикагелей зависит от начальной структуры гелей, но в процессе сушки она изменяется. Усадка во время сушки происходит до тех пор, пока два противоположно действующих фактора — капиллярное давление ( $P$ ), зависящее прямо от поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости и обратно от радиуса пор  $\left(P = \frac{2\sigma}{r} \cos \Theta\right)$ , и механическая прочность структуры геля — не уравновесят друг друга. В этот момент фиксируется конечная структура силикагеля [Веселовский, Селяев, 1935]. Поскольку степень усадки зависит от поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, то, меняя ее характер, можно добиться изменения усадки геля. Так, Р. Жигмонди с соавторами [Zsigmondy et al., 1912] установили, что высушивание алко- или бензогеля сопровождается меньшей усадкой, чем гидрогеля. По данным Х. Холмса, Дж. Андерсена, Р. Сульвана [Holmes, Anderson, 1925; Holmes, Sullivan, 1926], обработка гелей серной кислотой 9*N* при 115°C уменьшает деформируемость силикагелей при окончательной сушке.

Во время усадки гелей из-за жесткой связи частиц в трехмерном пространстве и отсутствия гибкости самих частиц может происходить распад геля на куски, если структура геля довольно компактная, а масса хрупкая. Сильно сжимаются при сушке и распадаются на куски гели с высокой удельной поверхностью, состоящие из крайне малых первичных частиц и полученные при низких концентрациях кремнезема. Растрескивание силикагелей может происходить при погружении их в воду. Если обратиться к графику Дж. Ван-Беммелена (см. рис. 13), гель, обезвоженный по кривой  $A_{\alpha\beta}$  за точкой 0, при погружении в воду дает трещины, а обезвоженный по участку  $A_{\alpha\beta}$  далее — совсем распадается на мелкие куски. При медленном увлажнении это явление менее выражено. При синтезе

благородных опалов это свойство силикагелей растрескиваться при усадке или в воде крайне нежелательно, поскольку создает большие трудности в получении качественных образцов.

Замечено, что хранение ксерогелей кремневой кислоты в условиях комнатной температуры приводит к изменению их некоторых свойств (в частности, адсорбционной способности), что связывается с уплотнением структуры в процессе старения [Неймарк и др., 1964; Шейнфайн, Стась, 1969].

Испытание силикагелей при повышенных температурах показывает, что наиболее термостойкими оказываются силикагели, сложенные из крупных частиц (меловидные). Их структура практически не претерпевает изменений до  $900^{\circ}\text{C}$  [Неймарк, Шейнфайн, 1973], следы плавления не наблюдались, по данным А. Босси и др. [Bossi et al., 1973], до  $1100^{\circ}\text{C}$ . Силикагели, сложенные мелкими частицами, менее термостойки и около  $800^{\circ}\text{C}$  уже превращаются в стекло.

При синтезе опалов используются силикагели, состоящие из очень крупных (до 350 нм) частиц кремнезема, а плотные стекловидные гели из очень мелких частиц образуются в поровом пространстве первых. Японскими учеными Т. Шимохирой, Н. Томурой [Shimohira, Tomuro, 1975] проведены исследования термических свойств первого из них. Материал, состоящий из крупных сфер, по результатам ДТА не отличался от обычных силикагелей, разница наблюдалась только в потерях веса при нагревании, что отнесено авторами к различному количеству физически адсорбированной воды. Нагрев этого силикагеля до  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 7 ч в атмосфере не приводил к его кристаллизации.

Кроме описанных выше свойств силикагелей следует отметить еще их высокую поглотительную способность. Это свойство силикагелей использовано нами для заполнения пор силикагеля, сложенного из крупных частиц золем кремнезема с очень мелкими частицами, который в порах переходит в гель с образованием плотной структуры.

**Влияние рН среды осаждения на структуру силикагеля.** Экспериментальные данные [Оккерсе, 1973] показывают, что строение силикагеля сильно зависит от рН среды осаждения и суммарного времени кон-

денсации. Конечные размеры частиц кремнезема зависят от скорости и длительности реакции конденсации. При рН около 2 скорость конденсации минимальна, что приводит к образованию небольших частиц. Процесс конденсации при рН = 7 протекает быстро и возникают более крупные частицы. Тот факт, что очень мелкие частицы образуются не только при рН = 2, обусловлен длительностью реакции. Низкая скорость конденсации и большое время застудневания могут привести к получению гелей с частицами таких же размеров, что и при сочетании высокой скорости конденсации с коротким временем застудневания.

К. Оккерсе [1973] приходит к выводу, что самыми важными факторами, влияющими на величину удельной поверхности силикагелей, следует считать скорость и длительность реакции конденсации.

Влияние рН на объем пор более сложно, так как объем пор представляет функцию упаковки и размера частиц, а также распределения частиц по размерам. Полученные при рН = 2 силикагели обладают меньшим объемом пор, чем полученные при более высоких и более низких значениях рН, но не все особенности этой зависимости могут быть поняты в достаточной степени. Влияние рН на упаковку частиц связано с силами отталкивания между одноименными электрическими зарядами. В той области, где время застудневания больше, упаковка частиц плотнее в результате более узкого распределения их по размерам.

П. Неймарк, Р. Шейнфайн [1976] детально исследовали влияние дальнейшей обработки гидрогеля кислотами на строение силикагелей, особенно взаимодействие рН промывной жидкости. Они нашли, что соляная кислота способствует уменьшению плотности упаковки первичных частиц, не влияя заметно на их размер. Обработка серной кислотой приводит к укрупнению частиц и возрастанию объема пор.

Разница влияния соляной и серной кислот на строение ксерогелей может быть истолкована на основе коллоидно-химических представлений с помощью предположения о неодинаковом влиянии хлорид- и сульфатионов на двойной слой, окружающий частицы кремнезема. Это ведет к различиям в плотности заряда на частицах и, следовательно, к разным скоростям конденсации.

Приведенные выше данные указывают на то, что наименьшие частицы можно получить путем возможно более быстрого удаления кремнезема из золя кремневой кислоты с  $\text{pH} = 2$ , промывания его водой с  $\text{pH} = 2$  и конечной сушкой его в кратчайшее время при небольшой температуре. Получить силикагель с крупными частицами можно из золя со щелочной средой при обработке раствора с такими же  $\text{pH}$ .

Влияние концентрации  $\text{SiO}_2$  в исходном золе в пределах от 0,2 до 1 моль/л, по данным К. Оккерсе [1973], не оказывает ощутимого воздействия на конечную структуру силикагелей, но существенно сказывается на скорости конденсации. При более высоких концентрациях  $\text{SiO}_2$ , учитывая ускорение реакции конденсации, можно ожидать более низких значений удельной поверхности, если общее время протекания реакций сравнимо.

Таким образом, конечные свойства полностью сформированных высушенных силикагелей определяются физико-химическими условиями, имевшими место на каждом этапе приготовления. Характер силикагелей определяют следующие факторы: 1) размер первичных частиц кремнезема до агрегирования в сетку геля; 2) концентрация первичных частиц в золе и, следовательно, плотность сетки геля; 3) значение  $\text{pH}$ , концентрация, температура и продолжительность обработки в фазе гидрогеля, когда он находится еще во влажном состоянии; 4) величина механического давления до или в процессе высушивания; 5) температура, давление, содержание соли, а также поверхностное натяжение жидкой среды во время испарения жидкости из пор геля; 6) продолжительность нагревания и окружающая атмосфера, в которой гель нагревается.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Основным этапом в синтезе благородных опалов является получение однородных по размерам частиц кремнезема. Достичь этой цели можно разными методами.

## 2.1. Получение моодисперсных частиц из водных зольей (метод А. Гаскина и П. Дарраха)

Методы получения искусственного благородного опала в печати не освещены. Известен метод получения призирующего опалового материала, приведенный А. Гаскиным и П. Даррахом [Gaskin, Darragh, 1970], который отражает в основном получение моодисперсных сферических частиц кремнезема. Авторы не дают физико-химическую характеристику конечного материала.

Согласно данным А. Гаскина и П. Дарраха, получение сфер кремнезема производится концентрированием водных растворов  $\text{SiO}_2$ . Первый этап выращивания сфер кремнезема выглядит следующим образом: приготавливается золь кремнезема путем пропускания растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  через ионообменные колонки до рН 4,5 с содержанием  $\text{SiO}_2$  2,4% и ионов примесей не более 0,1 мас.%. В приготовленный золь для стабилизации вводится чистая  $\text{NaOH}$  до рН раствора, близкого к 9. Затем раствор нагревается до температуры  $100^\circ\text{C}$  и служит в качестве маточного (затравочного) раствора. Обычно в золье содержатся первичные частицы не менее 10 нм в диаметре. Агрегация этих частиц приводит к возникновению вторичных, более крупных, сфер. Путем нагревания маточного золя с добавлением (по мере испарения воды)  $\text{NaOH}$  и свежеприготовленного питающего раствора, который получается также пропусканием раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  через ионообменные колонки, удается увеличить концентрацию  $\text{SiO}_2$  и тем самым обеспечить рост вторичных крупных сфер. В результате кипячения раствора золь кремнезема в течение 100 ч со всеми мерами предосторожности от загрязнения системы анионами и двухвалентными катионами в нем появляются частицы диаметром 250—350 нм.

Существует тенденция вторичных сфер слипаться друг с другом с образованием неправильных масс и агрегатов. Однако необходимо, чтобы агрегаты из двух и более сфер встречались очень редко или не встречались вовсе. Поэтому применяется центрифугирование золя через равные промежутки времени для их удаления.

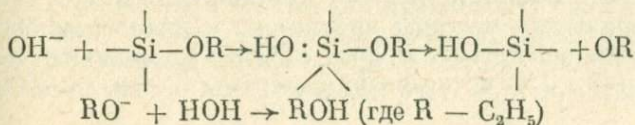
Так как в системе получаются разные по размерам частицы, а для структуры благородного опала требуются одинаковые, то необходим еще один этап — отбор однородных частиц нужного размера. Это достигается различными способами. При одном способе золь заливается в высокий цилиндр и оставляется на несколько недель, затем осевшие дифрагирующие слои отбираются пипеткой, разбавляются дистиллированной водой и снова помещаются в цилиндр для отстаивания. Эта процедура повторяется несколько раз.

Другой способ заключается в многократном центрифугировании суспензий. Осадок распускается в дистиллированной воде и центрифугируется повторно при меньших оборотах, чем в первый раз. Как в первом, так и во втором способе неоднократная повторяемость процессов приводит к получению частиц кремнезема однородных размеров. Однородные сферические частицы при центрифугировании или выстаивании образуют правильную регулярную структуру и дают, таким образом, иризирующие в сыром виде осадки.

Сочетая термообработку образцов (от 100°C до температуры, не вызывающей расплавление структуры) с дополнительным введением в их поры связывающего кремнезема (в виде не более 1% золя кремнезема), авторы получают иризирующий материал, близкий к природному благородному опалу.

## 2.2. Получение моодисперсных сферических частиц кремнезема из органозолой (метод В. Стебера и др.)

Известно [Stöber et al., 1968], что сферические частицы кремнезема можно получить при гидролизе эфира ортокремневой кислоты — тетраэтоксисилана (ТЭОС) в органических растворителях, таких как этиловый, пропановый, метиловый, бутановый спирты. В качестве катализатора используется гидроокись аммония или аммиак. ТЭОС в щелочной среде гидролизует по механизму нуклеофильного замещения:



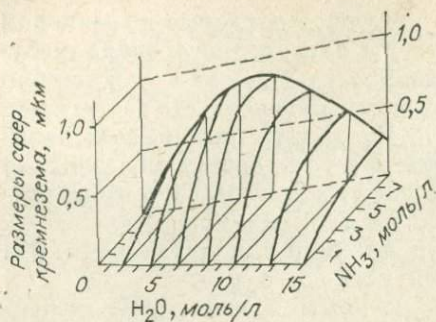


Рис. 14. Зависимость размеров частиц кремнезема от концентрации воды и аммиака при постоянной концентрации  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  0,28 моль/л в этиловом спирте [Stöber et al., 1968].

Вначале смешивается какой-либо из указанных спиртов, насыщенный аммиаком, с водой или чистый спирт с аммиаком и водой в необходимых соотношениях, затем добавляется тетраэтоксисилан. Сосуд с реакционной смесью помещается на встряхиватель или смесь перемешивается магнитной мешалкой. Уже через 5 мин раствор начинает опалесцировать, что свидетельствует о начале реакции конденсации, а через 30 мин частицы кремнезема достигают своих окончательных размеров.

В. Стебер и др. [Stöber et al., 1968] исследовали влияние различных концентраций воды, аммиака и эфира на скорость реакции, морфологию получаемых частиц кремнезема, их размеры и однородность. Установлено, что увеличение концентрации аммиака при других постоянных вызывает увеличение размера частиц кремнезема и влияет на морфологию, способствуя образованию правильных сфер. На размеры частиц прямое влияние оказывает и концентрация воды в системе. Зависимость размера частиц от концентрации воды и аммиака при постоянной концентрации тетраэтоксисилана (0,28 моль/л) приведена на рис. 14. Этими же авторами установлено, что в ходе реакции образуются довольно однородные частицы кремнезема, в среднем только 5% частиц от общего числа отклоняется от среднего диаметра частиц не более чем на 8%.

Реакция гидролиза тетраэтоксисилана изучалась также японскими учеными [Shimohira, Tomuro, 1976]. Сферические частицы кремнезема с диаметром 300 — 350 нм получены ими при 20°C в изотермических условиях. Эти исследования показали, что за 30 мин

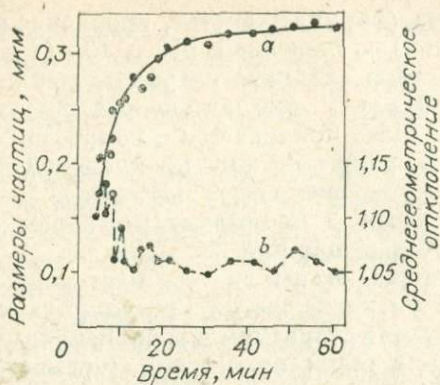


Рис. 15. Скорость роста частиц кремнезема (а) в спиртовом растворе 0,11 моль/л  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , 2,4 моль/л  $\text{NH}_3$ , 7,2 моль/л  $\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$  и среднегометрическое отклонение их размеров (b) во времени [Shimohira, Tomuro, 1976].

сферы достигают указанных размеров и среднегометрическое отклонение диаметра частиц к этому времени становится минимальным (рис. 15).

Полученные этим методом частицы использовались Дж. Либерцом и М. Фальтером [Falter, Liebertz, 1978; Liebertz, Falter, 1979] для дальнейшего синтеза благородных опалов. Путем осаждения частиц кремнезема они получали меловидный материал с небольшой механической прочностью и пористостью до 45% от общего объема, который в дальнейшем подвергали термической обработке в автоклавах, после чего прочность образцов значительно возрастала. О методах заполнения пористости термообработанных образцов авторы не сообщают.

### 2.3. Получение слабоагрегированных монодисперсных частиц кремнезема (метод Е. Аскера и М. Виньяла)

Е. Аскер и М. Виньял предложили свой метод получения слабоагрегированных частиц кремнезема в интервале размеров 200—500 нм [Asker, Winvall, 1977]. По этому методу к аммиачному раствору гелеобразую-

щего агента (формиат, ацетат, пропионат или карбонат аммония) со значением  $pH = 10-11$  добавляется водный раствор силиката натрия с содержанием  $SiO_2$  от 4 до 20 вес.% или аммиачный раствор  $Na_2SiO_3$  с  $pH = 10-11,5$  приливается к спиртовому раствору муравьиной, уксусной или пропионовой кислоты с объемным отношением спирт : кислота — 5—50 : 1. Полученные частицы промывают раствором кислоты с  $pH 2,5-4,0$  и сушат при  $200^\circ C$ .

Дальнейшие этапы синтеза благородных опалов сводятся к упаковке частиц в регулярную структуру, к фиксации этой структуры и заполнению пустот между частицами гелем кремнезема (кремнезем второй генерации).

#### 2.4. Сравнение методов

Для выбора того или другого метода получения сферических частиц необходимо учесть их достоинства и недостатки. К достоинствам первого метода, по данным А. Гаскина и П. Дарраха [Gaskin, Darragh, 1970] следует отнести:

1) использование в качестве исходного вещества для получения сферических частиц доступного дешевого стандартного силиката натрия;

2) простую возможность получения раствора коллоидного кремнезема из силиката натрия, свободного от примесей путем использования ионообменных колонок;

3) устойчивость суспензии частиц с размерами 100—450 нм, получаемых путем постепенного концентрирования коллоидных растворов;

4) достаточную прочность опалового материала, высаженного из этих суспензий, из-за наличия остатков кремнезема в растворе, отлагающегося в порах между сферами с их цементацией.

Недостатки метода заключаются в следующем:

1) в необходимости высокой чистоты используемых компонентов (коллоидного раствора  $SiO_2$  и раствора  $NaOH$ );

2) очень большой длительности процесса получения сфер (2—3 мес), т. е. низкой скорости процесса роста сфер;

3) тенденции зольных частиц кремнезема к срастанию в агрегаты из двух-трех частиц, сильно усложняющих процесс получения сферических частиц;

4) необходимости повышенных температур (80—100°C);

5) необходимости тщательного фракционирования частиц по размерам, что требует многочисленных повторных операций отстаивания или центрифугирования и, следовательно, больших затрат времени и труда;

6) необходимости поддержания постоянной концентрации  $\text{SiO}_2$  питающего раствора.

Таким образом, процесс получения прижирующего материала путем выпаривания раствора кремнезема по методу А. Гаскина и П. Дарраха трудоемок, длителен и в силу этого дорогостоящ.

Метод Е. Аскера и М. Виньяла, на наш взгляд, имеет существенный недостаток — в нем используются труднодоступные реактивы.

Достоинства метода получения сферических частиц кремнезема гидролизом тетраэтоксисилана таковы:

1) сравнительная доступность исходных реактивов (спирт, аммиак, эфир ортокремневой кислоты);

2) высокие скорости роста сфер кремнезема;

3) возможность достижения высокой однородности сфер по размерам, следовательно, отсутствие длительных операций по отбору и сепарации частиц;

4) отсутствие повышенных температур (реакция идет при комнатной температуре);

5) простота метода.

Следует отметить и недостатки этого метода:

1) необходимость тщательного контроля концентраций и объема используемых реагентов;

2) трудность получения постоянного среднего диаметра сфер.

Как показывает работа по получению сфер кремнезема путем гидролиза тетраэтоксисилана, к этим недостаткам надо прибавить еще связанные с особенностями ТЭОС, которые рассматриваются в следующей главе. Тем не менее этот метод представляется более перспективным ввиду его экспрессности.

## СИНТЕЗ БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ

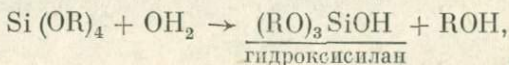
## 1. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ ЗОЛЕЙ КРЕМНЕЗЕМА И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

## 1.1. Исходные компоненты и их особенности

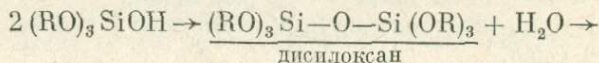
Свойства эфира ортокремневой кислоты (ТЭОС). Эксперименты по получению монодисперсных сферических частиц кремнезема показали нестабильность поведения ТЭОС в реакции гидролиза в системе  $C_2H_5OH-NH_3-H_2O$ . В ходе реакции при постоянных соотношениях компонентов часто образуются суспензии из монодисперсных сферических частиц кремнезема, способные давать либо призирующие осадки, либо гелеобразные, либо слабо призирующие.

Из работ К. А. Андрианова [1955] известно, что ТЭОС легко гидролизуеться водой. Гидролиз эфира может вызываться влагой воздуха при длительном хранении или влагой плохо просушенных сосудов.

Гидролиз ТЭОС схематически протекает так:



где R — алкильная группа  $C_2H_5$ . Продукты гидролиза далее конденсируются по схеме



и т. д. [Андрианов, 1955; Бажант, 1960]. Реакция гидролиза протекает далее с образованием тримеров и полимерных разветвленных цепей. Наиболее активными и в силу этого неустойчивыми являются гидратные формы (гидроксидисилоксан и др.), которые в чистом виде выделить не удастся. Вероятно, активность и неустойчивость гидратных форм делает ТЭОС чувствительным к встряхиванию, перемешиванию, действие которых

приводит к резкому увеличению скорости поликонденсации. Можно предположить, что наличие в составе ТЭОС полисилоксанов различной степени полимерности приводит к зарождению различных по размеру первичных частиц  $\text{SiO}_2$  и к увеличению разброса по размерам в процессе их роста. Кроме того, на процесс роста сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , их агрегативную устойчивость, по данным Ю. Г. Фролова и др. [1979], влияет также наличие примесных ионов, которые могут либо затормозить процесс роста частиц, либо вызвать гелеобразование системы.

Нестабильность поведения ТЭОС при его гидролизе для получения монодисперсных сферических частиц  $\text{SiO}_2$  явилась причиной специальных исследований, позволяющих понять характер изменений эфира и выяснить условия получения монодисперсных сфер кремнезема.

Возникает вопрос, какой уровень полимерности ТЭОС допустим с точки зрения получения монодисперсных сферических частиц и каким образом он может быть получен и диагностирован? Для решения этой задачи применена разгонка ТЭОС на фракции при атмосферном давлении по стандартной методике и активация каждой фракции путем обработки водными растворами аммиака, согласно методу Е. А. Рябенко и др. [1977], поскольку она позволяет путем ускорения гидролиза ТЭОС установить ту степень его полимерности, которая способствует образованию монодисперсных частиц кремнезема. Для разгонки на фракции использовался коагулирующий эфир. Низкотемпературные фракции начинают перегоняться при температуре около  $70^\circ\text{C}$ . Фракция, отогнанная при  $70\text{--}160^\circ\text{C}$  и обработанная водным раствором аммиака [Рябенко и др., 1977], дает при гидролизе и центрифугировании суспензии осадки, плотные, непрозрачные, без призации. Фракция  $160\text{--}166^\circ\text{C}$ , соответствующая мономерной форме ТЭОС, после обработки раствором  $\text{NH}_3$  и проведения гидролиза образует прозрачный слабо иризирующий материал. Фракция  $166\text{--}172^\circ\text{C}$  ведет себя практически так же, как предыдущая, но призация высаженного материала ярче. Фракция  $172\text{--}194^\circ\text{C}$  при обработке водным раствором аммиака и последующем гидролизе и центрифугировании образует осадок с яркой иризацией.

Количественный выход и качественная оценка фракций при разгонке ТЭОС приведены в табл. 1.

## Количественный выход и характер фракций при разгонке ТЭОС

Температурный интервал перегонки, °С	Выход фракции, объем. %	N		Характер осадка после гидролиза ТЭОС и центрифугирования суспензии
		до обработки	после обработки	
Комнатная	Исходный ТЭОС	1,3845	1,3800	Эфир коагулирует
70—160	10	1,3835	1,3834	Непрозрачный, не иризирует
160—166	60	1,384	1,3832	Прозрачный, иризирует слабо
166—172	15	1,384	1,3838	Иризация ярче, чем у предыдущей фракции
172—194	1,5	1,385	1,3847	Хорошо иризирует
Выше 194	13,5	1,397	1,395	При гидролизе коагулирует
	Кубовый остаток			

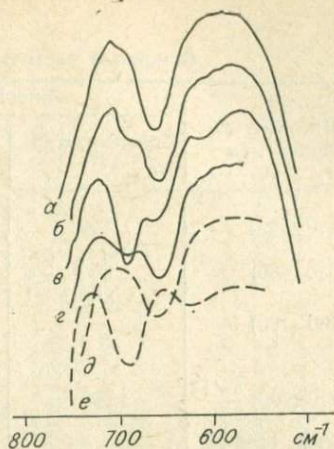
По результатам фракционирования ТЭОС можно сказать, что выделение фракций и использование их в свежеперегнанном состоянии приводит к стабилизации реакции гидролиза ТЭОС, устраняет гелеобразование. Обработка ТЭОС водными растворами аммиака способствует монодисперсности частиц кремнезема.

Для выяснения зависимости свойств ТЭОС от уровня полимерности и изменений его при обработке водными растворами аммиака проводились спектроскопические исследования на приборах UR-20 и Spereord-75 по стандартной методике и сравнение различных фракций эфиров — коагулирующих и дающих монодисперсные частицы кремнезема, а также обработанных растворами аммиака.

Исследование степени поликонденсации ТЭОС. Степень поликонденсации полученных фракций и нефракционированного эфира, дающих хорошо иризирующие осадки, определялась с помощью спектроскопических исследований в области инфракрасных спектров  $800—500\text{ см}^{-1}$ , которые связаны с колебаниями остова молекулы, а не органического радикала. Согласно данным А. Н. Лазарева и др. [1958], для мономерного состояния ТЭОС характерна одиночная полоса в области  $656\text{ см}^{-1}$ , в спектре дисилоксана наблюдаются две полосы в области  $687$  и  $612\text{ см}^{-1}$  и в спектре трисилоксана три полосы  $706\text{ см}^{-1}$ ,  $643$  и  $589\text{ см}^{-1}$ . Фракция, ото-

Рис. 16. ИК-спектры тетраэтоксисилана.

*a* — *e* — фракции, отогнанные при 160—166°C (*a*); 166—172°C (*b*), 172—194°C (*e*); *z* — дающий иризирующие осадки; *д* — мономер, по данным А. Н. Лазарева, М. Г. Воронкова [1958]; *e* — димер, по тем же данным.



гнанная при 160—166°C, имеет характерную одиночную полосу в области 656 см<sup>-1</sup> (рис. 16, *a*) и, следовательно, представлена мономером. Фракция, отогнанная при 166—172°C, показывает полосу в области 656 см<sup>-1</sup>, и наблюдается слабая полоса в области 685 см<sup>-1</sup> (см. рис. 16, *б*), что может свидетельствовать о некотором количестве в мономерном тетраэтоксисилане дисилоксана. Фракция, полученная при 172—194°C, дает четкую полосу поглощения в области 687 см<sup>-1</sup>, несколько слабую полосу в области 658 см<sup>-1</sup> (см. рис. 16, *e*), на основании чего можно полагать, что она представлена преимущественно димером (дисилоксаном) с некоторым количеством мономера. Нефракционированный эфир, дающий иризирующие осадки, показывает или одиночную полосу в области 656 см<sup>-1</sup>, характерную для мономерной формы ТЭОС, или довольно четкую полосу поглощения в области 656 см<sup>-1</sup> и слабую в области 612 см<sup>-1</sup> (см. рис. 16, *z*), на основании чего можно сказать, что этот эфир представлен или мономерной формой, или смесью мономера и димера, причем мономер преобладает над димером.

Данные ИК-спектроскопии показывают, что наличие димера в составе ТЭОС позволяет получать монодисперсные сферы кремнезема, но не является обязательным условием их образования. Присутствие более высокополимерных молекул недопустимо.

Необходимо отметить тот факт, что фракция ТЭОС, отвечающая мономерной форме эфира, в свежеперегнанном состоянии не дает хорошо иризирующих осадков частиц кремнезема, но после выстаивания 2—3 мес и больше ИК-спектры этой фракции показывают также только одиночную полосу в области 656 см<sup>-1</sup>. Таким

## Основные частоты ИК-спектров ТЭОС

Наблюдаемая частота, см <sup>-1</sup>	Интерпретация по лит. данным		
	Кириченко и др., 1971	Арбузов и др., 1967	Козлов и др., 1971
480 (460)	460 $\delta(\text{Si} - \text{O})$	476 $\delta(\text{Si} - \text{OC})$	476 $\delta(\text{Si} - \text{OC})$
630 (660)	658 $\nu_s(\text{SiO})$	—	658 $\nu_s(\text{Si} - \text{O})$
700 (790)	—	—	793 (Si — O) $\nu_{as}(\text{Si} - \text{O})$
940 (990)	965 $\nu(\text{Si} - \text{O})$	964 $\nu(\text{C} - \text{C})$	964 $\gamma(\text{CH}_2)$
1040, 1150	1083, 1168 $\nu(\text{Si} - \text{O} - \text{C})$	1083, 1106 $\nu_s(\text{C} - \text{O})$	1183, 1106 $\nu_s(\text{C} - \text{O})$
(1040, 1190)	$\nu(\text{Si} - \text{O} - \text{R})$	$\nu_{as}(\text{C} - \text{O})$	
1280 (1300)	—	1295 $\delta(\text{CH}_3)$	1295 $\gamma(\text{CH}_2)$
1350, 1380 (1370, 1390)	—	1364, 1389 $\rho(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_3)$	1364, 1389 (Si — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ), $\delta_s(\text{CH}_3)$
1450, 1490 (1420, 1470)	—	1441, 1481 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1441, 1481 $\delta_{as}(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_2)$
2870, 2970	—	2876, 2890 $\nu_s(\text{C} - \text{H})$	2876, 2890 $\nu_s(\text{CH}_3), \nu(\text{CH}_2)$
2976, 2930	—	2930, 2976 $\nu_{as}(\text{C} - \text{H})$	2930, 2976 $\nu(\text{CH}_3), \nu_{as}(\text{CH}_2)$

образом, состояние фракционированного эфира мономерного состава после выстаивания становится сопоставимо с состоянием нефракционированного эфира мономерной формы, дающего иризирующие осадки.

**Исследование гидратных форм ТЭОС.** Обработка ТЭОС раствором водного аммиака вызывает изменение характера реакции гидролиза эфира в системе  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Для выяснения изменений в тетраэтоксисилане после его обработки гидроокисью аммония проведены ИК-спектроскопические исследования в диапазоне частот поглощения  $5000 - 400 \text{ см}^{-1}$ . Основные частоты ИК-спектров ТЭОС связаны с колебаниями остова молекулы и органического радикала. В табл. 2 приведена интерпретация основных полос поглощения ИК-спектров ТЭОС, которые остаются без изменения для всех эфиров. В интерпретации этих полос поглощения у авторов наблюдаются некоторые различия, что однако не является предметом нашего обсуждения.

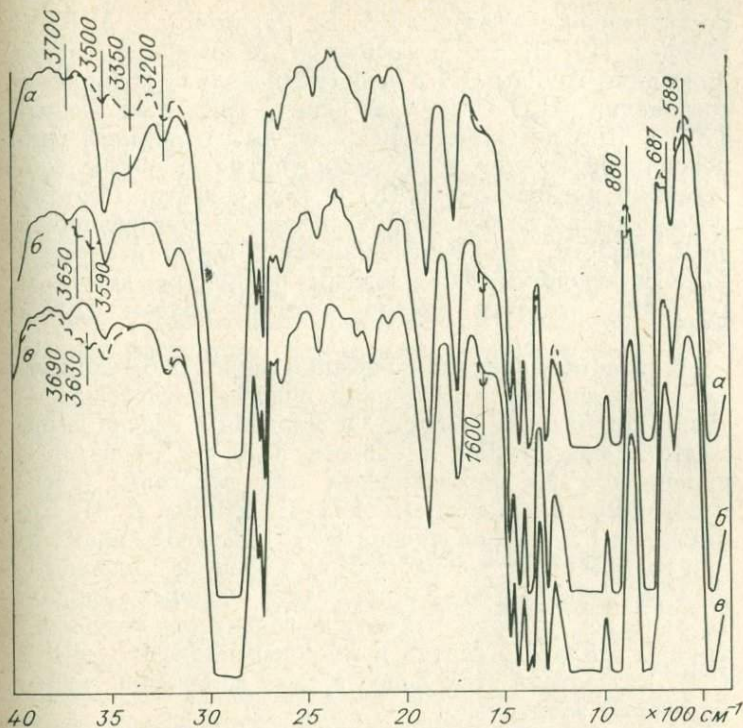


Рис. 17. ИК-спектры тетраэтоксисилана (ТЭОС) до обработки растворами  $\text{NH}_4\text{OH}$  (сплошная линия) и после обработки (штриховая).

а — коагулирующий ТЭОС; б — ТЭОС, дающий призрачные осадки; в — свежеперегнанный.

Сравнение ИК-спектров эфиров до обработки растворами аммиака и после выявило отличающие признаки. Значительные различия между спектрами эфиров, дающих призрачные осадки, коагулирующих и фракционированных, наблюдаются в области валентных колебаний гидроксильной группы ( $3100\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ ), а также в спектрах поглощения в области  $900\text{--}500\text{ см}^{-1}$ , связанных с остовом молекулы и в области частоты  $1600\text{ см}^{-1}$  (рис. 17). Прежде чем рассматривать эти изменения, целесообразно остановиться на интерпретации этих частот. На сложность отнесения спектров поглощения валентных и деформационных колебаний группы  $\text{OH}$  при взаимодействии воды с органическими

растворителями указывали А. В. Корякин и Г. А. Кривенцова [1973], что объясняется наложением частот колебаний группы ОН в гидратных формах различных соединений ( $\text{H}_2\text{O}$ , этиловый спирт, гидратные формы ТЭОС). При интерпретации валентных колебаний гидроксильной группы необходимо учитывать также собственные поглощения ТЭОС в этой области. Поэтому целесообразно не рассматривать полосы поглощения в этой области, не изменяющиеся после перегонки ТЭОС и обработки эфира водным раствором аммиака. К таким частотам можно отнести полосы  $3200$  и  $3700 \text{ см}^{-1}$ .

В области валентных колебаний гидроксильной группы остаются две характерные полосы поглощения — узкая интенсивная  $3500 \text{ см}^{-1}$  и широкая с неясно выраженным максимумом в области  $3350 \text{ см}^{-1}$ , — которые изменяются по интенсивности при перегонке ТЭОС и обработке раствором аммиака. По данным А. В. Корякина и Г. А. Кривенцовой [1973] наличие характерной группы полос в области  $3450$  и  $3550 \text{ см}^{-1}$  определяется содержанием воды в простых и сложных эфирах. В этой же области находятся валентные колебания группы этилового спирта и гидроксисилоксана ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ). Разделение этих полос в силу наложения частот колебаний затруднено.

Представляет интерес также частота  $880 \text{ см}^{-1}$ , которую Б. В. Жданов и др. [1975] относят к деформационному колебанию гидроксильной группы этанола. Эта полоса наблюдается, как правило, только у коагулирующего эфира (см. рис. 17, а). Ее появление объясняется образованием этилового спирта в процессе гидролиза ТЭОС и омылением при этом этоксигрупп.

Кроме спектра поглощения, связанного с колебаниями гидроксильной группы, интерес представляют полоса в области  $687 \text{ см}^{-1}$ , наличие которой, как уже говорилось, свидетельствует о содержании в составе ТЭОС дисилоксана, и плечо в области частот  $589 \text{ см}^{-1}$  — о наличии трисилоксана.

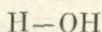
Для коагулирующего эфира (см. рис. 17, а) характерно наличие полосы  $687 \text{ см}^{-1}$  и плечо в области  $589 \text{ см}^{-1}$ , имеется также хорошо выраженная полоса поглощения  $880 \text{ см}^{-1}$ . В области валентных колебаний гидроксильной группы наблюдаются интенсивные полосы с частотой  $3500$  и  $3350 \text{ см}^{-1}$ . Наличие этих частот свидетельствует о далеко зашедшем процессе гидроли-

за и поликонденсации и содержания в составе ТЭОС наряду с полимерными гидратных форм ТЭОС. После обработки коагулирующего эфира водными растворами аммиака исчезает полоса поглощения с частотой  $880 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, при обработке этанол выводится из эфира и переходит в водно-аммиачную составляющую. В области колебаний группы ОН наблюдается только уменьшение интенсивности соответствующих полос поглощения, что подтверждает наложение частот валентных колебаний группы ОН в гидратных формах ТЭОС ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) на частоты колебаний этой группы в спиртах. Полоса поглощения  $687 \text{ см}^{-1}$  после обработки водным раствором  $\text{NH}_3$  остается без изменения, т. е. дисилоксан из эфира при обработке не выводится. Дисилоксан, как установлено, не может быть причиной коагуляции. Плечо в области  $589 \text{ см}^{-1}$  (трисилоксан) слабо выражено и исчезает после обработки ТЭОС растворами аммиака, значит, трисилоксан и другие более крупные полимеры не могут вызывать коагуляцию ТЭОС после его обработки. Ответственными за гелеобразование, более вероятно, являются гидратные состояния ТЭОС, которые не выводятся полностью в процессе обработки растворами аммиака, за счет чего широкая полоса  $3350 \text{ см}^{-1}$ , имеющаяся только у коагулирующего эфира, остается довольно интенсивной и после его обработки. Таким образом, полоса поглощения с частотой  $3350 \text{ см}^{-1}$  способна определять коагулирующий эфир.

Для ИК-спектров ТЭОС, дающих призирующие осадки, характерно отсутствие полосы в области  $589 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 17, б). Полоса поглощения  $687 \text{ см}^{-1}$  (колебания связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  в дисилоксане) чаще всего отсутствует или же присутствует в виде небольшого плеча. В области валентных колебаний гидроксильной группы имеется только полоса поглощения небольшой интенсивности с частотой  $3500 \text{ см}^{-1}$ . По отсутствию полос  $880$  и  $3350 \text{ см}^{-1}$  можно судить о стабильном состоянии этого эфира, а также об отсутствии процессов гидролиза, а значит, и гидратных форм ТЭОС. После обработки эфира растворами аммиака появляется полоса поглощения с частотой  $1600 \text{ см}^{-1}$  и значительно усложняется спектр поглощения в области валентных колебаний гидроксильной группы, чего не наблюдалось у коагулирующего эфира. Однозначно интерпретировать полосу с частотой  $1600 \text{ см}^{-1}$  не удается. Усложне-



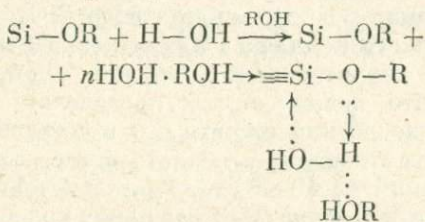
Полосу с частотой  $3450 \text{ см}^{-1}$  относят к колебаниям ОН-группы воды, образующей водородную связь с кислородом группы Si—ОН, а  $3665 \text{ см}^{-1}$  — к колебаниям другой ОН-группы, не участвующей в образовании водородной связи. Такая схема интерпретирует две полосы поглощения адсорбированной воды.



$$\vdots$$

Образование комплекса типа  $(\text{RO})_3\text{—Si—O—R}$  при обработке эфира водным раствором аммиака объясняет появление двух полос поглощения в ИК-спектре, но не отражает свойство кремния повышать координационное число за счет участия в  $\pi$  и  $\sigma$  связи вакантных  $3d$  орбиталей.

В работе А. Я. Дейча и А. Л. Корпухиной [1978] рассматривается механизм спиртоводного гидролиза ТЭОС через образование промежуточного комплекса в системе  $\text{Si}(\text{OR})_4\text{—H}_2\text{O—ROH}$  по схеме:



В системе  $\text{Si}(\text{OR})_4\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$  при обработке эфира, как уже говорилось, омыление этокси-группы не происходит, поэтому логично объяснить появление двух полос поглощения образованием подобного комплекса, когда между молекулой ТЭОС и  $\text{H}_2\text{O}$  происходит взаимодействие, приводящее к возникновению водородной связи между ними. Тогда полосу поглощения с частотой  $3590 \text{ см}^{-1}$  следует отнести к колебаниям ОН-группы воды, образующей водородную связь с кислородом этокси-группы, а  $3650 \text{ см}^{-1}$  — к колебаниям другой ОН-группы, образующей связь с атомом Si.

Фракционированный эфир, отвечающий мономерной форме ТЭОС, показывает такие же полосы поглощения до обработки растворами аммиака и аналогичное усложнение ИК-спектра в области валентных колебаний гидроксильной группы после обработки (см. рис. 17), однако в свеженепрегнанном состоянии ТЭОС не дает

ярко иризирующих осадков. Выяснить различия в состоянии нефракционированного ТЭОС, дающего иризирующие осадки, и свежеперегнанного эфира по ИК-спектрам не представляется возможным в связи с однотипностью спектров и отсутствием литературных данных по этому вопросу. Различие в состоянии свежеперегнанного и нефракционированного эфиров после их обработки растворами аммиака и различие их поведения при гидролизе в системе  $C_2H_5OH-NH_3-H_2O$  можно объяснить только причинами стерического порядка. Возможно, за счет более высокой величины стерического барьера атома кислорода в свежеперегнанном состоянии образуется или меньшее количество промежуточного комплекса, или комплекс с другими энергетическими характеристиками, чем у нефракционированного эфира. При выстаивании фракционированного эфира его состояние постепенно становится таким же, как у нефракционированного ТЭОС. Ответить на вопрос, что является основным фактором, влияющим на образование монодисперсных сфер  $SiO_2$ , количество промежуточного комплекса или его определенная энергетическая характеристика, трудно. Однако следует отметить, что новые полосы поглощения в области валентных колебаний группы ОН в свежеперегнанном эфире всегда сдвинуты в область более высокочастотных колебаний на  $40-50\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 17, в). После выстаивания в течение 2—3 мес новые полосы поглощения в ИК-спектрах валентных колебаний группы ОН точно совпадают по частоте с таковыми нефракционированного эфира.

Таким образом, экспериментальные исследования по получению монодисперсных сферических частиц кремнезема показали значительные трудности работы с ТЭОС, которые заключаются в образовании сферических частиц  $SiO_2$  с большим отклонением от среднего размера, коагуляции или гелеобразовании ТЭОС в системе  $C_2H_5OH-NH_3-H_2O$ . Установлено, что разнообразие характера реакции гидролиза ТЭОС связано с нестабильностью его состояния. За счет частичного гидролиза, вызванного влагой атмосферного воздуха, и поликонденсации продуктов гидролиза эфира происходит образование гидроксисиланов, полимерных форм ТЭОС, комплексов,  $H_2O$  и  $C_2H_5OH$  в эфире, что приводит при его гидролизе к образованию полидисперсных систем или к гелеобразованию. ИК-спектро-

скопические исследования показали, что причина гелеобразования — наличие в составе ТЭОС гидроксисилоксана, что вызывает появление широкой полосы с максимумом  $3350 \text{ см}^{-1}$ . Эта полоса может быть диагностической для коагулирующего эфира.

Монодисперсные сферические частицы кремнезема можно получить как из моно-, так и из димерной формы ТЭОС в том случае, если после их обработки водным раствором аммиака образуется промежуточный водный комплекс без омыления этоксигрупп, что фиксируется появлением в ИК-спектре ТЭОС в области валентных колебаний группы ОН двух новых полос поглощения  $3590 \text{ см}^{-1}$  и  $3650 \text{ см}^{-1}$ .

**Другие реактивы.** Для гидролиза тетраэтоксисилана, о котором речь шла выше, нами использовался как растворитель этиловый гидролизный спирт, который предварительно очищался от примесей путем перегонки. Плотность перегнанного спирта обычно  $0,8014$ — $0,807 \text{ г/см}^3$ , что соответствует наличию в нем воды от 4 до 6 вес.%. Раствор аммиака, служащий катализатором в смеси, представлен маркой ОСЧ 25—28%-ной концентрации.

## 1.2. Условия образования монодисперсных сферических частиц кремнезема

Система сферических частиц кремнезема в органических средах представляет собой легко подвижную белую жидкость, состоящую из этилового спирта в качестве дисперсионной среды и частиц аморфного кремнезема в качестве дисперсной фазы. Определяющим фактором, позволяющим получить органозоль, состоящий из монодисперсных сфер  $\text{SiO}_2$  размером  $150$ — $350 \text{ нм}$ , является устойчивость системы к агрегации (коагуляции, гелеобразованию) и осаждению. На устойчивость органозолей кремнезема влияют те же факторы, что кратко характеризуются в гл. II (см. п. 1).

**Условия агрегативной устойчивости системы.** Как показали эксперименты, для синтеза благородных опалов необходимо, чтобы агрегаты из 2—3 и более частиц встречались редко, а лучше бы отсутствовали, поскольку они затрудняют построение крупных трехмерных блоков правильной структуры и ухудшают игру получаемых осадков.

рН среды. Агрегативная устойчивость исследуемого органозоля достигается введением в него стабилизатора — раствора аммиака до значений рН 11—12.

В щелочной среде за счет взаимодействия между группами поверхности и ионами  $\text{OH}^-$  стабилизатора образуются силикатные ионы с отрицательным зарядом на частицах золя кремнезема. Создаются условия, при которых электростатическая энергия отталкивания значительно превышает ван-дер-ваальсово притяжение и большой потенциальный барьер предохраняет частицы от слипания. После стабилизации частицы способны сообщаться между собой только через растворимую составляющую. Щелочная среда кремнезоля приводит к резкому уменьшению скорости гелеобразования. При высоких рН очень быстро сильно реакционные формы разветвленных полимерных частиц превращаются в результате внутренней поликонденсации в аморфные частицы, которые приобретают сферическую форму, обладающую минимумом свободной поверхностной энергии. Стремление поверхностной энергии к минимуму вызывает самопроизвольное уменьшение удельной поверхности, благодаря чему происходит уплотнение частиц.

**Размер частиц.** Агрегативная устойчивость органозоля кремнезема также зависит от размера частиц. Увеличение размеров частиц до определенного предела ведет к уменьшению поверхностной энергии и тем самым делает систему термодинамически более устойчивой при прочих равных условиях. Размер сферических частиц кремнезема при их образовании и созревании, по данным В. Стебера и др. [Stöber et al., 1968], Ю. Г. Фролова и др. [1977, 1979], зависит от рН среды. С повышением рН кремнезоля до 11—12 увеличивается скорость поликонденсации и несколько возрастает растворимость кремнезема. В результате снижается пересыщение и увеличивается перенос вещества, что способствует образованию более крупных частиц кремнезема.

По размерам частиц изучаемая система лежит на границе коллоидной и грубодисперсной систем, поэтому, являясь устойчивой термодинамически, кинетически она неустойчива. Со временем частицы оседают, формируя иризирующий осадок — основу благородного опала.

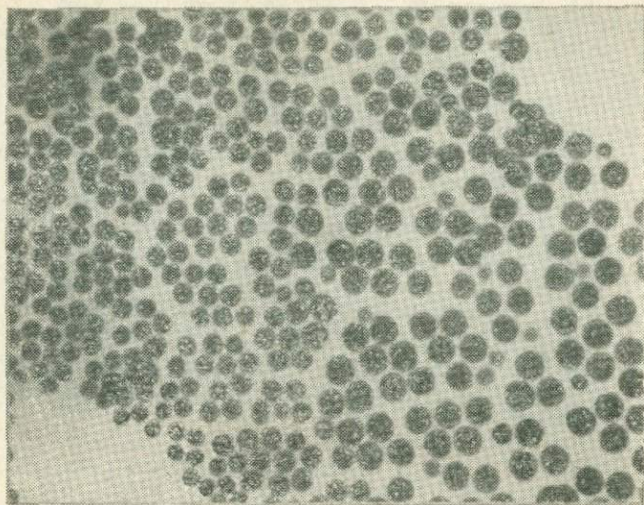


Рис. 18. Частицы кремнезема, полученные гидролизом ТЭОС без предварительной обработки растворами аммиака. Ув. 11500.

Монодисперсность системы. На агрегативную устойчивость системы, по данным Ю. Г. Фролова [1979], влияет и степень монодисперсности кремнезоля. Повышение степени монодисперсности сферических частиц  $\text{SiO}_2$  приводит к увеличению агрегативной устойчивости системы. Кроме того, монодисперсность сферических частиц  $\text{SiO}_2$  при их выращивании — основное требование для получения благородного опала. Экспериментальные исследования показали, что кроме рН среды, оказывающей непосредственное влияние на устойчивость кремнезоля и размер частиц, решающее влияние на монодисперсность сферических частиц оказывает состояние исходного ТЭОС при прочих равных условиях. Нами уже детально рассмотрены влияние состояния ТЭОС на характер процесса гидролиза и способы, стабилизирующие поведение ТЭОС при его гидролизе (см. гл. III, раздел 1). Установлено, что удаление примесных ионов, крупнополимерных форм ТЭОС и образование промежуточного комплекса в процессе обработки эфира раствором  $\text{NH}_3$  способствуют получению монодисперсных сферических частиц  $\text{SiO}_2$  высокой степени однородности. На

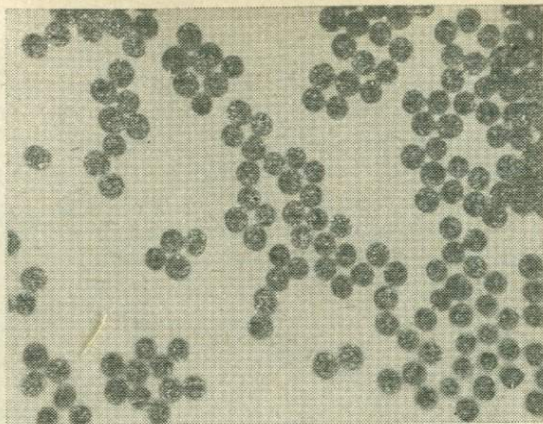


Рис. 19. Частицы кремнезема, полученные гидролизом ТЭОС с предварительной обработкой его растворами аммиака. Ув. 11500.

рис. 18, 19 приведены электронные микрофотографии сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , полученных из ТЭОС до обработки гидроокисью аммония и после нее. По данным микрографии этих органозолей установлено, что средний диаметр сфер из первого органозоля ( $D_{\text{ср}}$ ) составляет 190,0 нм, среднеквадратичное отклонение ( $\sigma$ ) равно 45,0. Для второго органозоля  $D_{\text{ср}} = 234$  нм, среднеквадратичное отклонение уменьшается до 16,5.

Среднеквадратичное или стандартное отклонение ( $\sigma$ ) используется как мера разброса размера сферических частиц  $\text{SiO}_2(x)$  относительно среднего значения ( $\bar{x}$ ) и определяется по формуле, приведенной Д. Худсоном [1970]:

$$\sigma = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2.$$

Значительное уменьшение среднеквадратичного отклонения для сферических частиц, полученных из ТЭОС, обработанного раствором аммиака, количественно показывает увеличение степени монодисперсности сфер в органозоле. В дальнейшем для количественной характеристики монодисперсности сфер  $\text{SiO}_2$  будет также использоваться величина среднеквадратичного отклонения относительно среднего значения диаметра сфер.

Температура реакции. Т. Шимохиро, Н. Томуро [Shimohira, Tomuro, 1976] изучали влияние температуры на степень монодисперсности. Высокая степень монодисперсности сферических частиц получена этими авторами в изотермических условиях при температурах, не превышающих 20°C. Повышение температуры приводит к уменьшению степени монодисперсности сферических частиц SiO<sub>2</sub>. Наши исследования показали, что кроме уменьшения степени монодисперсности повышение температуры приводит к уменьшению конечных размеров сферических частиц с увеличением их количественного содержания в кремнезоле. Приведем размеры сферических частиц кремнезема, полученных при разных температурах:

Содержание компонентов, моль/л			Температура реакции, °С	Средний диаметр сфер SiO <sub>2</sub> , нм
ТЭОС	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		
0,25	0,64	3,57	10	248
0,25	0,64	3,57	20	190
0,25	0,64	3,57	40	145

Уменьшение размеров сфер SiO<sub>2</sub> объясняется возрастанием количества зародышевых центров кремнезема за счет увеличения скорости реакции гидролиза ТЭОС и повышения концентрации кремневой кислоты в начальный период реакции. Уменьшение размера сфер с увеличением их количественного содержания в кремнезоле приводит к снижению агрегативной устойчивости системы.

Д р у г и е ф а к т о р ы. При выращивании монодисперсных сферических частиц SiO<sub>2</sub> методом химической поликонденсации существенное значение имеют также порядок сливания компонентов, гомогенность системы, концентрация растворов реагирующих веществ, которые влияют на устойчивость кремнезоля и образование дисперсной фазы с частицами определенного размера. Порядок сливания компонентов определяется созданием вначале необходимого рН в органическом растворителе, а затем введением в реакционную смесь ТЭОС. Реакция гидролиза ТЭОС и поликонденсация кремневых кислот в этом случае пойдут сразу в нужном направлении. Гомогенность смеси достигается перемешиванием реакционной системы. Оптимальные условия, количество и концентрация реагирующих компонентов обычно находятся экспериментально.

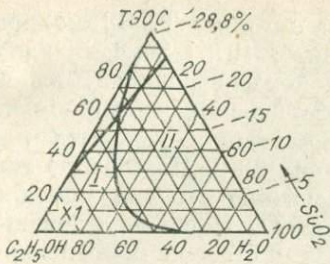


Рис. 20. Диаграмма растворимости для системы  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ .  
 I — область образования монодисперсных частиц кремнезема (наши данные).

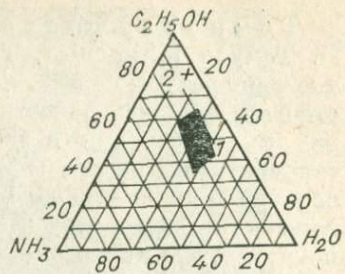


Рис. 21. Диаграмма системы  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ .  
 1, 2 — области образования монодисперсных частиц кремнезема: 1 — по [Shimohira, Hiroshima, 1980], 2 — по нашим данным.

В качестве стабилизатора использовался 25—28%-ный раствор аммиака. Количество его должно быть достаточным для стабилизации кремнезема и образования сфер  $\text{SiO}_2$  требуемого размера.

Для гидролиза ТЭОС необходима  $\text{H}_2\text{O}$ , которая вводится вместе с раствором аммиака и 95%-ным этиловым спиртом, используемым в качестве дисперсионной среды. Нами найдено соотношение компонентов в системе  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ , необходимое для получения сферических частиц определенного размера при содержании в реагирующей смеси 0,25÷0,28 моль/л ТЭОС. При изменении количества  $\text{NH}_3$  с 1,2, до 1,42 моль/л размер сфер изменяется со 150 до 350 нм.

На диаграмме растворимости для 3-компонентной системы ТЭОС —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  (рис. 20) данные соотношения (точка I) лежат в области I, которой соответствует область полной растворимости компонентов, прямая на диаграмме соответствует смеси, содержащей теоретически необходимое для полного гидролиза ТЭОС количество  $\text{H}_2\text{O}$ . Видно, что содержание  $\text{SiO}_2$  в растворе незначительно и не превышает 2 мас. %. Увеличение количества ТЭОС в системе способствует образованию сразу большого количества кремневой кислоты, что вызывает резкое увеличение скорости роста сферических частиц, приводящее к уменьшению степени монодисперсности, отклонению формы частиц от сферичности и, как крайний случай, к гелеобразованию. Допустимое отклонение от оптимального коли-

чества ТЭОС, вводимого в реакционную смесь, находится в пределах 20%.

Максимальные размеры сфер  $\text{SiO}_2$  при экспериментально определенных соотношениях компонентов на трехкоординатном графике зависимости размера сфер от концентрации воды и аммиака (см. рис. 14) находятся в области 200 нм. Практически получаем сферические частицы  $\text{SiO}_2$  с максимальным размером 350 нм. Данное несоответствие получаемых размеров сфер с определениями по диаграмме вполне объясняется тем, что используемый ТЭОС подвергается предварительной обработке водным раствором  $\text{NH}_3$ , что приводит к образованию промежуточного комплекса и изменению как скорости реакции гидролиза и поликонденсации кремневой кислоты, так и изменению конечных размеров сферических частиц  $\text{SiO}_2$ .

На диаграмме 3-компонентной системы  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  данные соотношения компонентов для получения монодисперсных сферических частиц  $\text{SiO}_2$  размером 150—350 нм (точка 2 на рис. 21) находятся вне области образования монодисперсных сфер  $\text{SiO}_2$ , приведенной Т. Шимохирой, Т. Хирошимой [Shimohira, Hiroshima, 1980], что можно объяснить теми же причинами. Эти данные показывают, что количество стабилизатора, необходимое для получения сферических частиц определенного размера, зависит от качества исходных реактивов, предварительной их обработки, скорости реакции и т. д. и подбирается, как уже говорилось, экспериментально.

**Условия устойчивости кремнезоля при повышении концентрации кремнезема.** Экспериментально найденные условия позволяют получать монодисперсные сферические частицы кремнезема с небольшой концентрацией  $\text{SiO}_2$  на единицу объема реакционной смеси (выход аморфного кремнезема составляет 1,5—2,0 мас. %). Небольшой выход материала определил поиск условий получения монодисперсных сфер  $\text{SiO}_2$  с более высокой концентрацией кремнезема в реакционной смеси. Как уже отмечалось, введение в реакционную смесь сразу большого количества ТЭОС приводит к увеличению разброса сферических частиц по размерам. Работа с ТЭОС по получению монодисперсных сферических частиц  $\text{SiO}_2$  показала, что введение дополнительного количества эфира в реакционную смесь после завершения

реакции гидролиза и образования сфер  $\text{SiO}_2$  приводит к увеличению их размеров. После завершения реакции гидролиза ТЭОС и образования частиц  $\text{SiO}_2$  в реакционную смесь вводится новая порция ТЭОС в том же количестве ( $0,25 \div 0,28$  моль/л). Вновь образующиеся низкомолекулярные кислоты в результате поликонденсации с поверхностными группами уже имеющихся сферических частиц  $\text{SiO}_2$  переходят из раствора на частицы. Таким образом, сферы  $\text{SiO}_2$ , полученные на первом этапе, играют роль зародышевых центров, вокруг которых группируются кремневые кислоты, образующиеся в результате гидролиза ТЭОС. Увеличение размеров частиц, полученных на первом этапе, происходит до тех пор, пока источник образования кремневых кислот не будет исчерпан. При этом способе имеют силу все выше рассмотренные условия получения монодисперсного органозоля, поэтому для обеспечения агрегативной устойчивости в органозоль между циклами доращивания вводится раствор аммиака для поддержания рН реакционной смеси не ниже 10. Кроме этого, при этом способе получения монодисперсных сферических частиц  $\text{SiO}_2$  первостепенное значение имеют другие факторы, к которым относятся форма и монодисперсность частиц, полученных на первом этапе, а также периодичность подачи питателя.

Форма выращенных частиц определяется качеством частиц кремнезоля, полученного на первом этапе. Вырастают частицы неправильной формы, а их рост может быть неравномерным при значительном разбросе в размерах сфер или отклонении формы частиц от сферичности в первичном золе.

Практика выращивания водных золь кремнезема, по данным М. Бехтольда, О. Снайдера [Bechtold, Snyder, 1951], А. Гаскина, П. Дарраха [Gaskin, Darraugh, 1970], показывает, что важным условием, обеспечивающим рост монодисперсных сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , является качество питателя и скорость его подачи. Периодичность подачи ТЭОС в реакционную систему определяется завершенностью процессов поликонденсации кремневых кислот предыдущего процесса. При подаче даже качественного питателя до завершения основных процессов поликонденсации имеющихся кремневых кислот возникают локальные пересыщения, что может привести к образованию новых зародышей.

Таким образом, время подачи ТЭОС в реакционную систему определяется завершенностью предыдущего процесса и должно быть не меньше 4 ч. Выход аморфного кремнезема, состоящего из монодисперсных сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , полученных методом доращивания, увеличивается во столько раз, сколько проводилось этапов доращивания сфер. Как правило, при размере первичных сфер  $\text{SiO}_2$  в 80—100 нм требуется 5—6 циклов для доращивания их до 250—310 нм. Приведем размеры сферических частиц кремнезема, полученных на разных этапах выращивания:

Этап доращивания частиц	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й
Средний диаметр сфер, нм	50	120	204	226	243	260

В последующих исследованиях способ получения сферических частиц без доращивания будем называть I способом, а при многоступенчатом доращивании — II способом.

Итак, основными условиями образования монодисперсных сферических частиц кремнезема являются:

1) агрегативная устойчивость кремнезоля, которая достигается за счет введения в реакционную систему стабилизатора — раствора аммиака;

2) качество исходного ТЭОС, которое определяется отсутствием примесных ионов, крупнополимерных и гидратных форм в составе ТЭОС, а также образованием промежуточного комплекса при обработке ТЭОС раствором аммиака;

3) изотермические условия реакции, оптимальная температура которой 20°C;

4) порядок сливания компонентов, который определяется созданием вначале щелочных условий в реакционной смеси, а затем введением ТЭОС;

5) гомогенность реакционной смеси, достигаемая перемешиванием системы;

6) концентрация и количество компонентов, вводимых в реакционную систему.

При многоступенчатом выращивании монодисперсных сферических частиц кремнезема имеют силу рассмотренные выше условия получения, а также качество зародышевых центров и периодичность подачи питателя.

### 1.3. Кинетика роста монодисперсных частиц кремнезема

Кинетика роста сферических частиц изучалась по выходу аморфного кремнезема через каждые 30 мин при температурах реакции 10, 20, 40°C при концентрации компонентов (мас. %):  $C_2H_5OH$  — 84,4,  $NH_3$  — 1,34,  $H_2O$  — 7,86,  $Si(OC_2H_5)_4$  — 6,4. Выход аморфного кремнезема определялся взвешиванием после его осаждения центрифугированием 5 см<sup>3</sup> суспензии и сушки осадка в течение 2 ч при 200°C. Для построения кинетических кривых брались средние значения из трех определений. Кинетические кривые выхода аморфного кремнезема (мас. %) относительно теоретически рассчитанного приведены на рис. 22. Эти кривые отражают зависимость выхода сферических частиц кремнезема от времени в изотермических условиях и аппроксимируются уравнением первого порядка  $N = N_0(1 - e^{-t/a})$ , где  $N_0$  — максимальный выход аморфного  $SiO_2$ ,  $N$  — выход за время  $t$ ,  $a$  — характеристическое время. Обозначив  $1/a = K$ , получим уравнение  $N = N_0(1 - e^{-Kt})$ , где  $K$  — константа скорости реакции. Численные значения констант скорости реакции образования сферических частиц  $SiO_2$  определяются из графика  $\lg(1 - N/N_0)$  от  $t$  по формуле  $K = \operatorname{tg} \alpha \cdot \varphi$ , где  $\varphi$  — отношение масштабов оси ординат к оси абсцисс,  $\alpha$  — угол наклона прямой с осью ординат (рис. 23). Для температур 10, 20, 40°C константы скорости реакции соответственно равны  $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ;  $2,46 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,24 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ .

Энергия активации реакции образования сферических частиц кремнезема определяется по тангенсу угла наклона прямой в аррениусовских координатах  $\lg K = 1/T$  по формуле  $E = 4,19 \times 4,57 \operatorname{tg} \alpha \cdot \varphi$  (Дж/моль) и составляет 20,1 кДж/моль. Определенное

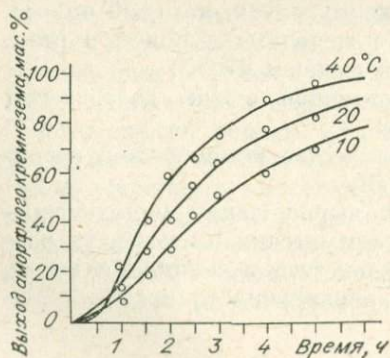


Рис. 22. Кинетические кривые выхода аморфного кремнезема при  $T = 10, 20, 40^\circ C$  с оптимальным соотношением компонентов в системе.

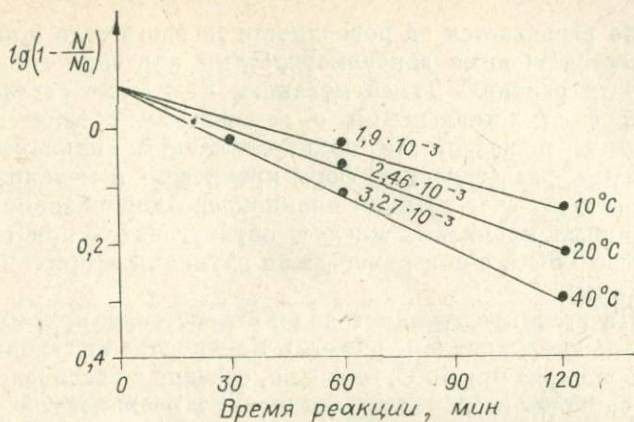


Рис. 23. Зависимость выхода аморфного кремнезема в логарифмических координатах от времени при  $T^{\circ} = 10, 20, 40^{\circ}\text{C}$  для определения констант скорости реакции.

значение энергии активации образования сферических частиц кремнезема близко к эффективной энергии активации реакции гидролиза ТЭОС в гетерогенных условиях, по данным Е. А. Рябенко и др. [1977, 1979], которая составляет 19,1 кДж/моль. Этот факт свидетельствует о том, что в обоих случаях происходит один и тот же молекулярный процесс — гидроксильрование — дегидроксильрование кремнезема, скорость которого, а следовательно, и энергия активации зависят от природы реакционной среды и присутствия в ней активирующих агентов. В первую очередь это относится к гидроксильным ионам, катализирующим как процесс гидролиза ТЭОС, так и процессы полимеризации и поликонденсации кремневых кислот. Следовательно, кинетика реакции образования сферических частиц кремнезема определяется кинетикой реакции гидролиза ТЭОС. Кинетические кривые роста сферических частиц кремнезема отражают общую закономерность механизма кинетики их зарождения и роста в ходе химического превращения, описанного Б. Дельманом [1972] и П. Барре [1976], которые рассматривают зародышеобразование как результат ассоциации в зародыш соединений, концентрация которых в растворе растет за счет химической реакции. Если продуктом реакции является твердое вещество, то она

часто развивается на поверхности твердого тела и описывается общими закономерностями кинетики гетерогенных реакций. Такой механизм полностью согласуется с представлениями о зарождении сферической частицы в результате поликонденсации сильнореакционных разветвленных форм кремнезема и механизма ее роста за счет реакции поликонденсации низкомолекулярных кремневых кислот, образующихся при гидролизе ТЭОС, с поверхностными группами сферической частицы.

Интерес представляет вид кинетических кривых в начале координат (см. рис. 22). Увеличение индукционного периода при  $40^{\circ}\text{C}$ , вероятно, связано с увеличением индукционного периода образования реакционной поверхности, т. е. при повышении температур вид кинетической кривой в начале координат зависит не только от скорости реакции гидролиза ТЭОС, но и от скорости появления реакционной поверхности, на которой происходит поликонденсация кремневых кислот.

Кинетические кривые показывают также, что рост сферических частиц  $\text{SiO}_2$  с наибольшей скоростью происходит в первые три часа, затем скорость роста заметно падает.

Изучение кинетики роста сферических частиц по выходу аморфного кремнезема показывает только общую картину увеличения концентрации аморфного кремнезема от времени и кинетические характеристики роста сфер. Для определения степени монодисперсности сферических частиц и динамики изменения радиуса сфер от времени кремнезоль исследовался на электронном микроскопе BS-250. Через определенные промежутки времени при получении кремнезоля по I способу и после каждого цикла доращивания по II способу из кремнезоля отбирали пробу и наносили на электронно-микроскопическую сетку, покрытую пленкой формвара, и проводили микрографию частиц, оставшихся на пленке. Данные микрографии позволяют определить средний диаметр сферических частиц на каждом этапе роста и колебания размеров. Построение зависимости распределения сферических частиц по размерам проводилось с использованием вероятностной шкалы по оси ординат, которая преобразует S-образную кривую в линейную, по которой находят параметры, характеризующие кремнезоль. Степень монодисперсности определяется по значениям среднеквадратичного отклоне-

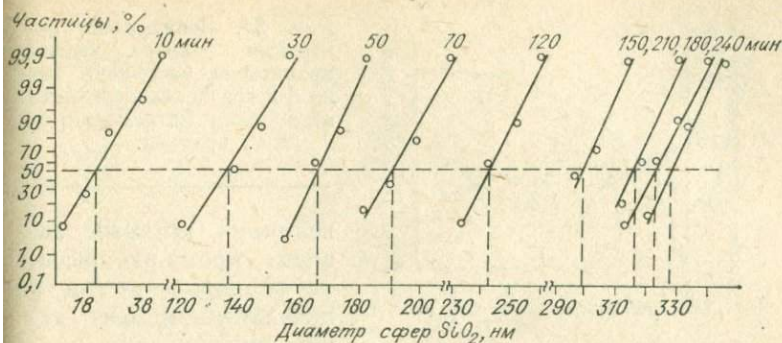


Рис. 24. Линейная зависимость вероятностного распределения частиц кремнезема по размерам от времени роста.

ния, которые можно оценить по углу наклона прямой с осью абсцисс.

Построение вероятностной шкалы сделано на основании таблиц вероятностных шкал для нормального распределения, предложенных А. Б. Шором и Р. И. Кузьминым [1968]. Среднеквадратичное отклонение находится по уравнению, приведенному этими авторами,  $\sigma = 12,1/K_x \operatorname{ctg} \alpha$ , где величина  $K_x$  отражает масштаб построения, угол  $\alpha$  определяется графически, как угол между осью абсцисс и полученной прямой. Представим линейную зависимость вероятностного распределения размеров сферических частиц  $\text{SiO}_2$  (рис. 24) и значения среднего диаметра сфер, найденного из графиков, и рассчитанного среднеквадратичного отклонения для кремнезелей с разным временем экспозиции:

Время экспозиции, мин	10	30	50	70	120	150	180	210	240
Средний диаметр сфер, нм	21	137	167	191	243	299	319	317	327
Среднеквадратичное отклонение	7,6	7,6	5,6	6,7	6,1	5,4	5,9	5,1	4,88

Приведенные данные показывают, что среднеквадратичное отклонение с ростом сфер имеет тенденцию к уменьшению, т. е. степень монодисперсности кремнезеля с ростом сфер повышается. Однако большой разброс размеров сфер в начальный период роста определяет высокое значение среднеквадратичного отклонения и в конце формирования частиц кремнезема. Это говорит о равномерном росте сферических частиц, конечная



Рис. 25. Зависимость изменения размера частиц кремнезема (сплошная линия) и среднеквадратичного отклонения (штриховая) от времени.

величина которых зависит, кроме рН среды, от размеров частиц в начальный момент зарождения.

Совмещенные кривые роста сферических частиц и среднеквадратичного отклонения (рис. 25) иллюстрируют, что своих окончательных размеров сферические частицы достигают через 3,5—4 ч, с наибольшей скоростью в первые 2—3 ч, что соответствует таким же значениям по кинетическим кривым роста сфер. Кривая среднеквадратичного отклонения с увеличением времени роста сфер выполаживается.

В Приложении (см. фото 1) показаны электронные микрофотографии сферических частиц кремнезема, полученные через 10, 120, 240 мин.

Линейная зависимость распределения сферических частиц по размерам после каждого цикла доращивания при II способе представлена на рис. 26. Приводим параметры, характеризующие кремнезоль на каждом этапе:

Этап доращивания частиц	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й
Средний диаметр сфер, нм	50	120	204	226	243	260
Среднеквадратичное отклонение	9,5	10,1	8,2	8,8	6,4	3,7

Совмещенные кривые роста сферических частиц и среднеквадратичного отклонения показаны на рис. 27. Из данных видно, что при II способе получения сферических частиц тенденция увеличения степени монодисперсности проявляется более ярко, что объясняется длительностью процесса роста, при котором может происходить перераспределение кремнезема и уменьшение разброса размера сфер. Скорость роста заметно падает после третьего цикла доращивания, поскольку

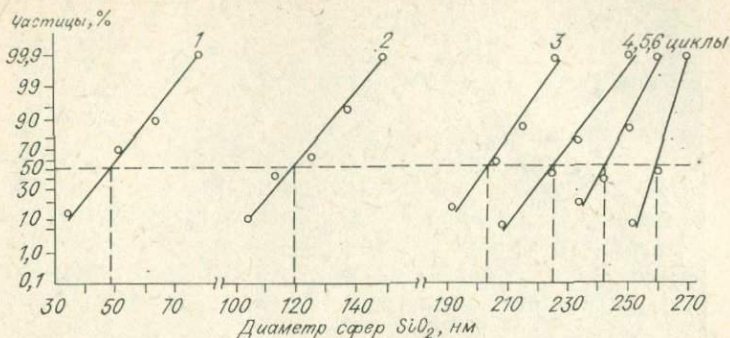


Рис. 26. Линейная зависимость вероятностного распределения частиц кремнезема по размерам от числа циклов доращивания.

при одинаковом количестве ТЭОС, вводимого в реакционную смесь, толщина нарастающего слоя уменьшается.

На рис. 28 показаны электронные микрофотографии после 1, 3, 6 этапов доращивания.

Кинетические исследования роста сферических частиц кремнезема дают представление о механизме зарождения и роста сфер, их скорости. Установлено, что высокие скорости роста сферических частиц SiO<sub>2</sub> наблюдаются в первые три часа при I способе выращивания и в первые три цикла при II способе. Затем скорость роста заметно падает. Энергия активации реакции образования сфер соответствует энергии активации реакции гидролиза ТЭОС. Следовательно, кинетика образования сферических частиц определяется кинетикой реакции гидролиза ТЭОС.

Данные микрографии кремнезелей дают пред-

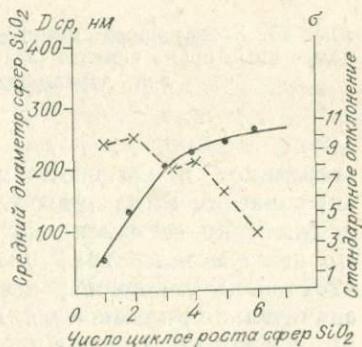
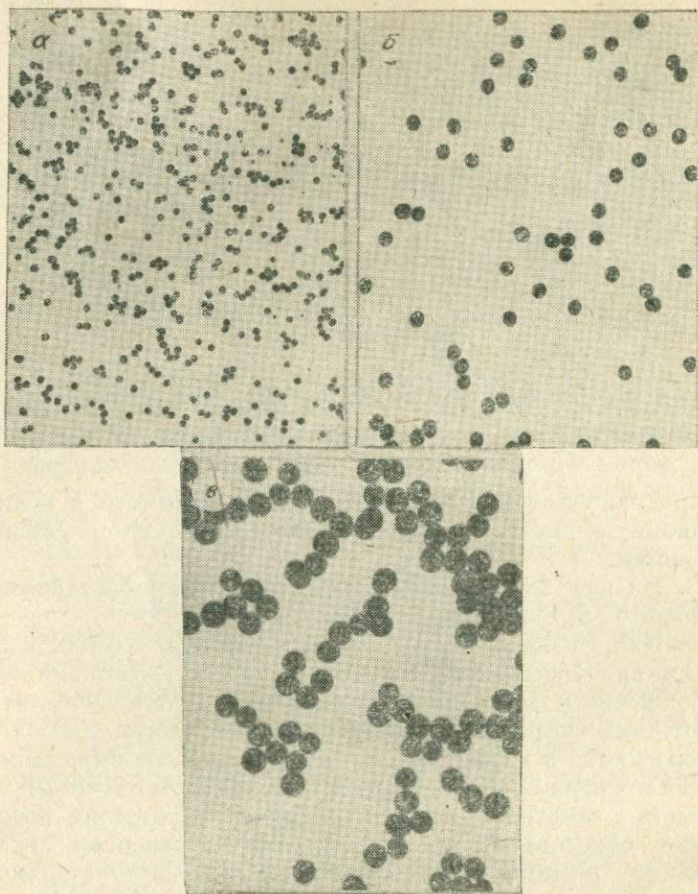


Рис. 27. Зависимость изменения размера частиц кремнезема (сплошная линия) и среднеквадратичного отклонения (штриховая) от числа циклов доращивания.



*Рис. 28.* Электронные микрофотографии частиц кремнезема, полученные после первого (а), третьего (б) и шестого (в) циклов доращивания. Ув. 11500.

ставление о степени монодисперсности сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , приготовленных по I и II способам, и динамики ее изменений в процессе роста частиц. По данным микрографии (см. рис. 27) установлено, что степень монодисперсности сферических частиц  $\text{SiO}_2$  значительно повышается к 5—6-му циклу доращивания частиц по II способу.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ ПРИЗИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА

### 2.1. Метод центрифугирования суспензии

Регулярные структуры благородного опала, способные дифрагировать свет, можно получить осаждением монодисперсных сферических частиц кремнезема, центрифугированием, что обусловлено стремлением повысить скорость разделения дисперсной системы в поле центробежных сил по сравнению со скоростью разделения этих систем в отстойниках или фильтрах. Осадок представляет собой сырой, легко ломающийся призирующий опаловый материал, форма которого соответствует форме сосудов, в которых он центрифугировался. Для осаждения сферических частиц использовались центрифужные стаканы с внутренним диаметром от 15 до 40 мм и высотой от 90 до 160 мм с полусферическим дном. Осаждение производилось на центрифуге марки Т-23 при ускорениях от 500 до 800 д.

Возможность получения регулярных структур при осаждении частиц кремнезема центрифугированием ограничена высокими требованиями к однородности сферических частиц по размерам. При больших значениях среднеквадратичного отклонения размеров частиц и высокой скорости осаждения дифференциации по размерам не происходит, что приводит к одновременному осаждению частиц разного диаметра. При этом наблюдаются нарушение правильной упаковки сфер и потеря призации. Полученные центрифугированием осадки равномерно призируют по всему объему, характер игры однообразный.

### 2.2. Метод спонтанного осаждения

Осаждение сферических частиц кремнезема в процессе длительного отстаивания, называемое седиментационным, или спонтанным, осаждением, позволяет получать регулярные структуры благородного опала из кремнезоля со значительным разбросом сферических частиц по размерам. Этот метод моделирует один из возможных механизмов осаждения частиц кремнезема в природе, поэтому его необходимо рассмотреть подробнее. В процессе длительного отстаивания происходит дифференциация сферических частиц  $\text{SiO}_2$  по размерам, что позволяет получать регулярные структу-

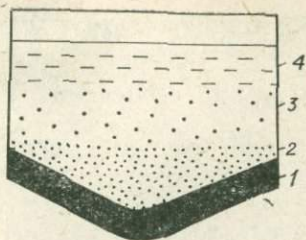


Рис. 29. Схема отстаивания суспензии частиц.

1 — осадок; 2—4 — зоны: 2 — стесненного осаждения, 3 — свободного осаждения, 4 — осветленная.

ры благородного опала практически по всей высоте осадка. Кроме того, при спонтанном осаждении сферических частиц образуется материал с мозаичной приризацией. Мозаичность в благородном опале, по данным Н. Фалтера и П. Либерца [Falter, Liebertz, 1978], обуславливается наличием в образце блоков правильных структур, расположенных относительно друг друга под разными углами. Такой разворот дифрагирующих решеток, объединенных в блоки, изменяет длину дифрагированного света в пределах одного образца, что выглядит как участки с разным цветом призации.

Осаждение сферических частиц кремнезема может проводиться в сосудах любых размеров с любой конфигурацией. Кремнезоль, приготовленный по любому способу, заливается в чистый сухой сосуд и сверху закрывается для предохранения от механического засорения и быстрого испарения. Через 5—6 сут на дне сосуда появляется ярко приризующая полоска. Суспензия расслаивается на мутно прозрачный фильтрат вверху и белую суспензию аморфного кремнезема внизу. При отстаивании диспергированных систем наблюдается постепенное увеличение концентрации частиц по направлению сверху вниз. А. Г. Касаткин [1973] приводит упрощенную схему осаждения, которая обычно является более сложной вследствие образования промежуточных зон. Над слоем осадка образуется зона сгущенной суспензии, в которой происходит стесненное осаждение частиц, сопровождающееся трением между частицами и их взаимным отталкиванием. Образуется ясно выраженная граница между зонами стесненного и свободного осаждения, над которой располагается осветленная жидкость (рис. 29).

Осаждение сферических частиц из кремнезоля подчиняется законам движения твердых тел в жидкостях [Касаткин, 1973]. При небольшой концентрации дисперс-

ной фазы скорость ее осаждения описывается уравнением Стокса для свободного осаждения частиц.  $W_{oc} = \frac{d^2 g (\rho_t - \rho)}{18\mu}$ , где  $d$  — диаметр частицы (м),  $g$  — ускорение свободного падения ( $m/c^2$ ),  $\rho_t$  — плотность твердой частицы ( $кг/м^3$ ),  $\rho$  — плотность среды ( $кг/м^3$ ),  $\mu$  — вязкость среды ( $н \cdot с/м^2$ ).

По данным С. С. Воюцкого [1976], уравнение Стокса применимо для частиц с размером от 100 до  $10^3$  нм, что позволяет использовать его для расчета скорости осаждения сферических частиц с размером 150—350 нм. Расчетная скорость осаждения составляет  $1,4 \cdot 10^{-8} \div 7,7 \cdot 10^{-8}$  м/с или  $1,2 \div 6,7$  мм/сут. По экспериментальным данным скорость движения границы фильтрат — суспензия в верхней половине отстойного сосуда составляет  $1 \div 2,5$  мм/сут, что соответствует расчетным данным. С увеличением концентрации частиц кремнезема в нижней части сосуда скорость продвижения границы фильтрат — суспензия падает.

По мере испарения жидкой фазы и концентрации частиц кремнезема образуется зона сгущенной суспензии, в которой происходит стесненное осаждение и скорость осаждения уменьшается вследствие соударений и столкновений между частицами. Скорость стесненного осаждения меньше скорости свободного, так как частицы испытывают не только сопротивление, обусловленное их трением и соударением, но и большее сопротивление среды. Увеличение сопротивления среды связано в данном случае с динамическим воздействием на нее всей массы осаждающихся частиц, которое приводит к возникновению восходящего потока, а также к возрастанию вязкости системы.

$W_{ст.ос} = \frac{0,123 \cdot \varepsilon^3}{1 - \varepsilon} \cdot W_{oc}$ , где  $\varepsilon$  — объемная доля жидкости в системе.

$$W_{ст.ос} = \frac{0,123 \cdot (0,5)^3}{1 - 0,5} \cdot 5,08 = 0,16 \text{ мм/сут.}$$

Скорость осаждения до закрепления частиц в плотный осадок по экспериментальным данным составляет 0,12—0,15 мм/сут, что соответствует средней скорости осаждения в условиях стесненного осаждения. Реальная скорость седиментации в эксперименте близка по значению к скорости, рассчитанной для стесненного осаж-

дения. Процесс стесненного осаждения — лимитирующая стадия седиментации.

При длительном отстаивании высота отдельных зон изменяется во времени до момента полного расслоения неоднородной системы на осадок и осветленную жидкость. Это является следствием изменения скорости стесненного осаждения во времени. А. Г. Касаткин [1973] предлагает следующую схему осаждения. В начале отстаивания осаждаются наиболее крупные частицы, вызывающие наиболее интенсивное обратное движение жидкости. По мере уменьшения концентрации этих частиц тормозящее влияние обратного тока ослабевает, и  $W_{ст.ос}$  возрастает (рис. 30, отрезок  $a-b$ ) до момента установления динамического равновесия между действующей силой (весом) и силой сопротивления среды. В последующий период времени происходит осаждение частиц с постоянной скоростью (отрезок  $b-c$ ). Завершающая и наиболее медленная стадия процесса стесненного осаждения — уплотнение осадка, когда сферические частицы в нем располагаются настолько близко друг к другу, что вытеснение жидкости становится все более затруднительным. На этой стадии процесс протекает с уменьшающейся скоростью (отрезок  $c-d$ ).

Из рассмотренных уравнений можно заключить, что скорость стесненного осаждения частиц возрастает с увеличением их размера и удельного веса, с уменьшением удельного веса среды и ее вязкости и с повышением степени разбавления суспензии. Однако изменять удельные веса твердых частиц и жидкости практически невозможно, а разбавлять суспензии нецелесообразно, так как необходимо получить осадки с наибольшей плотностью.

Необходимость высокой дифференциации частиц по размерам и незначительные скорости их осаждения вызвали необходимость рассмотреть возможность ускорения процесса осаждения сфер.

Дифференциация частиц кремнезема по размерам происходит в

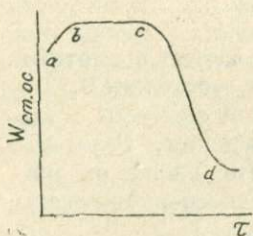


Рис. 30. Зависимость скорости осаждения сферических частиц от времени [Касаткин, 1973].

момент их свободного осаждения, поэтому на данном этапе желательны небольшие скорости осаждения. Как следует из уравнения Стокса, основные факторы, влияющие на скорость свободного осаждения частиц в жидкой среде, — размер частиц, вязкость среды и разность в плотностях твердой и жидкой фаз. При малой разности плотностей твердой и жидкой фаз скорость осаждения становится минимальной и зависит в основном от диаметра сфер, следовательно, уменьшая эту разность, можно добиться более полного разделения частиц по размерам, тем самым способствуя образованию осадков с крупномозаичным характером иризации. Нами в этом направлении предприняты исследования. В суспензии добавлялись растворимые вещества или жидкости с высоким удельным весом, которые не вызывали коагуляции золя кремнезема, а повышали плотность жидкой фазы. В результате получены осадки с крупномозаичной иризацией, в то время как при обычном осаждении из спиртоводной суспензии наблюдалась иризация мелко мозаичная.

На этапе стесненного осаждения, который является лимитирующим, предпочтительны более высокие скорости. Уменьшение скорости продвижения частиц в стесненных условиях обусловлено, кроме выше названных причин, уменьшением величины свободного пробега частиц и действием электростатических сил отталкивания отрицательно заряженных частиц кремнезема. За счет электростатического фактора суспензия, сконцентрированная практически до объема твердого тела, длительное время находится в подвижном состоянии. Разбавление суспензии увеличивает скорость продвижения границы жидкая фаза — суспензия на I этапе процесса. Когда граница жидкая фаза — суспензия перемещается в нижнюю половину цилиндра, скорость резко падает. Значит, такая мера, как разбавление суспензии, в конечном счете не приводит к ускорению осаждения сферических частиц.

Скорость осаждения частиц в стесненных условиях можно увеличить за счет снижения заряда частиц. Понизить отрицательный заряд на частицах кремнезема можно введением в суспензию соответствующего электролита, количество которого должно быть ниже порога коагуляции. Порог коагуляции в значительной степени зависит от концентрации твердой фазы в жидкой, поэтому введение незначительных количеств электролита,

не вызывающих коагуляцию частиц  $\text{SiO}_2$  в свободном состоянии, приводит к коагуляции в стесненных условиях. Введение электролита в уже отстоявшуюся суспензию также не дает положительных результатов. За счет высокой вязкости суспензии электролит не может равномерно распределиться по всему объему суспензии, что приводит к местному затвердеванию в области введения электролита.

Интенсификация процесса осаждения за счет испарения фильтрата также не приводит к положительным результатам. При таких условиях начинает действовать пленочный механизм осаждения сферических частиц по стенкам сосуда. При этом вся внутренняя часть осадка долго находится в подвижном состоянии. Такой осадок после сушки представляет материал с полостью внутри, иризирующий только с поверхности.

Увеличение скорости осаждения сферических частиц без дефектности в объеме образца наблюдается при использовании сосудов с небольшим оттоком фильтрата в нижней части. Осаждение сферических частиц в этом случае происходит не только за счет силы тяжести сфер кремнезема, но и за счет фильтрационных сил. Для создания оттока фильтрата удобно использовать стеклянный цилиндр со стеклянным фильтром в нижней части. На этот фильтр наносится слой глины, т. е. еще один, тонкопористый, фильтр. Прохождение частиц сферического кремнезема через такой фильтр наблюдается только в первое время. В процессе последующего осаждения частиц фильтрация жидкой фазы очень незначительна и наблюдается на уровне подсыхания поверхности фильтра.

### **3. УПРОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИЗИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА**

#### **3.1. Методы упрочнения иризирующих осадков**

Высушенный при комнатной температуре осадок представляет собой очень хрупкий, непрозрачный, мелоподобного вида материал с иризацией только в отраженном свете, который может снова напитываться жидкостями, приобретая прозрачность и прежнюю иг-

ру. При напитке водой он обычно с треском рассыпается на мелкие кусочки. Хрупкость образцов объясняется особенностями получения сферических частиц  $\text{SiO}_2$  в органических средах, в которых нет цементирующей связки, способствующей упрочнению опалового материала. Поэтому для упрочнения образцов использовались два метода. Первый — дополнительное введение в осадок кремнезема до термообработки, второй — термообработка.

Р. Айлер [1959] описал первый способ упрочнения структуры силикагеля путем наращивания слоя  $\text{SiO}_2$  на глобулах кремнезема, образующих структуру геля, что приводит к ее цементированию и упрочнению. Эксперименты показали, что упрочнение иризирующего опалового материала достигается при обработке сырых осадков растворами низкомолекулярных кремневых кислот или других соединений, способных осаждаться в виде геля кремневой кислоты на поверхности ранее образованных частиц кремнезема. Последующая термообработка образцов приводит к увеличению степени химического взаимодействия между близко расположенными гелевыми группами и сферами кремнезема и к образованию силоксановой связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Термообработка проводилась двумя способами: первый — обжиг в атмосферных условиях, второй — в герметичном контейнере в атмосфере паров воды и других компонентов системы (спирт, аммиак и др.). В первом случае обычно использовались алундовые тигли, во втором — автоклавы из стали ЭИ-437Б объемом 13—14 см<sup>3</sup>, способные выдерживать температуру до 700—800°C и давление водяного пара до 10 МПа.

### **3.2. Условия термообработки и механизм упрочнения структуры иризирующего материала**

Упрочнение опала может быть достигнуто за счет спекания структуры при высоких температурах. Эксперименты по упрочнению структуры благородного опала показали, что для правильного выбора условий термообработки необходимо знание физико-химических процессов, протекающих при нагревании образцов. Исследование физико-химических процессов в образцах

опалового материала при термообработке проводилось методами спектроскопического, термогравиметрического и рентгеновского анализов, результаты которых изложены в гл. IV.

Проведенные нами исследования [Эпова и др., 1981] позволили выяснить формы связи  $H_2O$  в структуре благородного опала, ее распределение в зависимости от пористости, определить температурные интервалы и характер удаления  $H_2O$  в зависимости от соотношений разных систем пор, что позволяет подойти к выбору оптимальных условий термообработки, приводящих к упрочнению опала.

Результаты термогравиметрических исследований показали, что способы получения опала влияют на характер физико-химических процессов при его термообработке. Различие касается в первую очередь экзотермического эффекта или смещения температурных максимумов в зависимости от степени и характера пористости, что однако не меняет общей картины рассмотренных физико-химических процессов при нагревании опалового материала.

Суммируя результаты исследований, можно сказать, что наличие трех систем пор в призирующем опаловом материале и отнесение химически связанной воды в основном к внутриглобулярным ОН-группам усложняет процесс термообработки, так как при повышении температуры повышается давление внутри самой сферы, что может вызвать разрушение сфер и растрескивание образцов. Это явление наблюдается в большой степени у образцов с плотной структурой, т. е. у опалового материала, приготовленного вторым способом. Следовательно, для повышения твердости искусственного благородного опала до твердости природных образцов необходимо найти особые условия термообработки, позволяющие проводить бездефектный обжиг.

Термический анализ показывает максимальную скорость потери физически связанной воды в интервале  $110-130^\circ C$  и химически связанной — от  $320$  до  $600^\circ C$ ; дилатометрический анализ устанавливает двухэтапность процесса усадки призирующего материала: первый этап — максимальная усадка при температуре  $120-140^\circ C$ , второй — в интервале  $440-600^\circ C$ . На основании этих данных термообработка образцов призирующих осадков проводилась также в два этапа: пер-

вый — термообработка при 100—120°C в течение от 1 до 5 сут, второй — высокотемпературная обработка либо в атмосферных условиях, либо в герметичных контейнерах под давлением паров воды и других компонентов системы.

Термическая обработка иризирующего опалового материала в атмосферных условиях часто приводит к растрескиванию образцов [Казанцева и др., 1978] в связи с тем, что часть воды и органической компоненты в связанной форме находится внутри сфер. Поэтому предпочтение было отдано термообработке в герметичных условиях. В этом случае происходит более мягкий процесс диффузии внутриглобулярной  $H_2O$  и создаются условия для бездефектного обжига.

Сущность процесса спекания при термообработке в закрытых контейнерах состоит в образовании прочных связей между частицами в достаточно широкой зоне механического контакта как за счет сил капиллярной контракции, так и за счет пневматолического переноса вещества в зону контакта. Этот процесс должен предполагать определенную подвижность кремнезема, зависящую от присутствия воды. Установлено, что на процесс твердения при 900—1000°C при наличии в системе водяного пара при малых давлениях (до 0,5 МПа) оказывает влияние не только пневматолический перенос кремнезема в зону контакта, но также кристаллизация аморфного кремнезема в  $\alpha$ -кristобалит [Казанцева и др., 1978]. Раскристаллизация в объеме отдельных сфер  $SiO_2$  не вызывает увеличения прочности всей структуры в целом, так как она зависит от прочности соединения сферических частиц друг с другом. Прочность всей структуры повышается за счет раскристаллизации в том случае, если появятся кристаллы, соединяющие соседние сферические частицы кремнезема. Это возможно при условии высокой степени спекания друг с другом до начала раскристаллизации, что достигается термообработкой при 900—1000°C при наличии в системе водяного пара. Процесс раскристаллизации кроме положительного эффекта повышения прочностных свойств вызывает объемные изменения, что может служить причиной образования вторичных дефектов в объеме образца и растрескивания. Термообработка при данных температурах с большим давлением водяного пара вызывает полную раскристаллизацию аморфного кремнезе-

ма и нарушение правильной упаковки. Степень раскристаллизации аморфного кремнезема без нарушения регулярной пространственной решетки должна быть в пределах нескольких процентов. Результаты исследований кинетики раскристаллизации аморфного кремнезема приведены в следующем разделе.

Дополнительные эксперименты по термообработке аморфного кремнезема показали возможность получения материала с твердостью 3920—4900 МПа с сохранением регулярной структуры при температуре 500—700°C с более высокими давлениями водяного пара.

ИК-спектроскопические и другие исследования дают возможность выяснить механизм спекания структуры благородного опала в данных условиях. Прочность связи аморфных сферических частиц кремнезема зависит от степени их химического взаимодействия, что, в свою очередь, зависит от полноты конденсации силанольных групп и образования связи — Si—O—Si—.

По данным Ю. И. Бойкова и др. [1976], ИК-спектры термообработанного чистого силикагеля в вакууме и в парах воды при температуре 730°C показывают наличие свободных поверхностных силанольных групп, которые дают полосу поглощения  $3750\text{ см}^{-1}$ . Увеличение температуры до 1090°C приводит к полному исчезновению этой полосы. Проведенные нами спектроскопические исследования образцов, термообработанных при 600°C с давлением пара от 2 до 16 МПа показывают, что ИК-спектры термообработанного иризирующего материала в данном интервале давлений одинаковы, представляют типичный вид ИК-спектров термообработанных образцов и не содержат ОН-групп (см. рис. 41). Отсутствие ОН-групп может свидетельствовать о полностью завершенных процессах конденсации силанольных групп. Их отсутствие при более низкой температуре, чем по данным Ю. И. Бойкова и др. [1976], можно объяснить особенностями структуры и методов получения сферических частиц кремнезема, а также медленным режимом подъема температуры, что способствует более эффективному дегидроксилированию.

Сравнение ИК-спектров термообработанных образцов с сырыми показывает, что смещение основных полос поглощения в области колебаний связей Si—O—Si не происходит (см. рис. 41). ИК-спектры термообработанных образцов имеют более узкие и интенсивные по-

лосы, что свидетельствует о большей упорядоченности в сочленении тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Однако полос поглощения, соответствующих упорядоченному ( $625 \text{ см}^{-1}$ ) и разупорядоченному ( $600 \text{ см}^{-1}$ )  $\alpha$ -кristобалиту, не наблюдалось. Для термообработанных образцов характерны полосы поглощения в области колебаний  $\text{Si—O—Si}$ , типичные для аморфного опала.

Рентгенофазовый анализ также показывает аморфное состояние образцов, термообработанных при  $600^\circ\text{C}$  во всем интервале давлений. Их дифрактограммы дают один широкий размытый рефлекс в области  $0,41—0,43 \text{ нм}$ .

Данные спектроскопических и рентгенофазовых исследований свидетельствуют о том, что при выбранных рабочих параметрах температуры и давлений, в связи с отсутствием процессов раскристаллизации между соседними сферами, на прочностные свойства всей структуры кристаллизация не оказывает влияния.

По данным вышеназванного автора, на процесс спекания силикагеля при высокой температуре существенно влияет вязкое течение вещества, связанное с появлением низкотемпературного расплава, причина образования которого объясняется наличием остаточных  $\text{OH}$ -групп в составе аморфного кремнезема. Эффективное дегидроксилирование при относительно низких температурах, что проявляется в отсутствие  $\text{OH}$ -групп на ИК-спектрах, предполагает отсутствие процессов плавления веществ. Определение показателя преломления термообработанного аморфного кремнезема во всем интервале давлений дает одинаковое значение, равное  $1,459$ . Это также свидетельствует о том, что на процесс цементации вязкое течение вещества влияния не оказывает.

Суммируя результаты исследований, можно сказать, что процесс спекания аморфного кремнезема, состоящего из монодисперсных сферических частиц, при принятых рабочих параметрах давления водяного пара и температуры протекает за счет пневмолитового переноса кремнезема в зону контакта, поверхностной диффузии кремнезема, а также за счет полной конденсации силанольных групп и образования силоксановой связи  $\text{Si—O—Si}$ . В дальнейшем процесс термообработки в условиях давления водяного пара будет называться пневмолитовым обжигом.

### 3.3. Изменение физико-химических свойств иризирующего материала при термообработке

Твердость, кажущаяся плотность, объем пор, структура и показатель преломления иризирующего материала значительно изменяются в процессе пневматолитового обжига. Высокая твердость достигается в основном при пневматолитовом обжиге. Последующий обжиг в атмосферных условиях, который необходим для выжигания продуктов разложения органической компоненты, приводит к изменению в основном показателя преломления. Поэтому исследование изменения твердости, кажущейся плотности, объема пор, структуры благородного опала проводилось только в процессе пневматолитового обжига, а изменение показателя преломления — во всем температурном интервале до  $1000^{\circ}\text{C}$  с обжигом в атмосферных условиях. Изменение физических свойств структуры благородного опала при его обработке низкомолекулярными растворами кремнезема здесь рассматриваться не будет, так как этот процесс является начальным этапом заполнения порового пространства кремнеземом II генерации, о чем будет сказано далее, а основной процесс, определяющий повышение твердости опалового материала, — термообработка.

Изменение физических свойств при пневматолитовом обжиге с фиксированной температурой зависит от давления водяного пара.

Исследования проводились в стандартных автоклавах при температуре  $600^{\circ}\text{C}$  с выдержкой в 1 ч и при давлении паров воды от 2 до 16 МПа. Образцы, термообработанные при давлении до 5—6 МПа, не соответствуют требуемой прочности вследствие того, что при таком условии перенос кремнезема в зону контакта протекает относительно слабо. Выше 16 МПа образуется полностью спекшийся, непроницаемый кремневый материал. Изменение микротвердости, объема пор, кажущейся плотности в указанном интервале давлений (рис. 31) иллюстрирует то, что увеличение давления водяного пара при пневматолитовом обжиге приводит к резкому изменению физических свойств иризирующего материала.

Определение микротвердости исследуемых образцов проводилось на микротвердомере ПМТ-3, кажущаяся плотность и объем пор определялись по унифицирован-

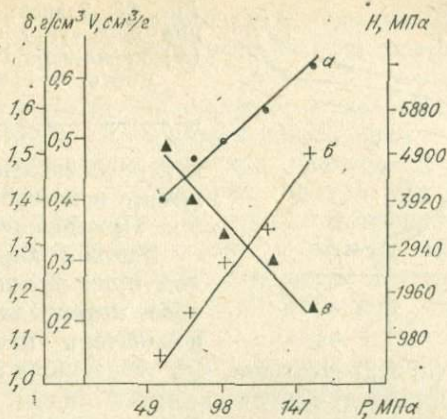


Рис. 31. Зависимости изменения от давления водяного пара при  $T = 600^{\circ}\text{C}$ .  $a$  — кажущейся плотности ( $\delta$ ),  $b$  — микротвердости ( $H$ ),  $v$  — объема пор ( $V$ ) призирующего материала.

ной методике, разработанной в Институте катализа СО АН СССР (1979 г.), в основе которой лежит определение насыпной массы.

Для выяснения структурных изменений в процессе пневматолитового обжига проведены электронно-микроскопические исследования на сканирующем электронном микроскопе JSM-35. Исследования показали, что изменение физических свойств при термообработке сопровождается значительными изменениями структуры благородного опала. При давлениях водяного пара в рабочем контейнере до 5 МПа изменений в регулярной структуре благородного опала не наблюдается. Повышение давления от 5 до 8 МПа приводит к сращиванию сферических частиц друг с другом и уменьшению объема пор без нарушения регулярности упаковки (см. Приложение, фото 2). При давлениях водяного пара от 8 до 10 МПа общего нарушения упорядоченности структуры нет, но заметны некоторая деформация отдельных слоев сферических частиц относительно друг друга или образование небольших спекшихся участков (см. Приложение, фото 3). Ирризация в таких образцах не ухудшается. Повышение давления приводит ко все более значительным нарушениям регулярной упаковки, появлению больших спекшихся участков и при 16 МПа к полному

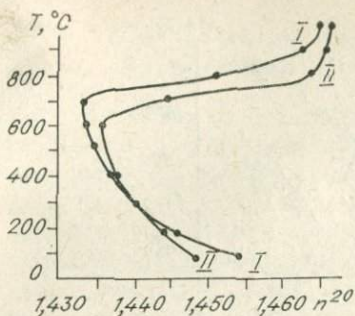


Рис. 32. Зависимость изменения показателя преломления ( $N$ ) кремнезема I и II генераций от температуры.

перераспределению кремнезема и потере иризации (см. Приложение, фото 4).

Важной характеристикой иризирующего опалового материала является показатель преломления.

В главе I (п. 1.2) показано, что от разницы показателя преломления между сферическими частицами, слагающими структуру благородного опала, и кремнеземом II генерации, заполняющим поры в нем, зависит интенсивность иризации, поэтому предприняты исследования изменения показателей преломления при термообработке отдельно иризирующего опалового материала (кремнезем I генерации) и заполняющего геля (II генерация). Следует отметить, что определение показателя преломления II генерации проводилось не на фактически введенном в поры опалового материала кремнеземе, а на стекловатом геле, полученном из практически используемого для пропитки золя кремневой кислоты. Следовательно, и результаты исследования могут быть перенесены на кремнезем II генерации с некоторым допущением.

Определение показателей преломления проводилось иммерсионным методом на микроскопе МИН-8. Исследовались образцы иризирующего материала, термообработанные при атмосферных условиях в интервале температур 100—1000 °C, через каждые 100 °C с выдержкой при каждой температуре 3 ч.

Кривые изменения показателей преломления кремнеземов двух генераций приведены на рис. 32. Видно, что характер изменения показателя преломления двух видов кремнеземов одинаков и определяется уменьшением значений до 700 °C у I и до 600 °C у кремнезема II генерации. Дальнейшее повышение температуры сопровождается увеличением показателя преломления.

При низких температурах 100—300 °C наблюдался разброс в показателях преломления однотипных образцов кремнезема I генерации, поэтому брались сред-

ние значения из определений для 6 образцов. Для кремнезема II генерации такой разброс практически не наблюдался.

Следует отметить, что значения показателей преломления кремнезема I генерации с повышением температуры зависят от возраста образцов, размера сферических частиц кремнезема, морфологии глобуль, поэтому конкретные значения для образцов, отличающихся от стандартно приготовленных, могут быть другими. Тенденция же изменения показателя преломления с повышением температуры для всех образцов одинакова.

По данным А. Гаскина и П. Дарраха [Gaskin, Darragh, 1970], нагревание частиц гидратированного кремнезема до  $100^{\circ}\text{C}$  вызывает уменьшение показателя преломления, а последующий нагрев — его увеличение. Эти данные не соответствуют нашим результатам. Следует иметь в виду, что эти авторы не дают сведений об условиях нагрева, времени выдержки, динамике изменения показателя преломления в процессе нагрева. Необходимо учитывать также и разные методы получения сферических частиц кремнезема, в результате чего они существенно различаются по морфологии, содержанию  $\text{H}_2\text{O}$  и органической компоненты. Учитывая длительный процесс сушки, принятый этими авторами в качестве стандартной схемы, становится понятным увеличение показателя преломления при более низких температурах. В целом конечные результаты при высоких температурах сопоставимы.

Сопоставление результатов определений показателей преломления с термогравиметрическими исследованиями показало, что изменение показателя преломления сопровождается физико-химическими превращениями в иризирующем материале в процессе термообработки. Количество физически адсорбированной  $\text{H}_2\text{O}$  зависит от размера сферических частиц, от наличия линейных, плоскостных, точечных и других дефектов, изменяющих пористость, а следовательно, и количество физически связанной  $\text{H}_2\text{O}$ . Различие в содержании физически связанной  $\text{H}_2\text{O}$  в образцах объясняет разброс в показателях преломления, наблюдаемый до  $300^{\circ}\text{C}$ . Выше этого предела заметного разброса не наблюдается. По данным термогравиметрических исследований после  $300^{\circ}\text{C}$  удаляются химически связанная вода и остатки органики. Основная доля химически связанной воды приходится на долю внутриглобулярных ОН-групп, коли-

чество которых зависит от микроструктуры сферической частицы кремнезема. При однотипности получения частиц кремнезема суммарная внутренняя поверхность глобуль изменяется незначительно, поэтому количество химически связанной воды изменяется мало, что объясняет небольшой разброс в показателях преломления, начиная с 300 °С.

Сопоставление термогравиметрических исследований и оптических свойств исследуемого материала показало, что уменьшение показателя преломления до 600—700 °С протекает параллельно с потерями веса на кривых ДТГ и ТГ и прекращается после завершения основных процессов, связанных с потерей веса.

Увеличение показателя преломления, начиная с 600—700 °С, связано с процессами спекания и образования кристаллической фазы на уровне зародышей.

Изложенный материал позволяет сделать вывод, что значения показателей преломления кремнезёмов двух генераций зависят от количества физически и химически связанной воды, что, в свою очередь, зависит от внутренней структуры опала, а также от степени раскристаллизации.

Проведенный анализ изменения показателей преломления кремнезёмов двух генераций при нагреве позволяет выбрать температуры обжига, позволяющие достигать оптимальную разницу между показателями преломления кремнезёмов двух генераций. Так, при температуре обжига иризирующего опалового материала 800—900 °С температура обжига между циклами пропитки кремнезёмом II генерации не должна превышать 400 °С.

#### 3.4. Кинетика реакции превращения аморфный кремнезём → $\alpha$ -кристобалит в зависимости от температуры и давления

В предыдущем разделе рассмотрено влияние степени раскристаллизации аморфного кремнезёма на упрочнение структуры благородного опала. Для выяснения механизма протекания процесса раскристаллизации изучалась кинетика перехода аморфный кремнезём →  $\alpha$ -кристобалит в интервале температур 400—700 °С при давлении воды 30—70 МПа. Кинетика фазового перехода при давлении воды, значительно больше, чем при термообработке опалового материала,

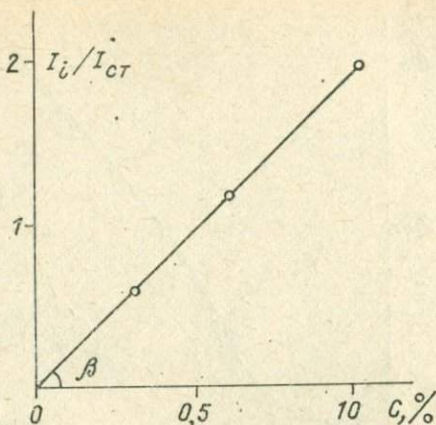


Рис. 33. Калибровочная прямая для определения процентного содержания  $\alpha$ -кристобалита.

может быть перенесена путем экстраполяции на интересующую нас область, особенно по части механизма процесса и лимитирующей стадии.

Превращение аморфного кремнезема в  $\alpha$ -кристобалит осуществлялось в автоклавах из стали ЭИ-437Б объемом 13—14 см<sup>3</sup> в трубчатых печах с боковым нагревом. Качественный и количественный анализы синтезированных фаз проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 с медным антикатодом по стандартной методике [Хейкер, Зевин, 1963]. Для количественных определений использовался метод внутреннего стандарта с применением карбоната кадмия в качестве внутреннего стандарта. Содержание изучаемой фазы определялось по формуле  $X_i = K \frac{I_i}{I_{ст}}$ , где  $I_i$  и  $I_{ст}$  — интенсивности дифракционных отражений от определяемой фазы и стандартного вещества по данным ASTM,  $K$  — константа, представляющая тангенс угла наклона калибровочной прямой (рис. 33).

Кинетические кривые, характеризующие изменение степени превращения  $\alpha$  и скорость перехода  $W$  аморфного кремнезема в  $\alpha$ -кристобалит от времени, построены для  $T = 500^\circ\text{C}$  и  $P = 30$  МПа (рис. 34, 35). Зависимость представлена типичной  $S$ -образной кривой. Дифференциальная кривая  $W-t$  характеризуется не-

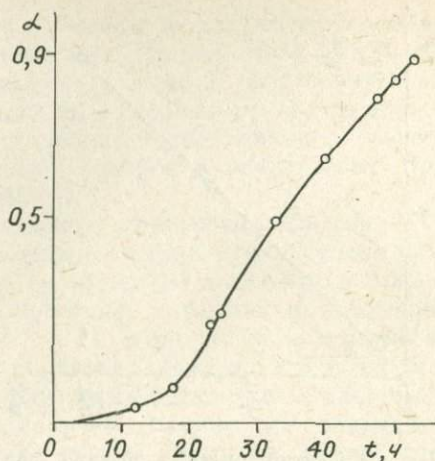


Рис. 31. Кинетическая кривая превращения аморфного кремнезема в  $\alpha$ -кристобалит при  $T = 500^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 30 \text{ МПа}$ .

значительными скоростями реакции в начале опыта, затем скорость возрастает, проходит через максимум и снижается. С повышением температуры максимум на кривых  $w - t$  становится более резко выраженным и сдвигается в сторону меньшего времени.

Электронно-микроскопическое изучение показало, что процесс перехода аморфный кремнезем  $\rightarrow \alpha$ -кристобалит в выбранных условиях происходит не во всем объеме образца, а  $\alpha$ -кристобалит образуется в виде отдельных стяжений сферолитового типа, диаметр которых находится в пределах  $4,1 - 10^{-2}$  мм (см. Приложение, фото 5). Такие сферолиты концентрируются преимущественно на поверхности и сложены микрокристалликами  $\alpha$ -кристобалита с размером индивидов в пределах  $4,5 \cdot 10^{-3}$  мм. Лимитирующая стадия процесса роста кристаллических сферолитов может быть выделена на основе морфологических особенностей продукта реакции. В изотермических условиях, по данным Б. Вундерлиха [1976], она характеризуется постоянной радиальной скоростью и определяется образованием зародышей и условиями роста. Исследования показали, что радиальная скорость роста сферолитов постоянна, это является основанием считать лимитирую-

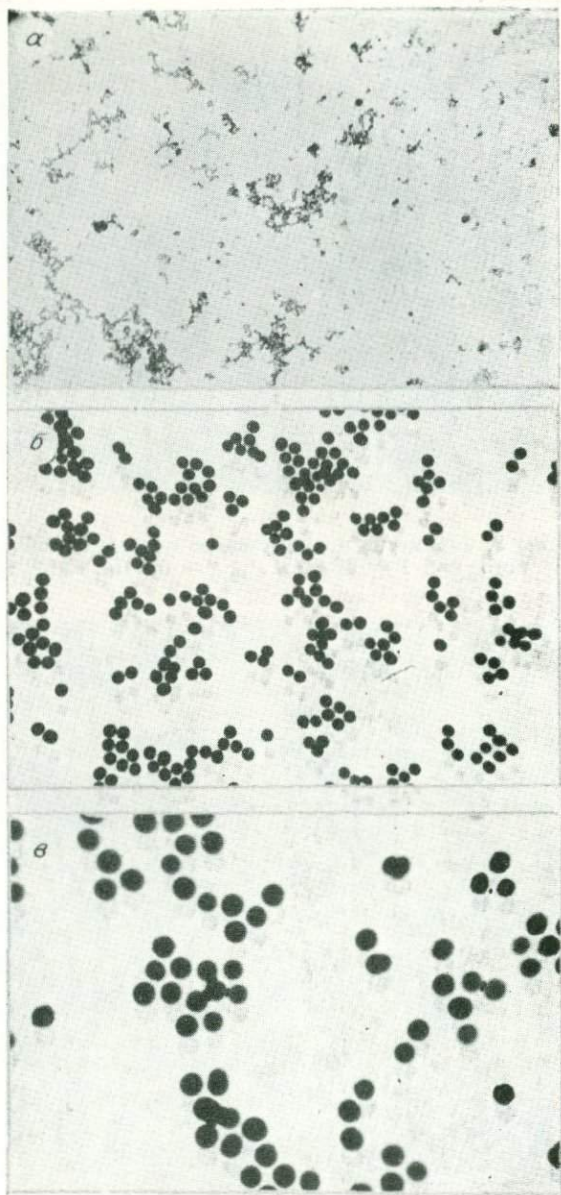


Фото 1. Электронные микрофотографии частиц кремнезема, полученные через 10 мин (а), 120 мин (б), 240 мин (в). Ув. 11 500.

За Н. Д. Деникина, Д. В. Калинин, Л. К. Казанцева

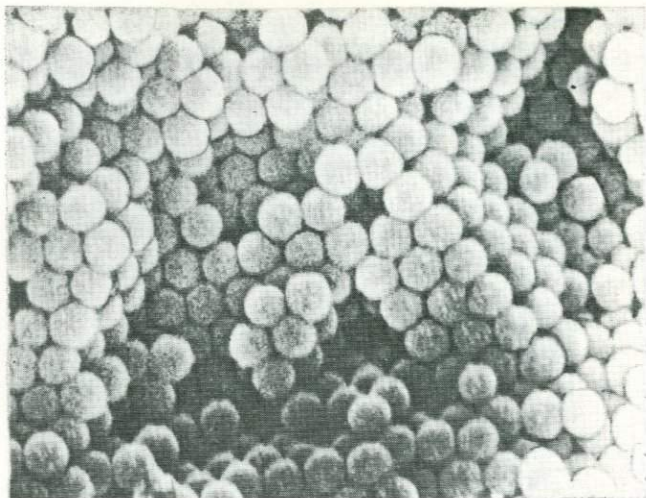


Фото 2. Структура призирующего материала, обработанного при  $T = 600^{\circ}\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ МПа}$ . Ув. 20 000.

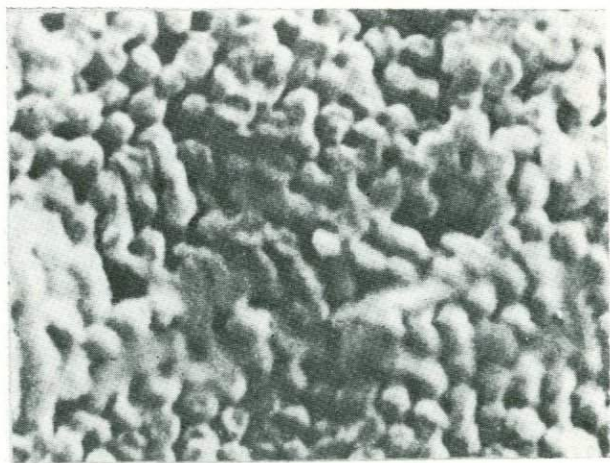


Фото 3. Структура призирующего материала, обработанного при  $T = 600^{\circ}\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 9 \text{ МПа}$ . Ув. 20 000.

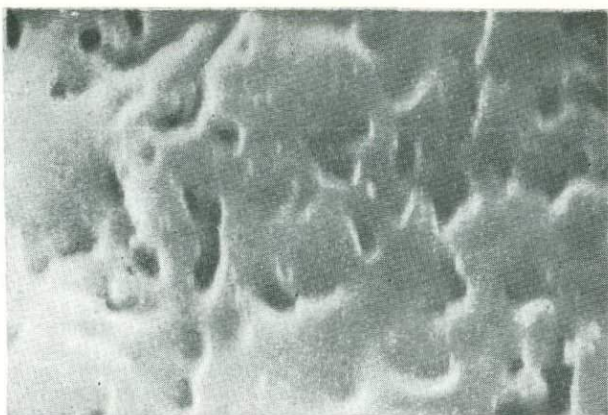


Фото 4. Структура призрающего материала, обработанного при  $T = 600^{\circ}\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 16 \text{ МПа}$ . Ув. 20 000.

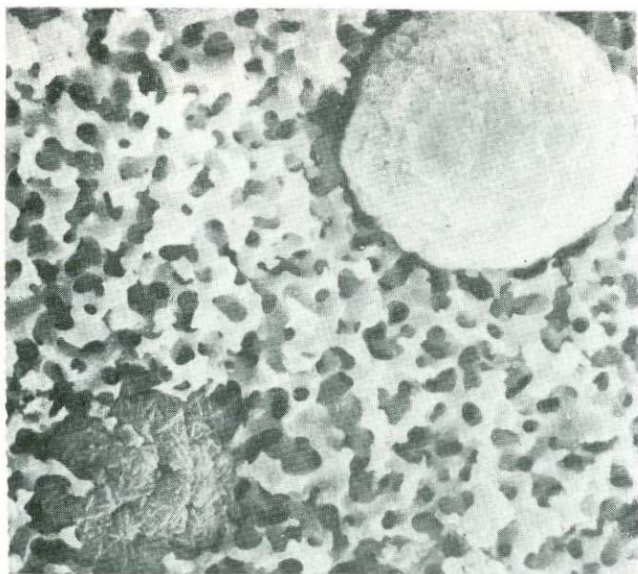


Фото 5. Сферолиты  $\alpha$ -квистобалита в аморфном кремнеземе. Ув. 660.

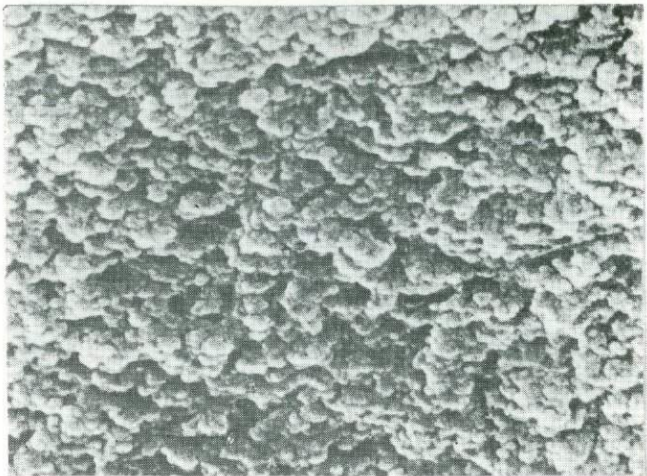


Фото 6. Деструктурирование призматического материала в зоне интенсивного гидродинамического потока раствора кремнезема. Ув. 15 000.

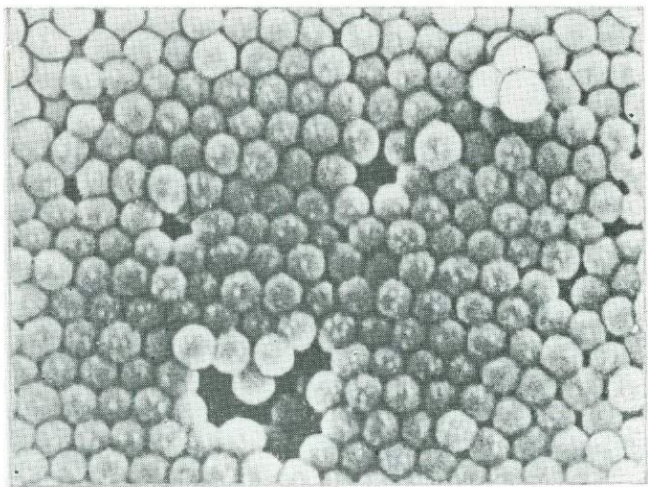
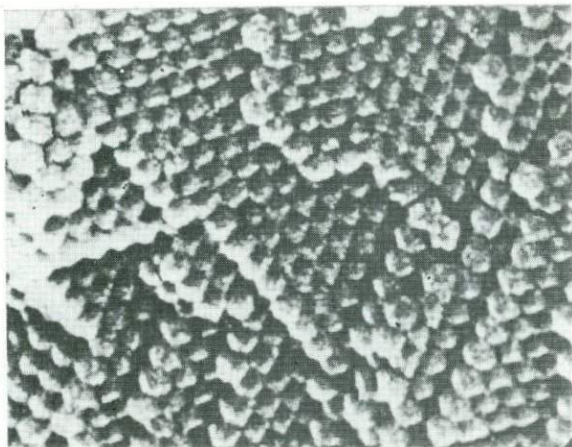
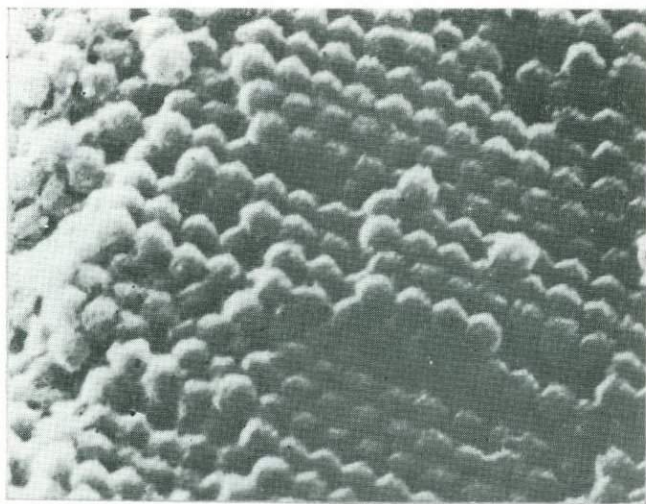


Фото 7. Призматический материал, обработанный низкомолекулярными формами кремневой кислоты. Ув. 20 000.



*Фото 8.* Иризирующий материал, пропитанный слабоконцентрированными водными золями кремнезема. Ув. 20 000.



*Фото 9.* Иризирующий материал после одного раза пропитки концентрированным органозолем кремнезема. Ув. 20 000.

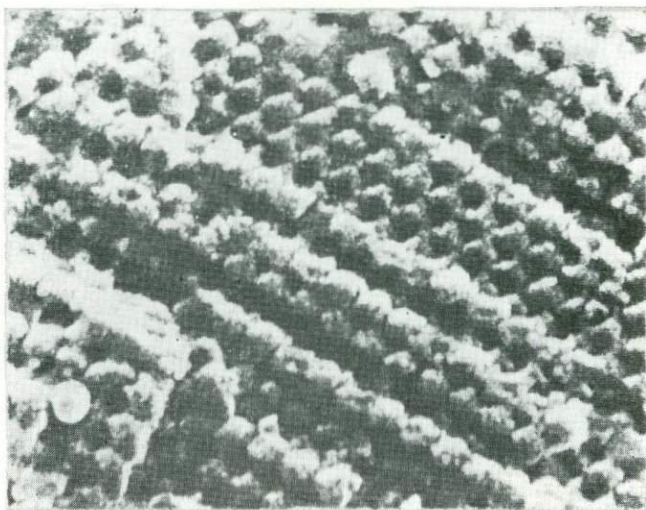


Фото 10. Призирующий материал после трехкратной пропитки концентрированным ортоозолем кремнезема.  
Ув. 20 000.

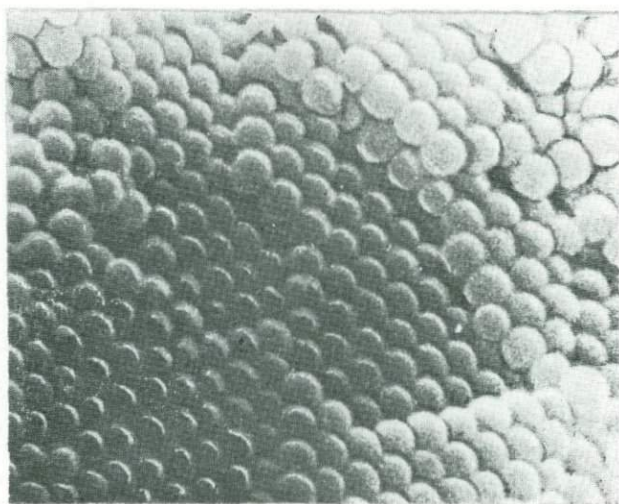
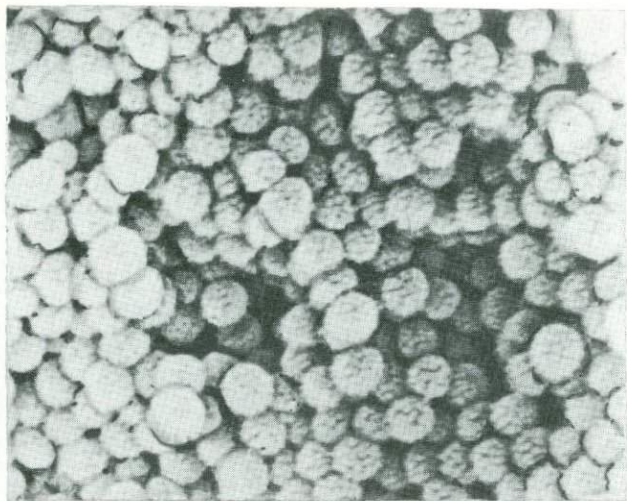
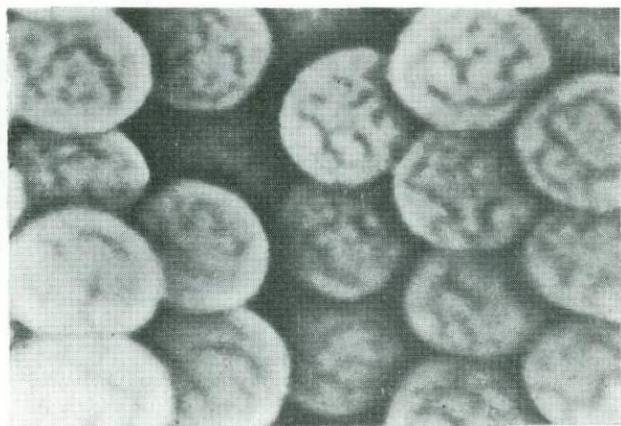


Фото 11. Строение частиц кремнезема в верхней зоне образца. Ув. 20 000.



*Фото 12.* Строение частиц кремнезема в нижней зоне образца. Ув. 20 000.



*Фото 13.* Мозговатое строение частиц кремнезема. Ув. 86 000.

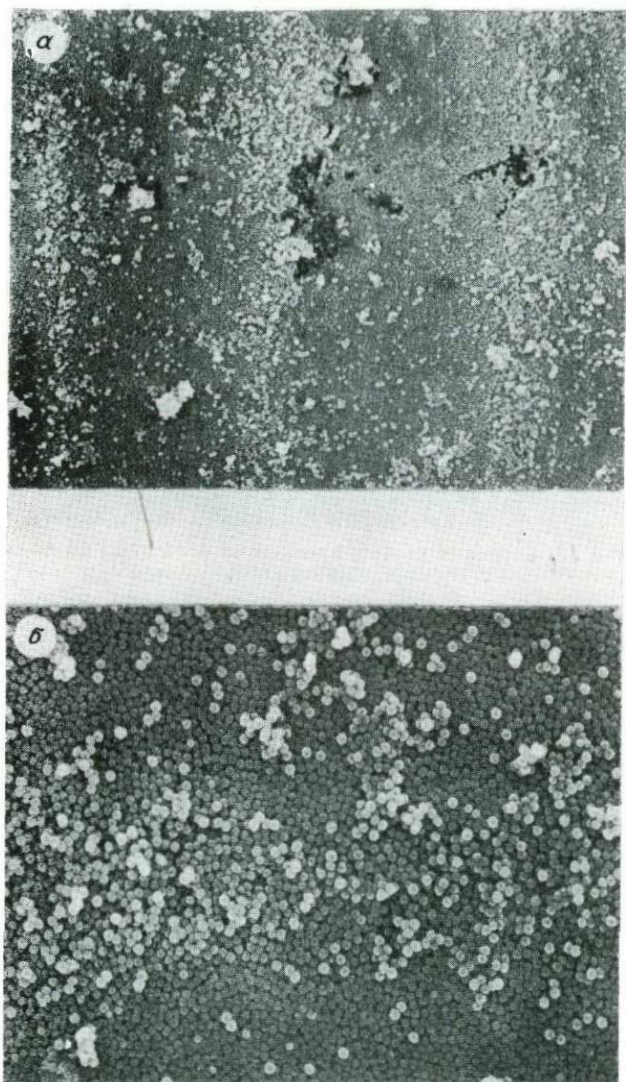


Фото 14. Строение поверхности «кристаллита» со штриховкой (а — ув. 1600, б — ув. 4000).

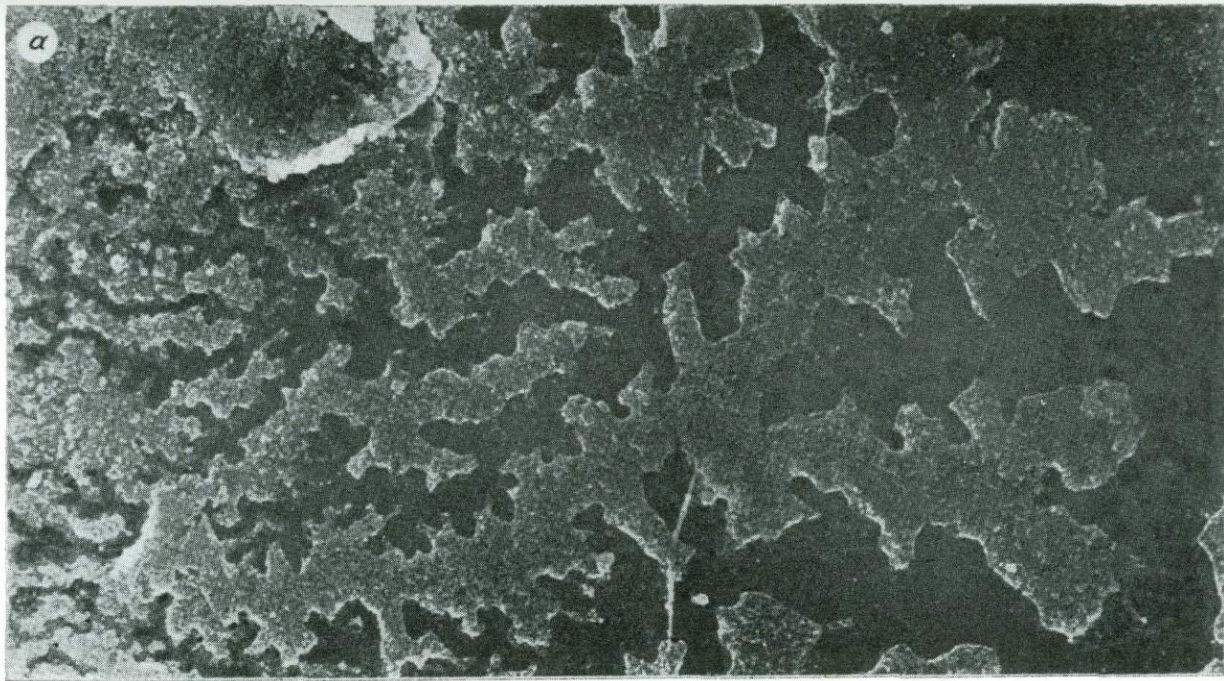
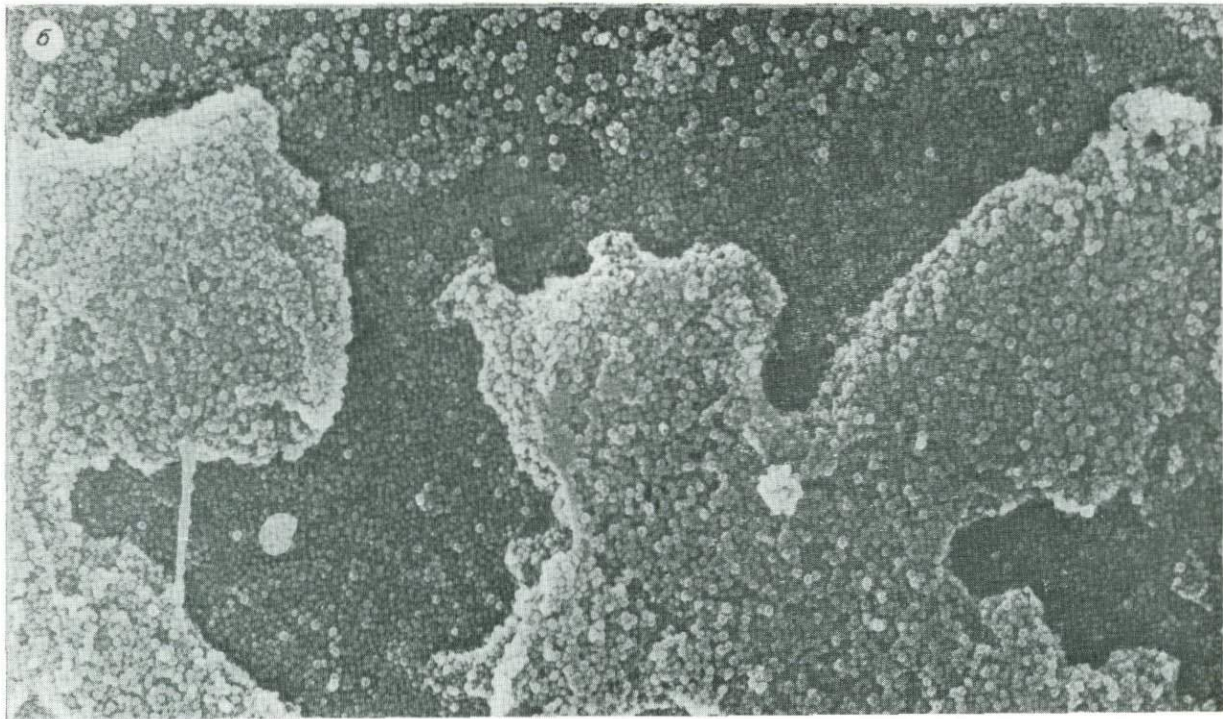
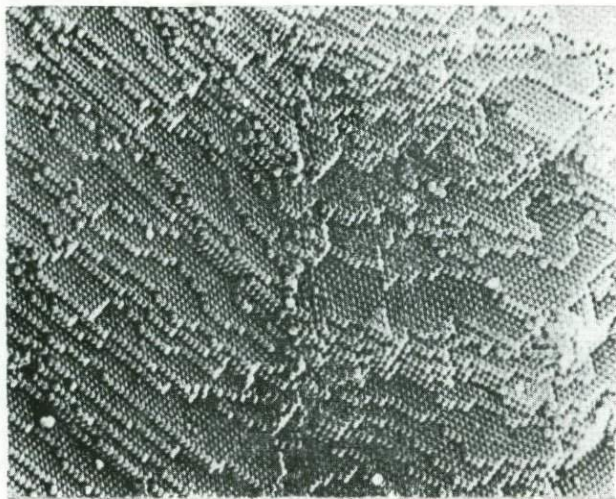


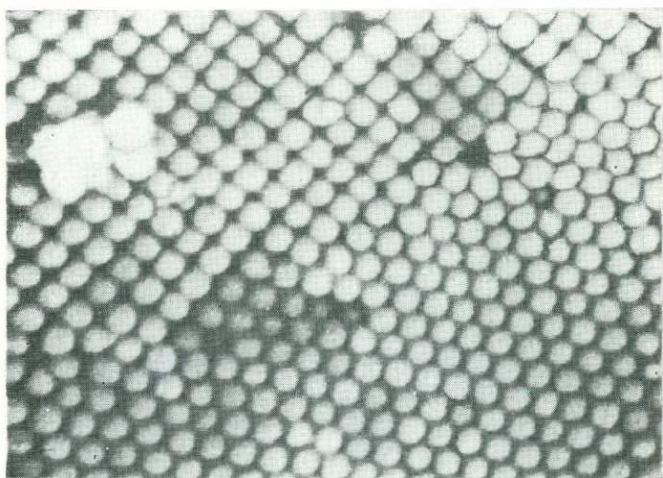
Фото 15. Дендритные образования на гранях «кристаллита» (а— ув. 1300, б — ув. 5000).



Окончание рис. 15.



*Фото 16.* Два структурированных блока в призрающем материале. Ув. 3000.



*Фото 17.* Строение центра верхней плоскости образца призрающего материала (видны квадратичные и гексагональные сетки). Ув. 7200.

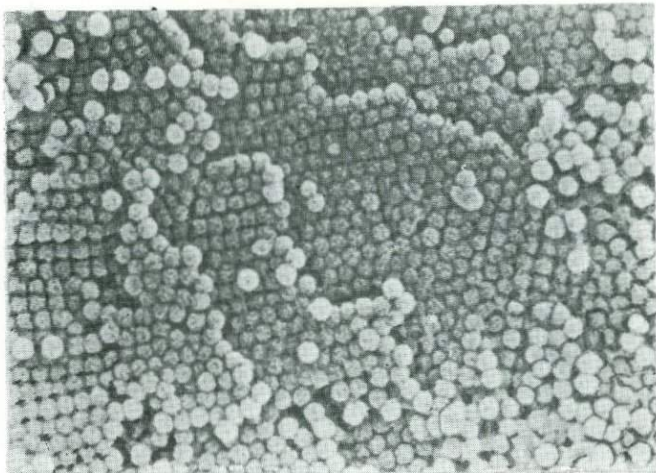


Фото 18. Ступенчатое строение верхней плоскости образца у края. Ув. 8600.

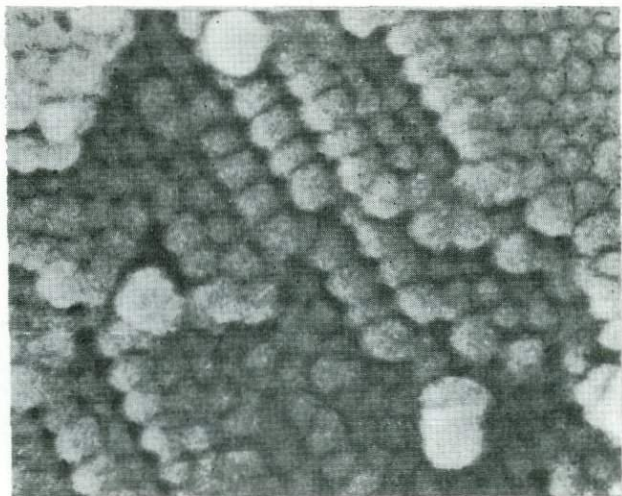


Фото 19. Строение нижней (полусферической) поверхности призирующего материала. Ув. 20 000.

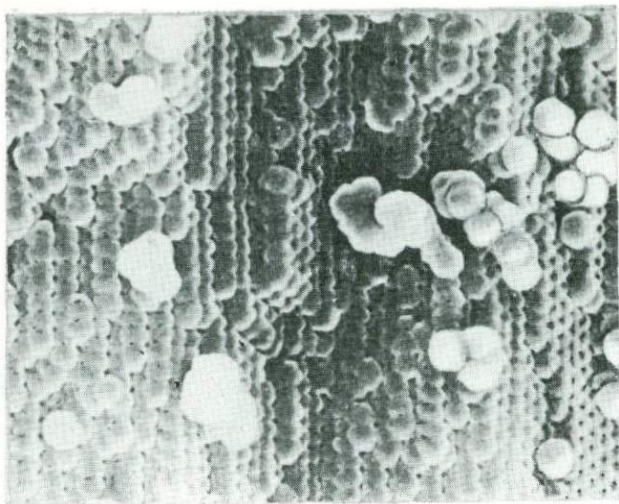


Фото 20. Структура прозрачного материала, полученного путем фильтрации суспензии. Ув. 10 000.

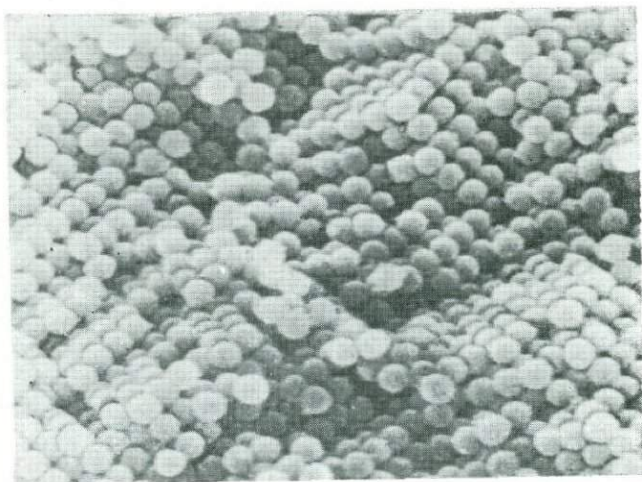
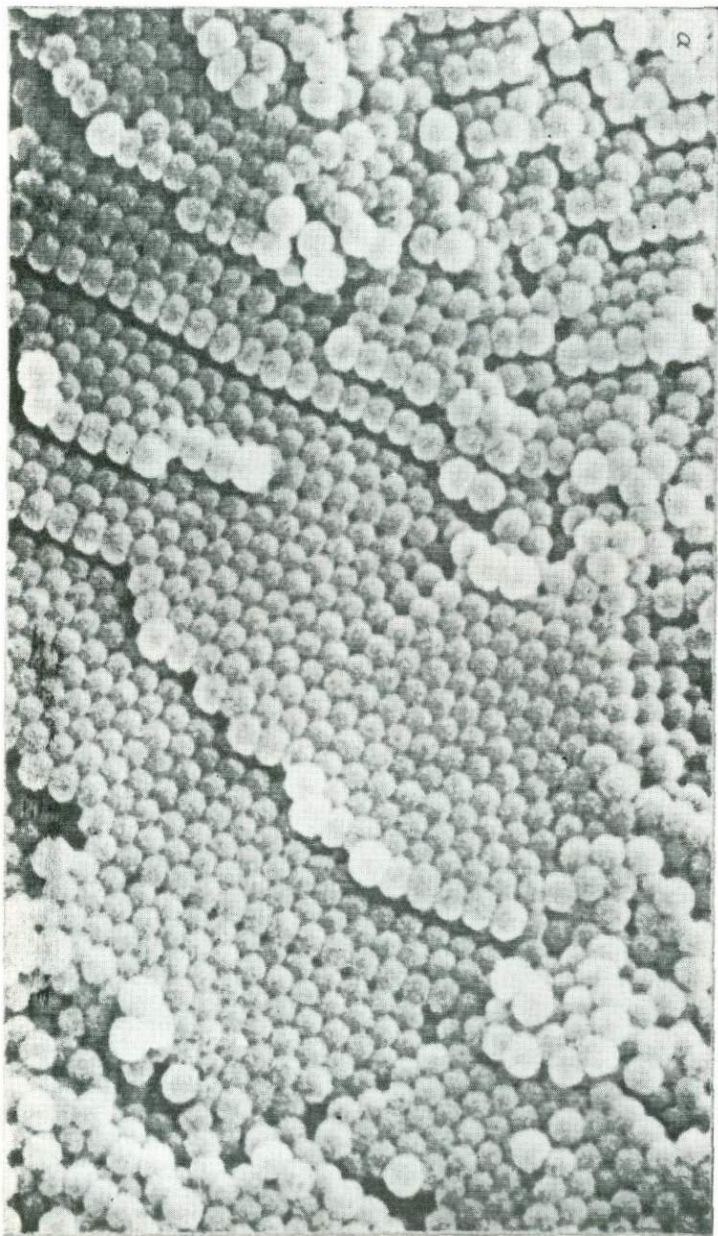


Фото 21. Кубическая гранецентрированная упаковка частиц кремнезема. Ув. 10 000.



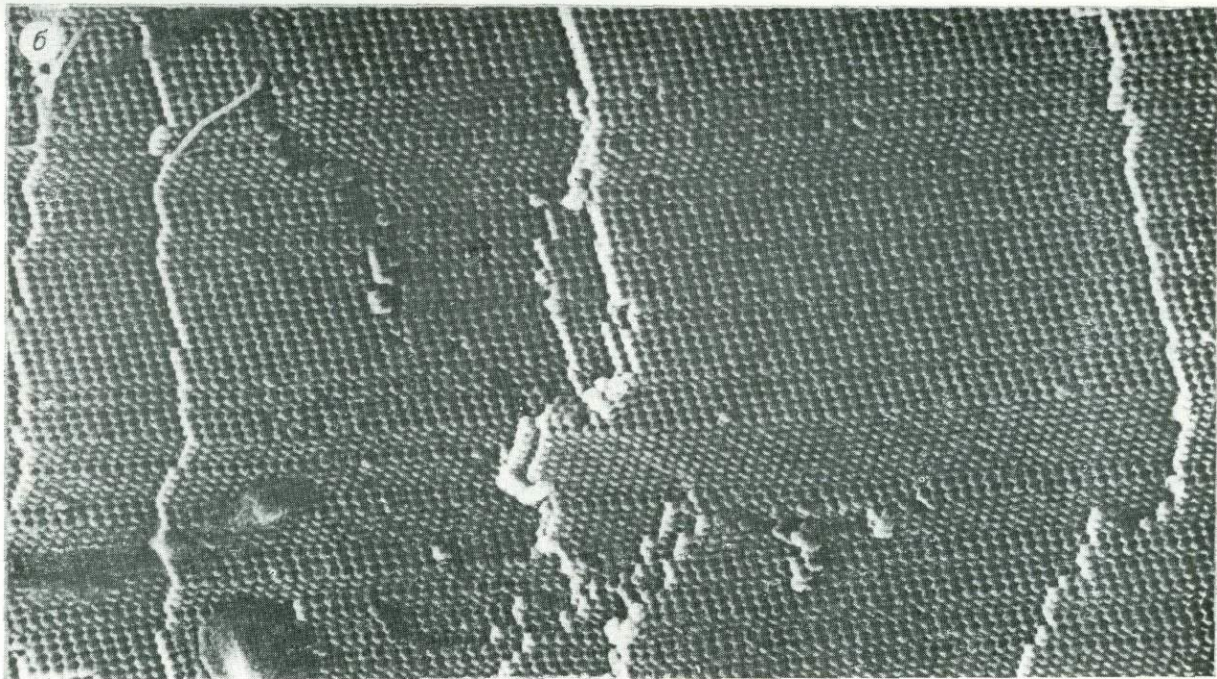


Фото 22. Дефекты упаковки.

а — в плоскости (111), ув. 15000; б — в плоскости (100), ув. 7 000.



Фото 23. Вращательные дислокации в блоке призмического материала. Ув. 3000.

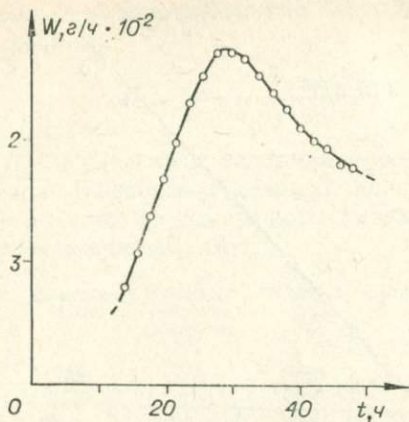


Рис. 35. Кинетическая кривая скорости реакции опал  $\rightarrow$   $\alpha$ -кristобалит при  $T = 500^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 30$  МПа.

щей стадией процесса полиморфного перехода опал  $\rightarrow$   $\alpha$ -кristобалит образование центров кристаллизации, кинетика образования которых описывается степенным законом по уравнениям, приведенным А. Я. Розовским [1974]:

$$n = \frac{4\pi \cdot M^2 \cdot a \cdot W_{\text{уд}}^3 \cdot t^q}{d^2 (q-1)(q-2)q}, \quad (1)$$

$$W = \frac{4\pi \cdot M^2 \cdot a \cdot W_{\text{уд}}^3 \cdot t^{q-1}}{d^2 (q-1)(q-2)}, \quad (2)$$

где  $d$  — эффективная плотность,  $M$  — масса грамма твердого продукта реакции,  $W_{\text{уд}}$  — удельная скорость реакции,  $q$  — степенной коэффициент,  $a$  — время максимального касания ядер.

Комбинируя попарно уравнения (1) и (2), получим

$$\frac{n}{t} = \frac{W}{q}. \quad (3)$$

В случае применимости для процесса зародышеобразования степенного закона, можно ожидать линейную зависимость в координатах  $\frac{n}{t} - W$ . На рис. 36 приведены результаты обработки экспериментальных данных по уравнению (3). Точки хорошо укладываются на пря-

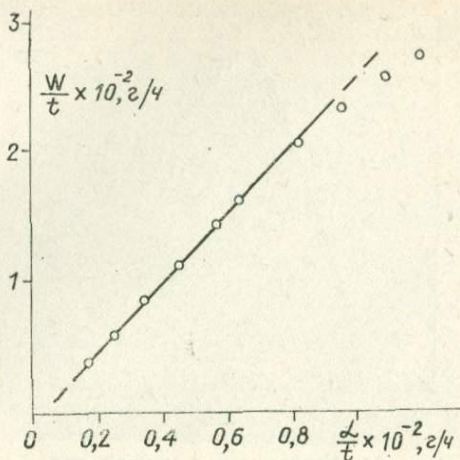


Рис. 36. Проверка применимости уравнения (3) для описания кинетики реакции перехода аморфный кремнезем  $\rightarrow$   $\alpha$ -кристобалит при  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 9$  МПа.

мую линию. Следовательно, процесс зарождения центров кристаллизации  $\alpha$ -кристобалита должен описываться уравнениями (1) и (2).

При помощи приведенных выше уравнений нельзя непосредственно определить величину удельной скорости реакции, так как в уравнения наряду с  $W_{\text{уд}}$  входит параметр  $a$ . Для определения удельной скорости реакции требуется еще одно уравнение, которое можно получить, введя допущение о том, что в момент максимума скорости реакции поверхность твердого реагента заполнена основаниями сферических ядер.

Будем считать, что эффективная площадь, занимаемая ядром на исходной поверхности  $\rho$ , равна площади квадрата, описанного вокруг основания полусферы. Тогда

$$\rho_{\text{общ}} = \frac{4}{\pi} \cdot S_{\text{сеч}}, \quad (4)$$

где  $S_{\text{сеч}}$  — суммарная площадь оснований ядер на исходной поверхности. Для степенного закона

$$S_{\text{сеч}} = \frac{2\pi M^2 \cdot a \cdot W_{\text{уд}} \cdot t_{\text{max}}^{q-1}}{d^2 (q-1) (q-2)}. \quad (5)$$

Из полученных уравнений можно определить удельную скорость реакции

$$W_{\text{уд}} = \frac{2q \cdot n_{\text{max}}}{\pi M \cdot S_q \cdot t_{\text{max}}},$$

где  $M$  и  $S_q$  — навеска и удельная поверхность исходного образца. Приведем расчетные значения удельных скоростей реакции полиморфного перехода аморфный кремнезем  $\rightarrow$   $\alpha$ -кristобалит:

Температура, °C	Давление, МПа	Удельная скорость реакции, г/ч	Температура, °C	Давление, МПа	Удельная скорость реакции, г/ч
400	30	132	600	—	852
500	—	260	700	—	1206
600	—	375	400	70	258
700	—	524	500	—	808
400	50	227	600	—	1714
500	—	501			

Изучение кинетики перехода аморфный кремнезем  $\rightarrow$   $\alpha$ -кristобалит проводилось при температурах и давлениях реакции, значительно превышающих эти параметры при термообработке опалового материала, рассмотренные в предыдущем разделе. Тем не менее при принятых режимах термообработки можно ожидать аналогичные процессы фазового перехода на стадии образования центров кристаллизации со значительно меньшими скоростями реакции.

Изучение кинетики перехода аморфный кремнезем  $\rightarrow$   $\alpha$ -кristобалит позволяет сказать, что при  $T > 400^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}} > 30$  МПа термообработка опалового материала невозможна, так как образование  $\alpha$ -кristобалита сопровождается значительным переносом кремнезема и разрушением упорядоченной структуры (см. фото 5 в Приложении) из частиц кремнезема.

Возможный режим термообработки опала при  $T < 250^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 30$  МПа, когда процесс упрочнения структуры контролируется только диффузионным переносом  $\text{SiO}_2$ , ограничен особенностями свойств иризирующего материала. При внесении сухих образцов в воду они растрескиваются.

Вторая возможная область термообработки опалового материала находится в области температур выше  $600^\circ\text{C}$  и давлении воды ниже 10 МПа. Упрочнение структуры в этом случае определяется пневматолитовым пере-

носом кремнезема в зону контакта сферических частиц, процессом спекания структуры и незначительным переходом аморфного кремнезема в  $\alpha$ -кristобалит.

#### 4. ПРОПИТКА ПРИЗИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА КРЕМНЕЗЕМОМ II ГЕНЕРАЦИИ

##### 4.1. Способы и условия пропитки структуры призирующего материала

Известно, что природный благородный опал состоит из кремнезема двух генераций, различающихся по своим физико-химическим свойствам (первичная пористость, показатель преломления, структура, содержание гидроксильных групп и т. д.).

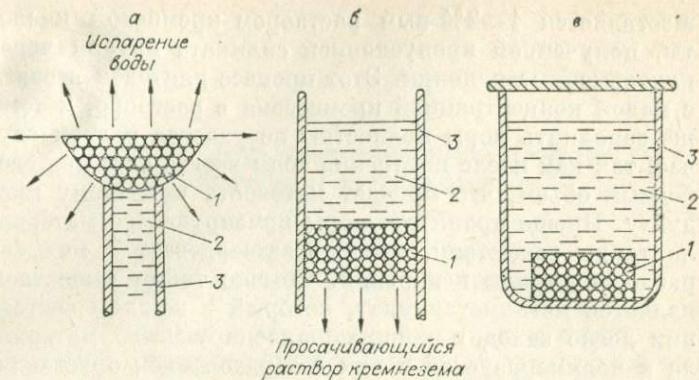
Процесс заполнения порового пространства между сферическими частицами  $\text{SiO}_2$  структуры благородного опала в литературе не рассматривается. М. Фалтер и Р. Либертц [Falter, Liebertz, 1978] не без основания относят процесс окремнения структуры благородного опала к проблеме, столь же трудной, как и проблема выращивания монодисперсных сферических частиц. Они отмечают, что получить удовлетворительные результаты по заполнению порового пространства между сферами кремнезема им не удалось, несмотря на интенсивность усилий. Вышеупомянутые авторы считают, что в настоящее время только М. Гильсон решает эту проблему. По данным П. Дарраха и Дж. Пердикса [Darragh, Perdrix, 1975] можно предположить, что задача решена М. Гильсоном не заполнением порового пространства кремнеземом II генерации, а уменьшением объема пор. Вероятно, при этом образцы подвергаются давлению. Эти авторы считают, что зафиксированные многочисленные трещины, наблюдаемые под электронным микроскопом в опалах М. Гильсона, являются результатом прессового воздействия. По данным Д. Элуэлла [1981], опалы Гильсона содержат цементирующий материал, заполняющий поры между сферами. Возможно, М. Гильсон использует оба процесса: вначале максимально возможное заполнения пор, а затем прессовое воздействие, сжимающее структуру благородного опала.

По данным А. Гаскина, П. Дарраха [Gaskin, Darragh, 1970], заполнение порового пространства осу-

ществляется 1—2%-ным раствором кремневой кислоты, полученной пропусканием силиката натрия через ионообменные колонки. Этот процесс длителен в связи с малой концентрацией кремнезема в растворе, к тому же заполнить поры полностью не удастся в этом случае, так как после испарения воды всегда остается свободный объем, что придает матовость конечному продукту. Проще пропитать поры иризирующего материала таким веществом, которое затвердевает в них без разложения или испарения. Обычно таким веществом является метилметакрилат, который в жидком состоянии легко заходит в поры опалесцирующего материала и полимеризуется в них с образованием оргстекла. Поэтому большинство искусственных благородных опалов, за исключением «слокумстоуна», содержит органическую компоненту, количество которой колеблется от 0,5 до 16% [Schmetzer, 1984].

Нами установлено, что пропитывать структуру благородного опала можно и концентрированными зольями кремневой кислоты. Процесс заполнения пор кремнеземом II генерации значительно ускоряется при использовании концентрированного спиртоводного золья кремневой кислоты, полученного гидролизом ТЭОС. Однако пропитка опала концентрированными зольями  $\text{SiO}_2$  может быть осуществлена только на упрочненных образцах. Установлено (см. п. 3.1), что упрочнение опала достигается при обработке образцов в сыром состоянии низкомолекулярными формами кремневой кислоты и последующим их обжигом. Упрочненный иризирующий материал можно пропитывать концентрированными зольями  $\text{SiO}_2$  без риска их разрушения. Пропитка неупрочненного или сырого иризирующего материала концентрированными зольями кремнезема (что могло бы дать значительную степень заполнения пор еще до термообработки) не дала положительных результатов, поскольку в образовавшейся структуре возникают напряжения, приводящие к разрушению образцов.

Способы пропитки иризирующего материала кремнеземом II генерации могут осуществляться многими путями с достижением разных конечных результатов. Нами апробированы несколько способов. Первый состоит в том, что раствор кремнекислоты 1—2%-ной концентрации, стабилизированный добавками  $\text{NaOH}$ , подается к образцу иризирующего материала, напиты-



**Рис. 37.** Схема способов заполнения пор призирующего материала гелем кремнезема (II генерация).

а — испарение раствора кремнезема; б — фильтрация раствора кремнезема; в — гелеобразование во всем объеме золя кремнезема. 1 — образец призирующего материала, 2 — раствор кремнезема, 3 — емкость,

вает его, при этом вода испаряется с поверхности образца, а кремнезем отлагается в порах (рис. 37, а).

Второй способ заключается в том, что раствор кремнезема фильтруется через образец опалового материала, кремнезем осаждается в порах, постепенно заполняя их (см. рис. 37, б).

По третьему способу пропитки образец погружается в золь  $\text{SiO}_2$  и выдерживается в нем в течение всего процесса полимеризации кремневой кислоты, его гелеобразования и высыхания геля (см. рис. 37, в).

Первый способ пропитки имел несколько вариантов. Суть этих вариантов состоит в том, что образцы призирующего материала помещаются на разный уровень 2%-ного золя кремнезема, что тем самым меняет соотношение площадей притока растворов и их испарения через образец. Исследованы случаи, когда площадь притока много больше площади испарения (почти весь образец погружен в раствор), когда площадь притока почти равна площади испарения (образец наполовину погружен в раствор) и когда площадь притока меньше таковой испарения (образец расположен над раствором, касается его).

В первом случае капиллярно-пористый образец призирующего опалового материала полностью пропитывается золем кремнезема, испарение происходит в основном с поверхности золя и небольшой площади

образца. Как показывают опыты, поверхность образца, с которой идет испарение, медленно пропитывается гелем кремнезема на глубину 1—2 мм, после чего испарение через нее практически прекращается. Золь кремнезема, окружающий образец, со временем застудневает по всему объему, в том числе и в порах образца. В результате весь образец практически равномерно пропитывается гелем кремнезема.

Когда площадь испарения много больше площади притока, то в образце создается интенсивный гидродинамический режим. Как показывают опыты, максимальная скорость потока раствора в образце — близ его уровня, потому здесь происходят растворение и вынос кремнезема и, соответственно, деструктурирование, что устанавливается электронно-микроскопическими исследованиями (см. Приложение, фото 6). Поверхность образца, с которой испаряется вода за 1—2 мес, заполняется кремнеземом с образованием плотной прозрачной корочки толщиной 1—2 мм, после чего процесс дальнейшего заполнения прекращается. В результате такой пропитки образец довольно быстро становится неоднородным. Меловидное непропитанное кремнеземом ядро в центре оконтуривается слоем хорошо окремненной, полупрозрачной поверхности. Такое разделение образца на зоны опалового материала с разными физико-химическими свойствами является причиной образования многочисленных трещин на поверхности, возникающих за счет разрешения напряжений между внутренним пористым ядром и плотным, хорошо окремненным слоем с поверхности. Особенно сильная трещиноватость наблюдается при термообработке образцов, когда внешние плотные слои препятствуют выделению физически и химически связанной воды. Случай, когда площадь испарения близка площади притока раствора, как бы совмещает в себе два вышеописанных. Мелоподобная деструктурированная зона образуется в центре образца и имеет небольшие размеры. Плоскости образца, с которых идет испарение, становятся прозрачными на глубину 1—2 мм. Дальнейшее гелеобразование золя, окружающего образец, приводит к заполнению пор в нижней зоне кремнеземом. Таким образом, в этом варианте не удастся добиться равномерной пропитки образцов иризирующего материала.

Второй способ фильтрации золя через образец также не дал положительных результатов, поскольку поры у поверхности иризирующего материала на границе с золем сравнительно быстро забиваются крупными частицами кремнезема, препятствующими дальнейшему прохождению золя.

Более равномерное заполнение порового пространства кремнеземом второй генерации по всему объему образца наблюдается при третьем способе пропитки, который был взят за основной. (Практически этот способ можно считать вариантом первого, когда площадь испарения золя с образца иризирующего материала отсутствует). Равномерное окремнение сразу всего образца достигается тем, что концентрация кремнезема практически одинакова как в порах структуры благородного опала, так и в растворе. Процесс гелеобразования начинается одновременно в растворе и в объеме образца, что приводит к одинаковому распределению кремнезема по всей поровой системе образца. Обязательное условие этого способа — завершение процесса гелеобразования во всем объеме золя кремневой кислоты, окружающей осадки. Таким способом можно пропитывать образцы как слабо концентрированными водными золями кремнезема, так и концентрированными спиртовыми золями. Преимущество пропитки концентрированными золями  $\text{SiO}_2$  заключается в ускорении процесса заполнения пор, однако пропитка водными золями  $\text{SiO}_2$  приводит к более равномерному отложению кремнезема в порах опала, что иллюстрируется далее электронно-микроскопическими снимками.

Обычно однократной пропитки недостаточно для полного заполнения пор в структуре благородного опала, поэтому приходится прибегать к многократности процесса. После каждого цикла пропитки спиртовым золем кремнезема желательна дополнительная термообработка образцов для выгорания органической компоненты в кремнеземе II генерации и освобождения порового пространства для новых порций кремнезема.

При заполнении пор структуры иризирующего материала кремнеземом II генерации погружением в золь кремнезема часто наблюдается растрескивание образцов. По данным М. С. Острикова и др. [1960, 1966, 1977], причины растрескивания силикагеля при погружении в жидкость сводятся к следующему.

1. При внесении образца в жидкость воздух блокируется и оттесняется к центру образца капиллярно-впитываемой водой, сжимается, и структура при этом испытывает значительное напряжение, приводящее к растрескиванию.

2. На границе между внутренней сухой зоной и фронтом проникающей жидкости, где создаются максимальные градиенты влажности, возникают касательные и другие напряжения, также вызывающие растрескивание.

Высокая прочность образцов, полученных после пневматолитового обжига, повышает верхний предел растрескивания.

При пропитке опалового материала наблюдается следующее явление: чем более крупные сферы кремнезема используются для приготовления опала, тем труднее добиться прозрачности конечного материала, поэтому образцы с красной иризацией менее прозрачны, чем с голубой. От белесоватости образцов не удастся избавиться путем подбора оптимальной разницы в показателях преломления. Объяснение здесь, вероятно, следует искать в большей неоднородности крупных сфер и в образовании микропор в структуре самой сферы, которые не заполняются кремнеземом II генерации.

Важной задачей при получении благородного опала является нахождение оптимальной разницы в показателях преломления между аморфным кремнеземом, слагающим структуру опала, и кремнеземом II генерации, заполняющим поры в нем. Как уже отмечалось, интенсивность дифрагированного света зависит от этой разницы. Если все различия между двумя видами кремнезема устранить, иризация не наблюдается. А. Гаскин, П. Даррах [Gaskin, Darragh, 1970] нашли, что наилучший дифракционный эффект достигается при разнице в показателях преломления, равной 0,02. Оптимальная разница в показателях преломления между кремнеземами двух генераций может быть найдена по кривым изменения показателей преломления от температуры (см. рис. 32) и достигается различными температурами обжига иризирующего материала до его пропитки концентрированным раствором кремневой кислоты и после пропитки. При термообработке образцов при 800—900°C выжигание органической компоненты после заполнения пор кремнеземом II гене-

рации можно проводить при температуре не выше 400°C.

Таким образом, экспериментальные исследования по заполнению пор структуры призирующего материала показали, что удовлетворительные результаты можно получить при пропитке образцов погружением их в раствор кремневой кислоты. Равномерное отложение кремнезема II генерации достигается в том случае, если образцы опала выдерживаются в пропитывающей системе до завершения в ней процессов гелеобразования и высыхания.

Оптимальная разница в показателях преломления кремнезёмов двух генераций в опале достигается подбором режимов термообработки структуры благородного опала до заполнения пор кремнезёмом II генерации и после нее.

#### **4.2. Изменение физических свойств и структуры призирующего материала в процессе пропитки**

Заполнение порового пространства структуры благородного опала кремнезёмом II генерации отражается на изменении физико-химических свойств опала. Изменение таких физических свойств опала, как пористость и плотность, может служить показателем степени заполнения пор кремнезёмом II генерации.

Начальным циклом заполнения пор опала кремнезёмом можно считать процесс его обработки в сыром состоянии растворами кремневой кислоты с низким молекулярным весом. Между молекулами кремневой кислоты в растворе и активной поверхностью сферических частиц возникает химическое взаимодействие, приводящее к поликонденсации первых и отложению кремнезема в виде геля на поверхности сфер. Увеличение прочности опала при такой обработке объясняется отложением кремнезема также в местах контактов соседних сфер, что расширяет площадь механического контакта сферических частиц, а значит, увеличивает и количество химических связей между контактирующими сферами. Кроме того, часто на электронных микрофотографиях образцов после их обработки низкомолекулярными растворами кремнезема наблюдается как бы стягивание сфер друг к другу, отчего их сферическая поверхность может искажаться и приобре-

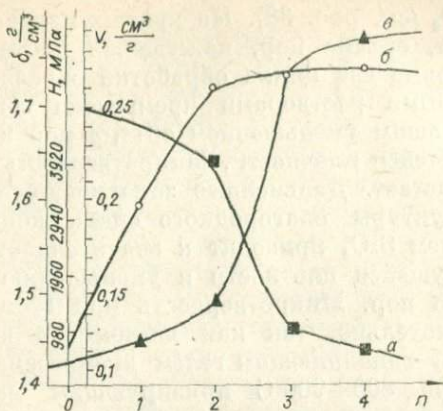


Рис. 38. Зависимость изменения от числа пропиток призирующего материала золем кремнезема.

а — объема пор (V); б — микротвердости (H); в — кажущейся плотности (δ).

тать многогранную форму (см. Приложение, фото 7). Объяснить это можно или образованием на жесткой слабогидратированной поверхности сферы мягких гелевых группировок, приводящих к склеиванию сферических частиц друг с другом, или уменьшением отрицательного заряда на частицах, что также вызовет их сближение. Более вероятно, наблюдаемое стягивание сферических частиц объясняется обеими причинами. Обработка призирующего материала в сыром состоянии и последующая термообработка приводят к значительному повышению его микротвердости (рис. 38).

Процесс последующего окремнения опала 1—2%-ными растворами кремнезема требует большого количества циклов пропитки (больше 50). Физические свойства при этом изменяются плавно, без резких скачков, с почти незаметными отклонениями между двумя соседними циклами пропитки. Поэтому окремнение призирующего материала 1—2%-ным раствором  $\text{SiO}_2$  исследовалось только для выяснения структурных изменений.

Исследование изменения физических свойств в процессе дальнейшего заполнения пор кремнеземом II генерации проводилось при пропитке структуры благородного опала концентрированными спиртоводными

золями  $\text{SiO}_2$  (см. рис. 38). На кривых изменения микротвердости, объема пор, кажущейся плотности видно, что первые два цикла обработки образцов низкомолекулярными растворами кремнезема сопровождаются небольшим уменьшением объема пор и увеличением кажущейся плотности. Микротвердость при этом резко возрастает. Дальнейшее заполнение пор упрочненной структуры благородного опала концентрированным золем  $\text{SiO}_2$  приводит к значительному увеличению кажущейся плотности и уменьшению внутреннего объема пор. Микротвердость при этом повышается незначительно, так как химическое взаимодействие между заполняющим гелем кремнезема и обожженным при  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  иризирующим материалом слабое.

Конечный продукт в результате повторных пропиток концентрированным золем кремнезема представляет искусственный благородный опал различной степени прозрачности с твердостью  $5\text{--}5,5$ , по Моосу, и с яркой игрой, сравнимой с игрой природного благородного опала.

**Изменение структуры иризирующего материала при пропитке.** Такие изменения в процессе его пропитки кремнеземом II генерации исследовались на сканирующем электронном микроскопе JSM-35. Результаты показали, что процесс пропитки опалового материала на разных стадиях сопровождается различными структурными и морфологическими изменениями.

Обработка структуры благородного опала низкомолекулярными формами кремневой кислоты приводит к незначительному огрублению поверхности сферических частиц кремнезема. Кроме этого, часто наблюдаются сближение сфер друг с другом и деформация сферической поверхности в местах контактов, о чем уже говорилось в предыдущем разделе. Сферические частицы приобретают полигональную форму, площадь контакта увеличивается, а размеры пор значительно уменьшаются (см. фото 7 в Приложении).

Характер изменения структуры благородного опала при дальнейшем процессе пропитки зависит от свойств пропитывающего раствора. При пропитке водными  $1\text{--}2\%$ -ными растворами кремневой кислоты наблюдается равномерное отложение кремнезема в порах иризирующего материала, отчего они приобретают вид правильных треугольников, уменьшающихся в

размерах по мере заполнения их кремнеземом II генерации (см. Приложение, фото 8).

При заполнении пор опала концентрированными органозолями кремнезем II генерации отлагается в порах в виде более грубых образований (см. Приложение, фото 9). Неоднократная пропитка опала такими растворами приводит ко все большему уменьшению объема пор. Контуры сферических частиц теряют четкие очертания, а структура опала приобретает монолитное строение (см. Приложение, фото 10). При высокой степени окремнения разлом образца может происходить по сферам кремнезема, как это наблюдается у природного опала. Разлом по сферам наблюдается, как правило, по отдельным рядам, а не во всем разломе сразу (см. Приложение, фото 10), что можно объяснить неоднородным и меньшим, чем у природного опала, химическим взаимодействием между кремнеземами двух генераций.

---

## *Глава IV*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ИРИЗИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА И СИНТЕЗИРОВАННЫХ БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ**

#### **1. МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

##### **1.1. Макроскопическая характеристика образцов иризирующего материала**

Образцы иризирующего опалового материала имеют форму тех сосудов, в которых они осаждались или центрифугировались. Обычно это вид полусферы. Плоскость, ограничивающая полусферу, в центре слегка вогнута. Основной чертой, определяющей ценность иризирующего опалового материала, является характер иризации, в частности интенсивность и рисунок.

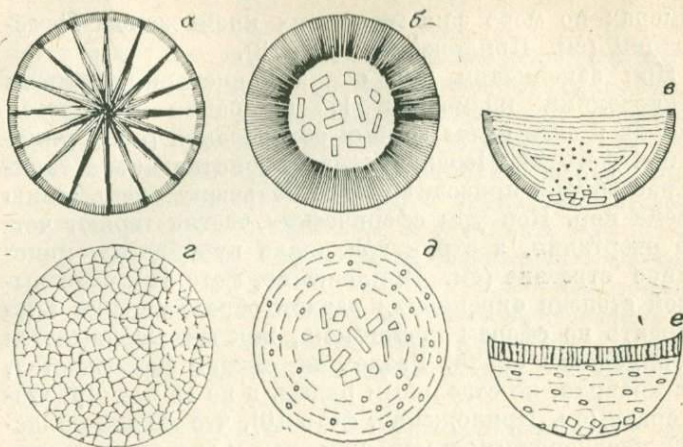


Рис. 39. Схема иризации осадка.

*a — c* — осадок, полученный центрифугированием, *г — е* — осадок, полученный седиментацией (*a, г* — вид сверху, *б, д* — вид снизу, *е, е'* — вертикальный разрез).

Макроскопический анализ образцов иризирующего опалового материала, осажденного разными способами, показал значительное различие характера иризации.

Установлено, что в образцах, осажденных центрифугированием, характер иризации зависит от величины центробежной силы, которая определяется по уравнению А. Г. Касаткина [1973]:  $C = \frac{Grn^2}{900}$ , где  $G$  — вес вращающегося тела ( $n$ ),  $r$  — радиус вращения ( $m$ ),  $n$  — число оборотов в минуту. Из уравнения видно, что величина центробежной силы в значительной степени зависит от числа оборотов. Для установления зависимости иризации от величины центробежной силы рассмотрим типичный характер иризации, наблюдаемый при осаждении сферических частиц центрифугированием.

Характер иризации в пределах одного образца неодинаков. Верхняя плоскость, ограничивающая полусферу, обычно иризирует однородно, иногда иризация приобретает радиально-лучистый вид (рис. 39, *a*). Поверхность полусферы имеет равномерный или тонкопуччатый рисунок иризации (см. рис. 39, *б*).

В вертикальном разрезе образцов по характеру иризации можно грубо выделить несколько зон (см. рис. 39, *в*). Верхняя — наиболее ярко иризирует и представлена расходящимися полосами. Нижняя — наименее яркая или не иризирует вовсе. Иногда в ней наблюдаются включения мелких, не более 0,2 мм, прямоугольной столбчатой или неправильной формы уплотненных ярко иризирующих блоков. Средняя зона характеризуется полосчатой или мелкоискристой иризацией.

Тип иризации в верхней зоне практически не изменяется от величины центробежной силы. Отсутствие иризации в нижней зоне образца является следствием наличия в органозоле крупных частиц с грубым внутренним строением и не зависит от числа оборотов. При высокой степени монодисперсности кремнезоля в нижней зоне образца наблюдается иризация в виде лучистого звездчатого рисунка.

Изменение величины центробежной силы, зависящей от числа оборотов, вызывает изменение характера иризации в основном в средней зоне образца. При числе оборотов примерно 2500—3500 об/мин наблюдается иризация в виде мелких искринок, которые иногда дают один общий цветовой фон, а к краям полусферы приобретают слоистый характер. С уменьшением числа оборотов область слоистой иризации увеличивается и постепенно занимает всю среднюю зону. Увеличение числа оборотов приводит к уменьшению области слоистой иризации, она оттесняется все больше к периферии. Такое изменение иризации от числа оборотов вполне объяснимо с позиции механизма осаждения сферических частиц кремнезема центробежными силами. При небольшой величине центробежной силы распределение сферических частиц по размерам более равномерно. Образуются большие участки упорядоченных структур в виде ярко иризирующих вытянутых полос. При больших оборотах успевают возникать только небольшие блоки правильных структур, сменяющихся бесструктурными, что вызывает мелкоискристую иризацию.

Характер иризации в материале, полученном при спонтанном осаждении частиц кремнезема, несколько отличается от такового для образцов центрифужного осаждения (см. рис. 39, *г*, *д*, *е*). В значительной степени иризация зависит от монодисперсности и концент-

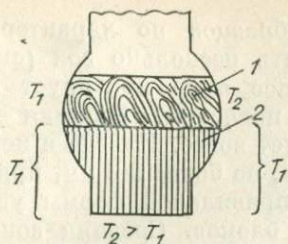


Рис. 40. Схема призации осадка, полученного в условиях градиента температур.

1 — вихревая призация, 2 — игольчатая.

рации сферических частиц в золе, условий осаждения и закономерностей блокирования. В образцах спонтанного осаждения так же, как и центрифужного, выделяются по вертикальному разрезу три наиболее характерные зоны (см. рис. 39, е). Верхняя зона, с наиболее интенсивной призацией, имеет преимущественно вид столбчатых мозаично иризирующих полос. Нижняя, наименее ярко иризирующая или не иризирующая, — мелоподобная масса с включениями интенсивно иризирующих блоков размером до 3 мм прямоугольной, столбчатой, квадратной формы. Блоки имеют четко выраженную штриховку поперек их удлинения на одной грани и дендритоподобные образования на противоположной. Между верхней и нижней выделяется средняя зона, которая характеризуется относительно крупно искристой игрой.

Эксперименты по спонтанному осаждению сферических частиц показали, что на характер иризации осадков оказывают влияние условия осаждения (см. гл. III, п. 2.2). При осаждении из концентрированных золь с оттоком фильтрата в нижней части наблюдается иризация столбчатого, вытянутого характера.

Осадки, полученные при слабой конвекции в суспензии, вызываемой градиентом температур, имеют вихревую структуру (рис. 40).

## 1.2. Электронно-микроскопическое исследование

Для электронно-микроскопического исследования использовался сканирующий электронный микроскоп JSM-35. Выбирались определенные сколы или плоскости образцов, кусочки наклеивались на латунную подложку и напылялись тонким слоем золота.

**Характеристика частиц кремнезема.** При электронно-микроскопическом излучении любых образцов при-

зирующего материала установлено, что частицы кремнезема, слагающие их, вторичны, т. е. они состоят из более мелких глобуль кремнезема. Морфология и структура вторичных частиц кремнезема во многом определяются особенностями первичных глобуль. Мелкие первичные глобули (диаметром 15—20 нм и менее), агрегируясь, образуют вторичную частицу с гладкой поверхностью и формой, приближающейся к идеальной сфере (см. Приложение, фото 11). Крупные (от 20 до 70 нм) — формируют вторичную частицу с неровной бугристой поверхностью, отклоняющейся от сферической (см. Приложение, фото 12). Во многих вторичных частицах первичные глобули агрегируются в скопления, из-за чего вторичная сфера приобретает мозговатый вид (см. Приложение, фото 13).

Электронно-микроскопические исследования показывают, что внутренняя структура частиц меняется в одном образце. На разных уровнях вертикального разреза наблюдались частицы с разной внутренней структурой. Частицы с грубой внутренней структурой слагают нижнюю зону образцов (см. фото 12, а), по мере перехода в верхнюю зону постепенно изменяются до однородных по внутреннему строению с гладкой поверхностью (см. фото 11). Сопоставление типа вторичных частиц с условиями и способами их получения показывает, что их внутренняя структура зависит в основном от состояния эфира кремневой кислоты и способа получения частиц. Как уже рассматривалось (см. гл. III, п. 1.1), эфир кремневой кислоты (тетраэтоксисилан) имеет разную степень гидратации и полимерности, что, вероятно, и приводит к возникновению разнородных по морфологии частиц, которые в процессе центрифужного или спонтанного осаждения дифференцируются. При постепенном выращивании (см. гл. III, п. 1.2) увеличивается количество частиц с гладкой ровной поверхностью, возрастает их сферичность.

**Характер структур.** В зависимости от внутреннего строения, морфологии и формы частиц наблюдается разная упорядоченность образованных ими структур. Поэтому нижняя зона образцов обычно представлена слабо упорядоченными структурами. На фоне бесструктурных масс попадают несколько структурированные участки (см. фото 12).

Вкрапленные в основную бесструктурную массу, ярко иризирующие кристаллиты имеют особое строение. На поверхности кристаллитов обнаруживается ряд параллельных узких светлых полос, чередующихся с широкими темными (см. Приложение, фото 14, а), что свидетельствует о неровности рельефа. Темные полосы соответствуют понижениям рельефа, светлые — возвышениям. В понижениях расположены упорядоченные области, имеющие мелкоблочное строение (величина блоков до 4000 нм). Светлые полосы представляют неупорядоченную зону, которая является скоплением точечных дефектов и дислокаций (см. фото 14, б). Макроскопически система этих чередующихся полос выглядит как штриховка. На гранях с дендритными образованиями электронно-микроскопическое исследование устанавливает, что дендриты сложены неупорядоченными массами частиц кремнезема, плотно прилегающими к упорядоченной поверхности кристаллита (см. Приложение, фото 15). В средней зоне образцов упорядоченность возрастает. Наблюдаются структурированные блоки с квадратичными и гексагональными сетками, мелкие, но в большом количестве. Верхняя зона образцов представляет блоки уже упорядоченных структур. Блоки крупные и располагаются под разными углами друг к другу (см. Приложение, фото 16). В этой зоне иризирующий опаловый материал, полученный как путем центрифугирования, так и осаждения, выявляет в сколах преимущественно плоскости (111) (см. фото 11), (100) и редко (110).

Верхняя плоскость образцов иризирующего материала как спонтанного, так и центрифужного осаждения имеет свои особенности. Поверхность центральной ее части ровная, сложена блоками, ориентированными под разными углами друг к другу, что выражается в наличии плоскости (111) и (100) на одном уровне (см. Приложение, фото 17). Несмотря на наличие блоков, мозаичной игры в этой плоскости макроскопически не наблюдается, поскольку блоки очень малы. В отдельных центрифужных образцах, где имеет место лучистая иризация, крупные вытянутые блоки имеют некоторый угловой разворот по отношению друг к другу. Ближе к краям образцов центрифужного или седиментационного типов наблюдается ступенчатость, ведущая вверх по направлению к краю

плоскости (см. Приложение, фото 18). Вероятно, она связана с особенностями осаждения частиц кремнезема в сосудах с полусферическим дном.

**Поверхность полусферы** повторяет особенности строения вертикального разреза образцов, которые описаны выше. Однако отмечается нечеткое изображение сфер в результате заполнения пор гелевым материалом, который осаждается на стенках сосудов (см. Приложение, фото 19).

**Иризирующий материал**, полученный путем фильтрации суспензии через тонкодисперсную глину, имеет особенность в структуре, которая заключается в том, что в направлении потока жидкости частицы сильно деформируются, приобретая эллипсоидальный облик (см. фото 20). Это явление, по всей вероятности, связано с переотложением кремнезема по образцу или его перераспределением в самой частице под действием потока жидкости.

**Особенности структур и их связь с иризацией.** Структура образцов опалового материала не представляет во всем его объеме целостную идеальную упаковку, а представляет собой агрегат бесструктурных и структурированных или, как крайний случай, одних структурированных блоков. Блоковая структура создает разнообразный рисунок иризации, который зависит от соотношения структурированных и бесструктурных блоков, от величины, формы, ориентировки структурированных блоков в объеме образца.

По величине блоки различны: макроскопические, которые измеряются миллиметрами и видны визуально; микроскопические, которые обнаруживаются с помощью оптического и электронного микроскопов и измеряются сотнями и десятками тысяч нанометров. Характер иризации определяется макроскопическими блоками. Разная величина и соотношение структурированных и бесструктурных блоков может создавать пятнистую или искристую иризацию. При большой величине блоков (2—5 мм) в виде изометричных зерен наблюдаем крупноблочную или мозаичную иризацию, при малой (0,1—2 мм) — мелко мозаичную. Форма блоков разнообразна: наблюдаются изометричные зерна, полосы, треугольники, квадраты, неправильные многоугольники и промежуточные формы. При вытянутости блоков в одном направлении рисунок иризации столбчатый, игольчатый, полосчатый,

В общем случае причина блокового строения заключается в трудности поддержания идеальной упаковки на большом расстоянии, из-за отклонения частиц от монодисперсности, сферичности и огрубления внутреннего строения. Бесструктурные блоки возникают в результате полидисперсности частиц и их агрегирования. Структурные блоки, как показывают электронно-микроскопические наблюдения, имеют кубический гранцентрированный тип упаковки как для иризирующего материала, полученного путем центрифугирования, так и спонтанного осаждения (см. Приложение, фото 21).

Границы между блоками не являются кристаллографическими и не могут быть выражены посредством рациональных индексов.

Блоки соединяются друг с другом или посредством дислокационных полос, линий и т. д. или путем прилегания друг к другу (см. фото 16), но целостность и непрерывность структуры сохраняется и в том и в другом случае.

Необходимо отметить, что полученные осадки раскалываются не по границам между блоками, а по плоскостям (111), (100) и реже (110) внутри блока. Достоверно устанавливается наличие одного ряда квадратично упакованных частиц в плоскости (111) (см. Приложение, фото 22) или наоборот (см. фото 22, б), что, согласно данным Е. Монро и др. [Монрое, 1969], трактуется как внутренние гексагональные дефекты упаковки трехслойной структуры, когда последовательность АВС АВС АВС меняется на АВС АВС  $\overline{АВ}АВС$  АВС, т. е. слой С становится слоем А (скобка указывает гексагональный триплет).

Внутри каждого блока проявляются точечные и линейные дефекты, а также часто наблюдаются вращательные дислокации (см. Приложение, фото 23). На границах между блоками возникают межблочные дефекты (см. фото 17).

Наличие дендритов и штриховки свидетельствует о том, что рост и образование благородных опалов, обладая своими особенностями, в общем подчиняются законам кристаллизации.

Результаты макроскопического и электронно-микроскопического исследования сводятся к следующему.

1. Сферические частицы кремнезема, слагающие иризирующий опаловый материал, являются вторич-

ными образованиями, состоящими из более мелких глобуль.

2. Структура и морфология сферических частиц находится в зависимости от величины первичных глобуль и характера их укладки, а также от механизмов гидролиза эфира кремневой кислоты и конденсации продуктов гидролиза, что, в свою очередь, определяется состоянием исходного эфира и способом получения частиц.

3. Образцы иризирующего материала, полученные путем центрифугирования или спонтанного осаждения, представляют неоднородные блочные образования как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровне и отличаются друг от друга характером блочности.

4. Характер иризации образцов определяется величиной, формой и ориентировкой структурированных блоков по отношению друг к другу и соотношением упорядоченных блоков и бесструктурных масс. Эти блоки во многих отношениях аналогичны кристаллам, поскольку образуют кристаллические формы со штриховкой и дендритоподобными формами на гранях и имеют точечные, линейные и дислокационные дефекты.

5. В упорядоченных блоках иризирующего материала упаковка частиц кубическая гранецентрированная.

## 2. ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

ИК-спектроскопическое исследование проведено на приборах UR-20 и Spcoгd-75 по стандартной методике. Изучались образцы: нетермообработанного иризирующего материала, приготовленного первым и вторым способами; термообработанного иризирующего материала; кремнезема II генерации; иризирующего материала, пропитанного в разной степени кремнеземом II генерации по методике, описанной в гл. III (см. п. 4.1).

Общим для всех исследуемых образцов является положение основных полос поглощения в области колебания связей Si—O. Наиболее интенсивные полосы наблюдаются в диапазонах частот 1200—1080 см<sup>-1</sup> (валентные колебания  $\nu_{as}$  Si—O—Si, конденсирован-

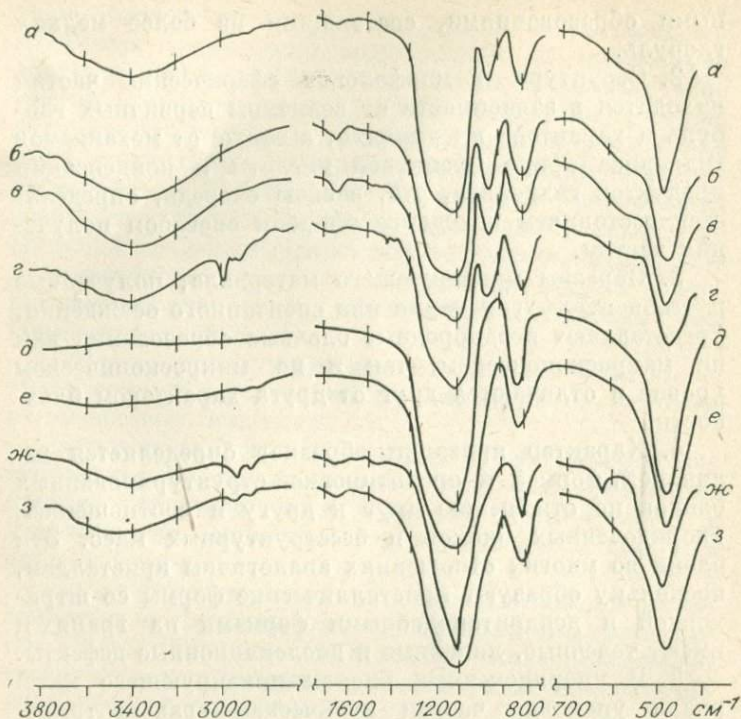


Рис. 41. ИК-спектры.

*a — в*]— материала иризирующего:

*a* — приготовленного первым способом — центрифугированием; *б* — вторым способом — центрифугированием; *в* — первым способом — спонтанным осаждением; *г* — кремнезема II генерации (гель); *д* — термообработанного иризирующего материала; *е* — искусственного благородного опала; *жс* — природного благородного опала (Забайкалье); *з* — гейзерита.

ных посредством мостиков Si—O—Si тетраэдров SiO<sub>4</sub>) и 460—480 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания Si—O—Si), и также полоса средней интенсивности 800—810 см<sup>-1</sup> (валентные колебания ν<sub>s</sub> Si—O—Si) (рис. 41).

ИК-спектры иризирующего материала и кремнезема II генерации практически идентичны между собой (см. рис. 41, *a — г*). Сравнение ИК-спектров, полученных иризирующих материалов между собой обнаруживает некоторые различия в интенсивностях их основных полос (1100, 800, 470 см<sup>-1</sup>). В спектре материала, полученного вторым способом, основные полосы более узкие и интенсивные, чем в спектре материала, полученного первым способом, что свидетельствует

о большей упорядоченности в структуре призирующего материала, синтезированного вторым способом. В спектре призирующих осадков на левом плече полосы  $1100\text{ см}^{-1}$  имеется дополнительный максимум при  $1180\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ , за счет чего эта полоса уширяется, что обычно связывают с когерентным рассеиванием ИК-излучения на границе блоков или разного вида неоднородностей. Образцы, полученные как путем центрифугирования, так и длительного осаждения сферических частиц кремнезема, дают практически идентичные спектры (см. рис. 41, б, в).

Во всех ИК-спектрах непрокаленного призирующего материала наблюдается перегиб в области  $560\text{—}580\text{ см}^{-1}$ . Согласно данным И. И. Плюсниной [1979], его можно рассматривать как след тридимитового мотива сочленения тетраэдров.

В спектрах вышеописанных образцов помимо основных полос поглощения имеются полосы, связанные с деформационными и валентными колебаниями молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и гидроксильных групп. Эти полосы поглощения представляют особый интерес, поскольку характер воды в призирующем материале влияет существенно на его свойства (удельный вес, показатель преломления, прочность) и определяет его поведение при термообработке. В области  $3000\text{—}3700\text{ см}^{-1}$  имеется широкая асимметричная полоса с максимумом  $3400\text{—}3450\text{ см}^{-1}$ , относящаяся, как установлено многочисленными работами К. Оккерсе [1973], Б. М. Мицюка [1980] и др., к колебаниям молекул физически адсорбированной  $\text{H}_2\text{O}$ . Ее интенсивность близка к спектрам призирующего материала, полученного как первым, так и вторым способами, и кремнезема II генерации. Наибольшая интенсивность этой полосы в спектре материала, приготовленного вторым способом и осажденного методом спонтанной седиментации, наименьшая — в спектре кремнезема II генерации.

На левом плече указанной полосы наблюдаются два дополнительных максимума — большей интенсивности  $3650\text{ см}^{-1}$ , меньшей  $3750\text{ см}^{-1}$ . В соответствии с данными А. В. Киселева, Л. Я. Журавлева [1963], Б. М. Мицюка [1975], Т. М. Барушиной и др. [1976], первая полоса принадлежит колебаниям ОН-групп, расположенным внутри глобуль кремнезема и входящим в состав групп Si—ОН и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Вторая полоса принадлежит колебаниям поверхностных еди-

ничных ОН-групп, связанных с кремнеземом и не участвующих в образовании водородных связей. Л. Г. Журавлевым и др. [1966] методом дейтерообмена с масс-спектрометрическим контролем установлено наличие на поверхности силикагелей гидроксильных групп, связанных водородной связью, и определена соответствующая им полоса поглощения  $3550 \text{ см}^{-1}$ . В имеющемся спектре данная полоса складывается с соседними  $3650 \text{ см}^{-1}$ ,  $3450 \text{ см}^{-1}$  и не идентифицируется. Полоса  $1640\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$  принадлежит деформационным колебаниям молекул физически адсорбированной  $\text{H}_2\text{O}$ . Полоса поглощения в области  $900\text{--}950 \text{ см}^{-1}$  связана с валентными колебаниями связи Si—ОН. Очень слабая полоса  $1440 \text{ см}^{-1}$ , согласно данным Дж. Джузепетти и др. [Giuseppetti et al., 1969], принадлежит связи Si—ОН внутри тетраэдров  $\text{SiO}_4$ .

Полосы  $2960$ ,  $2930$ ,  $2900 \text{ см}^{-1}$ , по данным А. В. Волкова, А. В. Киселева [1976], принадлежат связи С—Н, т. е. связаны с присутствием этокси групп в иризирующем материале, полученном в органической среде. Наиболее четкие полосы связи С—Н в спектрах опалового материала, полученного первым способом, и кремнезема II генерации; в спектре иризирующего материала, приготовленного вторым способом, полосы поглощения в указанной области наблюдаются на уровне фона.

**Данные ИК-анализов термообработанного иризирующего материала.** В спектре этих образцов исчезают полосы, связанные с валентными и деформационными колебаниями молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , групп ОН и связи Si—ОН (см. рис. 41, *д*). Интенсивность основных полос по сравнению с непрокаленным опаловым материалом заметно возрастает. Перегиб в области  $570 \text{ см}^{-1}$  выполаживается, что свидетельствует об исчезновении тридимитового мотива в структуре термообработанного опалового материала. В черном иризирующем опаловом материале сплошной фон поглощения — в области  $1500\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ , что можно связать с наличием рассеянного аморфного углерода в образце.

**ИК-спектры искусственных благородных опалов.** При слабой степени заполнения порового пространства опалового материала его спектр существенных изменений по отношению к ИК-спектрам термообработанного опалового материала не имеет, кроме уменьшения интенсивности основных полос. По мере уве-

личения степени заполнения наблюдаются сужение основной полосы  $1100\text{ см}^{-1}$  из-за исчезновения дополнительной полосы  $1200\text{--}1280\text{ см}^{-1}$  и легкое смещение ее максимума к  $1140\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 41, е).

Полосы, связанные с водой и группами ОН, в искусственных благородных опалах не проявляются, что связано с тем, что после термообработки в жестких условиях образцы не регидроксилируются при пропитке, а количество кремнезема II генерации, отложившегося в порах призирующего материала, по отношению к его массе слишком мало ( $\sim 10\text{--}15\%$ ).

**Данные ИК-анализов природных образцов.** ИК-спектры природного гейзерита и благородного опала близки к спектрам призирующего материала. Отличие заключается в отсутствии в природных образцах отдельной полосы поглощения в области  $950\text{ см}^{-1}$ , она наблюдается в виде низкочастотного плеча полосы  $1100\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 41, ж, з). В спектрах природных материалов также имеются полосы поглощения, обусловленные органической компонентой ( $2960, 2930, 2870\text{ см}^{-1}$ ), и значительная по интенсивности полоса  $3450\text{ см}^{-1}$ , осложненная на левом плече дополнительными максимумами  $3650\text{ см}^{-1}$  и более слабым максимумом  $3750\text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектре благородного опала узкие основные полосы поглощения значительно более интенсивны, чем у гейзерита. Полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями связи С—Н ( $2960, 2930, 2870\text{ см}^{-1}$ ), в благородном опале более интенсивные, чем в гейзерите. Основная полоса поглощения в области  $800\text{--}810\text{ см}^{-1}$  раздваивается, что свидетельствует, согласно данным И. И. Плюсниной [1979], о присутствии кристаллической фазы. Появившаяся заметная полоса поглощения  $620\text{ см}^{-1}$ , по данным А. В. Волкова, А. В. Киселева [1976], является признаком кристобалитового мотива в сочленении тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . ИК-спектр этого опала позволяет отнести его к промежуточному члену ряда кристобалитовый опал — рентгеноаморфный опал, в соответствии с данными И. И. Плюсниной [1979]. В области валентных колебаний молекул воды и ОН-групп ( $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ ) указанные природные образцы имеют полосы поглощения меньшей интенсивности, чем в призирующем материале. На левом плече полосы  $3450\text{ см}^{-1}$  максимум  $3650\text{ см}^{-1}$  интенсивнее в спектре гейзерита, чем благородного опала. Как уже говорилось, наличие этой дополнительной полосы сви-

детельствует о присутствии в ультрапорах природных опалов внутри глобулярных гидроксильных групп. Полоса  $3750 \text{ см}^{-1}$  в природных кремнеземах очень незначительна по интенсивности.

Структура из дискретных глобулярных частиц кремнезема — общая черта синтезированного иризирующего материала и природных образцов. Отличающимися параметрами являются размеры, степень однородности и упаковки частиц, степень заполнения пор кремнеземом второй генерации. Размеры глобуль, из которых состоит иризирующий материал, несколько меняются от образца к образцу. Гейзерит сложен также глобулярными частицами кремнезема, размеры которых варьируют от 200 до 400 нм, они состоят из первичных частиц величиной от 60 до 70 нм. Упаковка вторичных частиц беспорядочна, кроме глобуль в гейзерите обнаруживаются бесформенные массы, сложенные частицами неправильной или слабо удлиненной формы размером от 50 до 100 нм. Благородный опал из Забайкалья состоит из глобуль диаметром от 250 до 300 нм, которые сложены первичными частицами размером около 50—70 нм. Эти частицы сцементированы кремнеземом II генерации.

Таким образом, электронно-микроскопические данные показывают, что во всех исследуемых образцах как искусственного, так и природного опалового материала глобули, слагающие их, вторичны, так как состоят из более мелких первичных частиц. В иризирующем материале, на основании данных З. З. Высоцкого и др. [1972], можно предполагать наличие третьей системы пор на уровне размеров молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , кроме двух систем пор, выявленных электронно-микроскопическим изучением. Первая и вторая системы пор содержат физически адсорбированную и химически связанную поверхностную  $\text{H}_2\text{O}$ . Физически адсорбированная вода имеет свойства молекулярной жидкой  $\text{H}_2\text{O}$  (полоса поглощения  $3450 \text{ см}^{-1}$ ), поверхностная химически связанная  $\text{H}_2\text{O}$  представлена изолированными гидроксильными группами (полоса поглощения  $3750 \text{ см}^{-1}$ ) и связанными водородной связью (полоса поглощения  $3550 \text{ см}^{-1}$ ). Внутри глобуль в третьей системе пор находятся гидроксильные группы, дающие в ИК-спектре полосу поглощения с максимумом  $3650 \text{ см}^{-1}$ . Незавершенность реакции конденсации кремнезема — причина присутствия в ультрапорах гидроксильных групп.

Как установлено В. Я. Давыдовым, А. В. Киселевым [1963], содержание внутриглобулярных ОН-групп является возрастающей функцией размера глобуль, диаметр которых в синтезированных образцах 250—350 нм. Содержание поверхностных гидроксильных групп — возрастающая функция суммарной площади поверхности, которая в опаловом материале при указанных размерах глобуль сравнительно мала. Изложенные выше данные объясняют большую интенсивность полосы  $3650\text{ см}^{-1}$  по сравнению с  $3750\text{ см}^{-1}$ .

Жесткая термообработка, которой подвергается иризирующий опаловый материал, приводит к дегидроксилированию кремнезема, поэтому в ИК-спектре таких образцов поглощение в области колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и ОН-групп отсутствует. Наличие этих полос поглощения в спектре природного благородного опала свидетельствует о невысоких температурах, которым подвергался опал в процессе образования и диagenеза. Меньшая интенсивность полос поглощения  $3450\text{ см}^{-1}$ ,  $3650$ ,  $3750\text{ см}^{-1}$  в спектре природного благородного опала, чем в спектре иризирующего материала, говорит о его более плотной структуре.

Е. Сегнит и др. [Segnit et al., 1965] физико-химическими методами исследовали природный благородный опал. Изучены ИК-спектры как ненагретых образцов, так и прокаленных в течение 24 ч при 100, 200,  $400^\circ\text{C}$  (см. рис. 6). Интерпретация ИК-спектров в области колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и групп ОН проведена ими, согласно представлениям Дж. Хоккея и Б. Петика [Hockey, Pethica, 1959], изучавшими поверхностную гидратацию кремнезема. В результате они установили, что доля химически связанной  $\text{H}_2\text{O}$  в природном благородном опале составляет при подсчете по данным термогравиметрии 20%, по данным ЯМР — 70%. Вопрос о причине расхождения результатов авторы оставили открытым. Интерпретация ИК-спектров природного благородного опала из упомянутой выше работы (см. рис. 6), на основе представлений В. Я. Давыдова, А. В. Киселева [1963], Л. Г. Журавлева и др. [1963, 1965], с учетом внутриглобулярных гидроксильных групп позволяет объяснить возникшее противоречие. Интенсивная полоса  $3400\text{—}3450\text{ см}^{-1}$ , соответствующая физически адсорбированной  $\text{H}_2\text{O}$ , на представленном спектре (см. рис. 6) затмевает детали, относящиеся к изучению химически связанной  $\text{H}_2\text{O}$ .

хотя полосу поглощения внутриглобулярных ОН-групп  $3650\text{ см}^{-1}$  можно идентифицировать с уверенностью. В спектрах частично дегидратированных образцов (см. рис. 6, *b*, *c*, *d*, *f*) с уменьшением и исчезновением полосы поглощения  $3450\text{ см}^{-1}$  отчетливо проявляются полосы  $3650\text{ см}^{-1}$ ,  $3750\text{ см}^{-1}$  (соответствующая поверхностным единичным ОН-группам),  $3500\text{—}3550\text{ см}^{-1}$  (соответствующая поверхностным связанным гидроксильным группам). По данным термогравиметрии Е. Сегнит и др. [Segnit et al., 1965], подсчитали только количество поверхностной химически связанной  $\text{H}_2\text{O}$ , которая составляет 20%; оставшиеся 50% химически связанной  $\text{H}_2\text{O}$  следует отнести к внутриглобулярным ОН-группам. Следовательно, как в природном благородном опале, так и в искусственном иризирующем материале химически связанная вода представлена главным образом внутриглобулярными ОН-группами.

Характер ИК-спектра в области валентных колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и ОН-групп, как следует из вышеизложенного, определяется величиной глобуль кремнезема, слагающих структуру, завершенностью процессов конденсации кремнезема и зависит от температуры и давлений, которым подвергается опал в процессе своей истории. Особенности характера ИК-спектров в области  $520\text{—}900\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связи  $\text{Si—O—Si}$ ) определяются топологической группировкой тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Природный благородный опал относится по полосе  $620\text{ см}^{-1}$  к промежуточному члену ряда кристобалитовый — аморфный опал, выделенному И. И. Плюсониной [1979]. В нетермообработанном опаловом материале наблюдается перегиб  $570\text{ см}^{-1}$ . По данным этого автора он говорит об  $\alpha$ -тридимитовом мотиве сочленения тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . У термообработанного опалового материала этот перегиб выполаживается, а в спектре образцов с несколько более жесткой термообработкой появляется полоса  $620\text{ см}^{-1}$ , свидетельствуя о перестройке тридимитового мотива и преобладании кристобалитового.

Относительно полос поглощения, связанных с этоксигруппами, следует отметить, что они присутствуют не только в спектре иризирующего материала, синтезированного в органической среде, но и в спектре природного благородного опала. Этот факт подтверждает наше предположение об участии органических комп-

лексов в составе опалообразующих растворов [Денпскина и др. 1981]. То, что органический материал сингенетичен опалам, а не пропитывает уже сформировавшиеся структуры, доказано Б. М. Мицюком и др. [1974], поскольку, по результатам экспериментов, смачиваемость поверхности кремнезема углеводородами плоха, а растворимость их в воде ничтожна.

На основании исследований можно сделать выводы теоретического, технологического и геологического характера.

1. Выяснение природы  $H_2O$  в призирующем материале дает ключ к пониманию ее характера в природном благородном опале и позволяет разрешить противоречие, возникшее при изучении химической  $H_2O$  в последнем.

2. Использование результатов электронно-микроскопического, ИК-спектроскопического исследований, а также литературных данных позволили выделить в опале три системы пор и установить характер  $H_2O$  в них.

3. Различные способы приготовления сферических частиц кремнезема, из которых состоит опаловый материал, влияют в некоторой степени на упорядоченность в структуре.

4. Способы осаждения глобуль кремнезема не влияют на характер связи тетраэдров  $SiO_4$ .

5. Характер полосы  $1100\text{ см}^{-1}$  (в частности, появление дополнительной полосы на ее левом плече  $1180\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ ) может служить показателем неоднородности (пористости) опалов и кремнезема.

6. Отсутствие полос поглощения в водной области ИК-спектра свидетельствует о жестких условиях термообработки, которые можно смягчить уменьшением ее температуры или проведением термообработки при наличии  $H_2O$  (в виде паровой фазы). В целом характер ИК-спектров искусственного благородного опала по основным полосам поглощения близок к таковым природных образцов.

7. В образовании природных благородных опалов и кремнеземов активное участие принимает органика.

8. Наличие в ИК-спектре природного благородного опала полос поглощения, связанных с  $H_2O$ , свидетельствует о невысоких температурах, которым подвергался опал в процессе образования и диагенеза.

### 3. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Исследование выполнено на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдей при скоростях нагрева 10 и 18°C/мин, в качестве инертного материала использовалась прокаленная окись алюминия. На этом же приборе с применением дилатационной приставки выполнено термомеханическое исследование. Изучены те же образцы кризирующего материала и искусственного благородного опала (см. раздел 2).

**Данные термогравиметрии.** Потеря веса при нагревании опалового материала до 900°C происходит в два этапа, на кривой ДТГ два прогиба. На кривых ДТГ одной части образцов второй прогиб непосредственно следует за первым, на ДТГ другой части образцов между прогибами существует температурный интервал, когда уменьшения веса не происходит. В первом случае на кривых ТГ в интервале температур 220—300°C горизонтальная ступень (рис. 42, а), кривая ТГ во втором случае представляет собой пологую линию с непрерывным понижением (см. рис. 42, б). По этому признаку, т. е. характеру взаимоотношения между двумя этапами потери веса, образцы подразделены на две группы — А и Б.

В группу А попадают образцы, приготовленные первым и вторым способами в два этапа; в группу Б — образцы, приготовленные вторым способом в три — шесть этапов. На кривых ДТГ всех образцов первый прогиб глубокий, интенсивный с максимумом 120—130°C; второй — малой интенсивности, растянут в широком интервале температур, редко с выраженным максимумом, связанным с экзотермическим эффектом на ДТА, чаще максимальная скорость потери веса в интервале 300—500°C. Для группы А первый этап потери веса от 50 до 200—220°C; второй — (280—300) — (800—860)°C; для группы Б первый этап в интер-

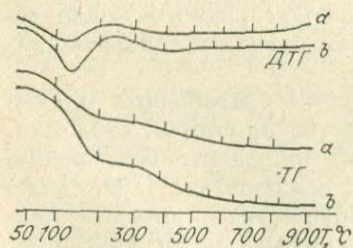
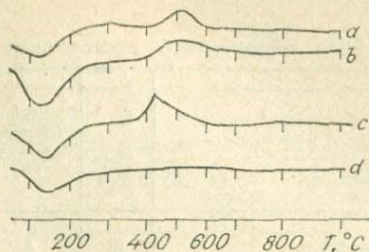


Рис. 42. Кривые ДТГ и ТГ кризирующего материала, приготовленного способом I (а) и II (б).

Рис. 43. Кривые ДТА образцов иризирующего материала, приготовленного первым способом (а), вторым способом в два этапа (b); вторым способом в три этапа (c); вторым способом в шесть этапов (d).



вале  $50-240^{\circ}\text{C}$ , второй в интервале  $240-(820-860)^{\circ}\text{C}$ . Конкретные цифры потери веса в каждый выделенный этап в пересчете на проценты представлены в табл. 3.

**Данные ДТА.** Первому этапу потери веса на кривой ДТГ всех исследованных образцов соответствует эндотермический эффект на ДТА с максимумом  $120^{\circ}\text{C}$ . Второму этапу соответствует на кривой ДТА один, реже два экзотермических эффекта. На кривых ДТА образцов, полученных вторым способом в четыре — шесть этапов, в интервале температур  $300-900^{\circ}\text{C}$  эффекты отсутствуют. Первый экзотермический эффект мало интенсивный, наблюдается не у всех образцов, причем при скорости нагрева  $10^{\circ}/\text{мин}$  он не проявляется, а становится заметным при скорости нагрева  $18^{\circ}/\text{мин}$ . По положению второго экзотермического эффекта образцы можно расположить в ряд. 1. Образцы, приготовленные первым способом, имеют на ДТА высокотемпературный, хорошо выраженный эффект с максимумом  $520^{\circ}\text{C}$  (рис. 43, a). 2. Образцы, приготовленные вторым способом в два этапа, имеют на ДТА пологий экзотермический эффект, без выраженного максимума, растянутый в интервале температур  $400-580^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 43, b). 3. Образцы, приготовленные вторым способом в три этапа, имеют на ДТА экзотермический эффект с выраженным максимумом  $440^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 43, e). 4. Образцы, приготовленные вторым способом в четыре — шесть этапов, на ДТА эффектов в интервале  $300-820^{\circ}\text{C}$  не имеют (см. рис. 43, d).

**Данные дилатометрии.** Термомеханическому анализу подвергался иризирующий материал, приготовленный вторым способом. Хрупкость иризирующего материала, полученного первым способом, не позволяет получить для него кривые ТД и ДТД. Качественные выводы о характере усадки в нем сделаны на основании его поведения при разных режимах термообработки.

Данные термического исследования призирующего материала

Способ приготовления	Способ осаж- дения	Группа по типу кри- вых ДТГ, ТГ	I этап по- тери веса, °С	Темпера- тура мак- симума, °С	Потеря веса, %
Первый	ц	A	50—200	130	5,5
»	ц	A	50—200	120	10,07
»	ц	A	40—220	120	6,76
Второй:					
в два этапа	ц	A	50—220	110	10,86
» »	ц	A	40—200	120	10,97
в три этапа	ц	B	50—20	130	5,69
» »	ц	B	50—240	130	6,99
в четыре этапа	ц	B	50—240	120	6,75
в шесть этапов	ц	B	50—240	120	8,2
» »	Се- дим.	B	50—240	120	10,08
» »	»	B	50—240	120	8,65
Искусственный опал:					
черный		—	—	—	—
полупрозрачный		—	—	—	—
белый		—	50—60	100	4,56
прозрачный белый		—	90—180	140	2,0

Суммарное уменьшение высоты образца опалового материала, полученного вторым способом, при нагревании от 20 до 900°С составляет 10—13% от ее первоначального значения. Процесс изменения объема происходит в два этапа, что выражается двумя прогибами на кривой ДТД (рис. 44). Первый эффект — в интервале температур (90—100) — (240—260)°С, с максимальной скоростью процесс происходит при 120—140°С. Усадка при этом составляет 3—4% от начальных параметров, а потеря веса — 6—11%. Второй прогиб на кривой ДТД — в интервале температур 260—(800—820)°С, с максимальной скоростью усадка происходит в области 440—600°С, а после 700°С очень незначительна. Размер образца в этом интервале температур уменьшается на 7—9%.

**Обсуждение результатов термогравиметрии.** Как показывают ИК-спектроскопическое изучение образцов, а также литературные данные К. Оккерсе [1975], Б. М. Мицюка [1980], первый этап потери веса соот-

## и искусственного благородного ошала

II этап потери веса, °C	Температура максимума, °C	Потери веса, %	Группа по типу кри- вых ДТА	Температура максима, °C	
				эндотермического эффекта	экзотермического эффекта
200—800	320—520	4,18	1	120	320, 520
300—800	340	3,44	1	120	520
300—800	500—580	3,38	1	120	320, 520
300—900	420—440	4,74	2	120	400, 580
280—800	440—520	3,99	2	120	400, 580
220—(820—860)	440	4,83	3	120	440
240—820	440	5,99	3	130	300, 440
240—(860—880)	440—540	4,64	4	120	—
240—820	440	4,91	4	120	—
240—820	360	5,62		120	300, 370
240—820	350—630	4,04		120	—
300—900	650	1,47		120	610
200—900	300—500	1,37		110	440
—	—	—		—	—

ветствует удалению физически адсорбированной  $H_2O$ . По поводу температуры, до которой происходит удаление всей физически адсорбированной  $H_2O$ , единого мнения нет. Л. Г. Журавлев, В. Я. Давыдов [1964] установили температуру 150—200°C в вакууме достаточной для выделения всей физически адсорбированной воды. Б. М. Мицюк и Л. И. Горогоцкая [1980] также указывают, что молекулы воды полностью десорбируются при нагреве силикагелей до 200°C. М. Баверец и Ж. Бастик [Baverez, Bustick, 1965] предпочитают температуру 240°C, Дж. Фрипья и Дж. Уилтерховен [Fripiat, Uylterhoeven, 1962] считают, что для удаления всей физически адсорбированной воды нужна температура 300°C и при изменении типа изучаемого силикагеля эта температура может варьировать. В образцах группы А удаление всей физически адсорбированной  $H_2O$ , по нашим данным, заканчивается при 200—220°C, вероятно, поэтому между двумя прогибами на кривых ДТГ в интервале (200—220) — (280—300)°C появляется го-

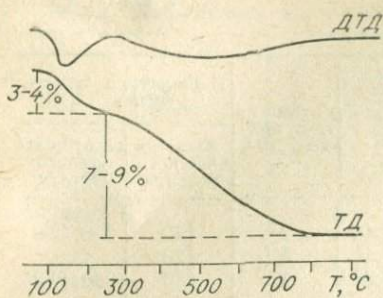


Рис. 44. Кривые ДТД и ТД приризующего материала, приготовленного вторым способом.

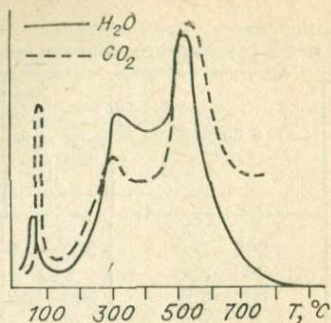


Рис. 45. Термомасс-спектрометрические кривые приризующего материала.

ризонгальный участок. В образцах группы *Б* вследствие их более плотной и мелкопористой структуры процесс дегидратации молекулярной  $H_2O$  затягивается до  $240^\circ C$ .

Количество физически адсорбированной  $H_2O$  в образцах варьирует (в ИК-спектре изменяется интенсивность полосы  $3450\text{ см}^{-1}$ ) и зависит от времени и температуры высушивания. При сушке в условиях комнатной температуры длительное время (4 года) количество молекулярной  $H_2O$  уменьшается до определенного предела, ниже которого не опускается при дальнейшем высушивании в этих условиях. Образцы, сушившиеся длительное время в идентичных условиях, содержат адсорбированной  $H_2O$  тем больше, чем больше радиус глобуль кремнезема, образующих структуру, и соответственно, чем больше радиус пор.

Второй этап потери веса обусловлен двумя параллельно протекающими процессами — дальнейшей дегидратацией приризующего материала, происходящей за счет удаления химически связанной  $H_2O$ , и разложением этоксигрупп в результате гидролиза  $Si - OC_2H_5$  связей [Киселев и др., 1976]. Об одновременности вышеупомянутых процессов свидетельствуют данные термомасс-спектрометрии (рис. 45).

В результате ИК-спектроскопического изучения приризующих материалов с привлечением литературных данных установлено, что химически связанная  $H_2O$  представлена главным образом внутриглобулярными ОН-группами и в меньшей степени поверхностными

гидроксильными группами двух типов — изолированными и связанными водородной связью. Согласно данным Л. Г. Журавлева, А. В. Киселева, В. Г. Найденой [1963], выделение химически связанной  $H_2O$  с максимальной скоростью происходит в интервале  $400—600^\circ C$ . Разложение основной части поверхностных этоксигрупп (как указывают А. В. Киселев и др. [1976]) происходит при  $450^\circ C$ . Суммарный эффект упомянутых процессов определяет интенсивность второго прогиба на ДТГ и интервал температур  $300—500^\circ C$ , где скорость потери веса максимальна. Реже этот максимум выражен ( $440^\circ C$ ) и коррелируется с максимумом экзотермического эффекта на ДТА.

Потеря веса в среднем составляет на втором этапе для образцов группы А 4%, группы В — 5%. Повышенные значения потери веса 5,6—5,9% связаны с двумя экзотермическими эффектами на ДТА, т. е. с содержанием в образце непрореагировавшего исходного эфира кремневой кислоты. В целом несколько большее количество химически связанной  $H_2O$  в образцах группы В обусловлено увеличением общей площади поверхности (так как размер первичных глобуль кремнезема в них 10—20 нм по сравнению с 40—50 нм в образцах группы А) и соответственно увеличением доли поверхностных ОН-групп. Большая плотность упаковки глобуль кремнезема в образцах этой группы, в свою очередь, способствует увеличению количества связанных ОН-групп. Е. Сегнит и др. [Seqnit et al., 1965] указывают температуру начала удаления последних —  $200^\circ C$ , поэтому вторая предполагаемая причина отсутствия горизонтального участка на ТГ образцов группы В — наличие в них относительно большего количества связанных ОН-групп. Следовательно, доля связанных и изолированных гидроксильных групп определяется степенью плотности упаковки. В целом потеря веса в интервале  $300—900^\circ C$  составляет треть от общей потери.

**Обсуждение ДТА.** Удалению физически адсорбированной  $H_2O$  (первый прогиб на ДТГ) соответствует эндотермический эффект на кривой ДТА с максимумом  $120^\circ C$  (см. рис. 42). В интервале температур  $220—820^\circ C$  протекающие два параллельных процесса имеют противоположные тепловые эффекты — эндотермический процесс дальнейшей дегидратации и экзотермическая реакция разложения органики. Тепловые эффекты про-

цессов или нивелируют друг друга или на кривой ДТА один реже два эндотермических эффекта (см. рис. 43). Эндотермический эффект с максимумом  $300^{\circ}\text{C}$  связан со сгоранием небольших количеств непрореагировавшего исходного тетраэтоксисилана. Подтверждает это наличие интенсивного экзотермического эффекта с максимумом  $300^{\circ}\text{C}$  на кривой ДТА у образца, пропитанного тетраэтоксисиланом и высушенного при комнатной температуре.

Второй экзотермический эффект при температуре выше  $400^{\circ}\text{C}$  обусловлен разложением этоксигрупп, химически связанных с кремнеземом. А. В. Киселев и др. [1976] указывают, что разложение основной части поверхностных этоксигрупп происходит при температуре около  $450^{\circ}\text{C}$ . Эти авторы также отмечают, что условия реакции этоксилирования влияют как на степень ее, так и на смещение интервала температур, в котором происходит удаление основной части этоксигрупп, — в результате смещаются максимумы на ДТА. Отличия в температурах максимумов экзотермических эффектов на кривых ДТА призирующих материалов, приготовленных разными способами и вариациями способов, объяснимы при учете неполноты и ступенчатости реакции гидролиза.

Как следует из анализа литературных данных [Киселев и др., 1976; Айлер, 1959], этоксигруппы химически связаны с поверхностью кремнезема, а изложенный материал дает основание предположить о наличии как поверхностных структурных этоксигрупп, так и внутриглобулярных, аналогично типам ОН групп, установленным в этих образцах. Такое представление позволяет объяснить смещение максимума экзотермического эффекта в сторону более низких температур в установленном выше ряду. В образцах, приготовленных первым способом, этоксигруппы прочно связаны в глобулях кремнезема, их разложению соответствует экзотермический эффект в интервале  $460\text{—}590^{\circ}\text{C}$  с максимумом  $520^{\circ}\text{C}$ . Наличие химически связанных групп  $\text{SiO} - \text{C}_2\text{H}_5$ , вероятно в данном случае большей частью внутриглобулярных, обусловлено незавершенностью реакции гидролиза при быстром ее течении, что заложено в первом способе гидролиза. В ИК-спектре этих образцов в области колебания связи  $\text{C}-\text{H}$  наблюдаются четкие полосы  $2850, 2930, 2980\text{ см}^{-1}$ .

По температуре или положению экзотермического эффекта на ДТА образцы, приготовленные вторым способом в два этапа, занимают промежуточное положение между приготовленными первым и вторым способами в три этапа. В образцах, полученных вторым способом в два этапа, вероятно, происходит снижение содержания внутримолекулярных этоксигрупп, поэтому температура начала экзотермического эффекта снижается, а сам эффект становится размытым и без выраженного максимума. На ДТА образцов, приготовленных вторым способом в три этапа, интервал экзотермического эффекта не отличается от такового предыдущих образцов, но максимум эффекта хорошо выражен и смещен до  $440^{\circ}\text{C}$ , соответствуя температуре разложения поверхностных этоксигрупп. На ДТА образцов, приготовленных вторым способом в четыре — шесть этапов, эффекты при температуре свыше  $300^{\circ}\text{C}$  отсутствуют, при этом наблюдаются потери веса; вероятно, тепловые эффекты процессов дегидратации и деэтоксилирования нивелируют друг друга.

Из изложенного следует: чем более многостадийно проведена реакция, тем больше в системе  $\text{H}_2\text{O}$  и тем полнее происходит реакция гидролиза тетраэтоксисилана в силу ее длительности и тем меньше вероятность наличия внутримолекулярных этоксигрупп, разлагающихся при  $520^{\circ}\text{C}$ . В образцах, приготовленных вторым способом в два этапа, согласно предлагаемой интерпретации присутствуют как поверхностные, так и внутримолекулярные этоксигруппы. В иризирующем материале, приготовленном вторым способом в три этапа, эффект  $440^{\circ}\text{C}$  свидетельствует в пользу поверхностного характера  $\text{C}_2\text{H}_5$ -групп. Отсутствие эффектов на ДТА иризирующего материала, приготовленного вторым способом в четыре — шесть этапов, говорит об уменьшении количества органики и соответственно об увеличении гидратации поверхности. ИК-спектр последних образцов обнаруживает поглощение в области частот колебания связи  $\text{C}-\text{H}$  очень малоинтенсивное со слабым разрешением.

Термогравиметрические кривые образцов, полученных методом спонтанной седиментации, в целом идентичны рассмотренным. На кривой ДТА наблюдается смещение максимума экзотермического эффекта до  $370^{\circ}\text{C}$  (рис. 46, а), который коррелируется с максимумом на кривой ДТГ. Смещение максимума эффекта на

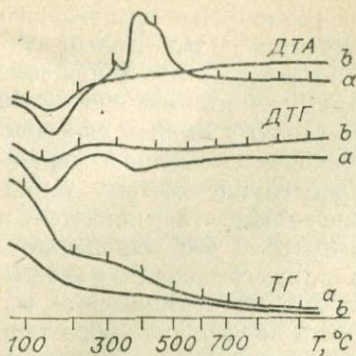


Рис. 46. Дериватограммы иризирующего материала, полученного седиментацией.

*a* — до просушивания образца, *b* — после просушивания образца в течение 3 мес.

ДТГ в сторону более низких температур обусловлено более рыхлой упаковкой в седиментационных образцах, чем в осажденных

центрифугированием. Высушивание в течение 3 мес приводит к уменьшению интенсивности экзотермического эффекта, вплоть до его нивелирования эндотермическим эффектом дегидратации (см. рис. 46, *b*). Потери веса в интервале 220—820°C при этом снижаются на 1,5%, а с максимальной скоростью уменьшение веса происходит в интервале температур 350—630°C и определяется уже не процессом деэтоксирования, а процессом конденсации химически связанных ОН-групп.

**Обсуждение результатов дилатометрии.** Полученный после центрифугирования и седиментации опаловый материал обладает неплотной структурой, такую рыхлую упаковку обуславливает наличие гидроокиси и этокси-групп в глобулях и на глобулях кремнезема и небольшая степень конденсации силанольных и этанольных групп. При термообработке иризирующего материала происходит увеличение его твердости по мере уплотнения глобуль кремнезема за счет удаления гидроксидных и этоксигрупп и образования силоксановых связей. Так, Б. М. Мицюком и Л. И. Горогоцкой [1980] установлено, что свежие гидрогели имеют  $KЧ = 5,7-5,8$  за счет образования комплексов между сильно гидроксильрованными атомами Si и молекулами  $H_2O$ , а в ксерогелях  $KЧ Si = 4$ . По вышеуказанным причинам термообработка иризирующего материала сопровождается усадкой глобуль в размерах, нежелательным изменением параметров дифрагирующей решетки, что приводит к ухудшению иризации и появлению микротрещин.

На кривой ДТД опалового материала, приготовленного вторым способом, два прогиба, которые следуют один за другим и коррелируются с прогибами на ДТГ и с процессами, происходящими при этом. Усадка, обусловленная удалением физически адсорбированной  $H_2O$ , составляет 2—4%; обусловленная удалением гидроксид- и этоксигрупп — 7—9%. Сравнение температур начала объемных изменений (90—100°C) и начала потери веса (50—60°C) говорит о том, что до 100°C удаляется физически адсорбированная молекулярная  $H_2O$  из внутренней части наиболее крупных пор и ее удаление не сказывается на линейных параметрах структуры. Начиная со 100 и до 240—260°C, удаляется как  $H_2O$ , находящаяся в виде свободно связанных мультслоев, которые являются завершающим слоем гидратной оболочки глобулы, что согласуется с представлениями Е. Сегнита и др. [Segnit et al., 1965], так и молекулярная  $H_2O$  из внутриглобулярных пор. В результате суммарной усадки при термообработке на 10—12% красный цвет иризации материала в отраженном свете становится зеленым. Величина изменения диаметра частиц может быть легко подсчитана по формуле, выведенной в работе А. Гаскина и П. Дарраха [Gaskin, Garragh, 1970],  $\lambda = 2,37D$ , где  $\lambda$  — максимальная длина волны видимого света,  $D$  — диаметр частиц. Расчет показывает, что изменение диаметра частиц в образцах составляет от 10 до 16%, что близко к dilatометрическим данным.

Усадка, вызванная термообработкой при 900°C, максимальна в иризирующем материале, приготовленном первым способом, так как цвет иризации при этом изменяется от красного до фиолетово-голубого. Качественные данные о величине усадки опалового материала, приготовленного первым способом, по результатам термообработки при разных температурах показывают, что усадка происходит при температуре свыше 300°C. Большая величина усадки, по-видимому, связана с высокой концентрацией внутриглобулярных этоксигрупп, которые при нагревании разлагаются, нарушают целостность глобулы, приводят к ее уменьшению в размерах, снижению твердости материала и появлению крайней хрупкости. Следовательно, для получения качественного ювелирного искусственного благородного опала предпочтителен второй способ выращивания сферических частиц кремнезема.

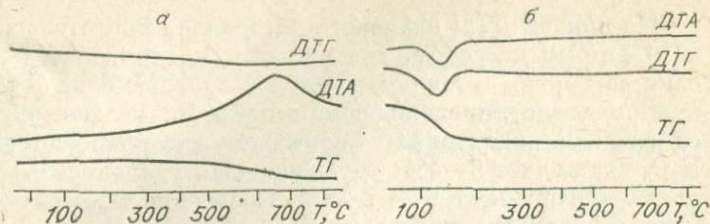


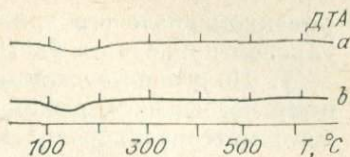
Рис. 47. Дериватограммы черного (а) и белого (б) искусственных благородных опалов.

**Исследование искусственного благородного опала.** Получены дериватограммы черного и белого синтезированных опалов. В черном образце потери веса при его нагревании до  $900^{\circ}\text{C}$  связаны с экзотермическим эффектом при  $650^{\circ}\text{C}$  (рис. 47, а), обусловленным сгоранием аморфного углерода, который придает опалу черную окраску. На ДТА белого образца в интервале  $50\text{—}160^{\circ}\text{C}$  с максимумом при  $100^{\circ}\text{C}$  имеется слабая эндотерма, связанная с удалением физически адсорбированной воды (см. рис. 47, б). Экзотермический эффект при  $440^{\circ}\text{C}$  связан с деэтоксигированием поверхности кремнезема второй генерации, который заполняет поры. Потеря веса при этом составляет 2%.

Природные благородные опалы аморфного типа, по данным Дж. Джонса и др. [Jones et al., 1963] (гл. I, п. 1. 2), имеют на ДТА очень слабые до явных эндотермы между  $100$  и  $200^{\circ}\text{C}$  (рис. 48, а). После проведения реакции обмена в кремнеземе второй генерации  $\text{C}_2\text{H}_5$ -групп на  $\text{OH}$ -группы на ДТА синтезированного опала экзотермический пик сглаживается (рис. 48, б), и картина в целом аналогична в некоторых природных образцах.

Данные термического и ИК-спектроскопического исследования говорят о наличии у природного благородного опала при твердости 5—6 гидратного слоя на глобулях в отличие от синтезированных образцов. Достаточная твердость природных опалов достигается в условиях невысоких температур и давлений за счет длительности их формирования. В полученном благородном опале гидратная оболочка на глобулях отсутствует, поскольку упрочнение его структуры происходит при высоких температурах, когда происходит практически полное дегидроксилирование кремнезема.

Рис. 48. Кривые ДТА природного (а) [Jones et al., 1963] и искусственного благородных опалов (b).



Из полученных данных делаем вывод.

1. Независимо от способа приготовления призирующих материалов основная часть  $H_2O$  в них удаляется при нагревании до  $200^\circ C$ , что позволяет отнести ее к молекулярной, физически адсорбированной.

2. Привлечение термомеханического анализа позволило выделить молекулярную  $H_2O$ , удерживаемую конденсацией в крупных порах, ее удаление происходит до  $100^\circ C$  и не влияет на усадку. После  $100^\circ C$  удаляется молекулярная  $H_2O$ , находящаяся в призирующем материале в виде свободно связанных сложных слоев, и молекулярная  $H_2O$  из порового пространства внутри глобуль, что ведет к некоторой усадке глобуль.

3. В интервале температур  $200-820^\circ C$  происходят два параллельных процесса — конденсация ОН-групп и разложение органики. Доля химически связанной  $H_2O$  составляет в среднем треть от ее общего количества. Дилатометрические кривые показывают, что усадка структуры в опаловом материале происходит в основном за счет конденсации воды гидроксильного характера: внутриглобулярной и поверхностной. В опаловом материале, приготовленном первым способом, существенная усадка происходит главным образом за счет удаления этокси групп, по предположению большей частью внутриглобулярных.

4. Характер дегидратации контролируется общей пористостью призирующего материала.

5. Способы получения призирующего материала влияют на его физико-химические свойства. Постепенное концентрирование кремнезема в системе (второй способ) способствует улучшению физико-химических свойств призирующего материала и конечного продукта, поэтому для получения более качественного искусственного благородного опала предпочтительнее второй способ, так как он позволяет получать более качественные по физико-химическим свойствам образцы.

6. После проведения реакции обмена в цементирующем кремнеземе  $C_2H_5$ -групп на ОН-группы в синтези-

рованном опале его кривая ДТА в целом аналогична таковой природного благородного опала.

7. Полученные данные позволяют дать рекомендации, касающиеся режима термообработки иризирующего материала.

#### 4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИСКУССТВЕННОГО БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА

Синтезированный опал имеет стеклянный блеск, раковистый излом и при этом довольно хрупок, в шлифах изотропен. Важными свойствами синтезированного материала, достижение которых до значений природного было самостоятельной задачей в процессе синтеза, являются твердость и показатель преломления.

**Твердость** — это внешнее проявление прочности химической связи между составляющими минерал структурными единицами. В ходе экспериментов установлено, что твердость опалового материала зависит от ряда факторов. Главные из них — степень химического взаимодействия при образовании силоксановых связей ( $\text{Si—O—Si}$ ) между близко расположенными сферическими частицами и гелевыми группами кремнезема второй генерации, площадь контакта между частицами, некоторая степень раскристаллизации аморфного кремнезема.

Поставленная цель — упрочнение опалового материала до твердости, сравнимой с таковой у природных образцов, — достигается регулированием режима и способа термообработки опалового материала, а также обработкой его во влажном и обожженном состоянии золем кремнезема (подробно см. в гл. III, п. 3. 2 и 4. 1).

В предыдущем разделе показано, что свежий иризирующий материал имеет рыхлую упаковку сферических частиц в структуре из-за наличия гидроксид- и этоксигрупп, а также из-за небольшой степени конденсации силанольных групп. При термообработке уплотнение вторичных глобуль и самой структуры происходит за счет удаления ОН-групп (внутриглобулярных и поверхностных) и этоксигрупп с образованием силоксановых связей.

Обработка золем кремнезема приводит к сближению структурных глобуль и изменению характера контакта

между ними от точечного до линейного (в плане), что наглядно иллюстрируется электронно-микроскопическими фотографиями (см. Приложение, фото 7). На твердость опала оказывают влияние степень раскристаллизации аморфного кремнезема при термообработке (см. гл. III, п. 3. 2), а также способ получения частиц кремнезема. Твердость конечного продукта выше при использовании в качестве исходного иризирующего материала, приготовленного вторым способом, по сравнению с таковым, приготовленным первым способом, что обусловлено менее плотной структурой последнего и повышенным содержанием в нем этокси-групп.

Значение микротвердости конечного продукта после термообработки и 4-кратной пропитки золей кремнезема 5500 МПа, твердость по шкале Мооса отдельных образцов достигает 5,5, обычно ее значения лежат в интервале 4,5—5,5.

Зависимость изменения показателей преломления иризирующего материала от температуры рассмотрена в гл. III (см. п. 3. 3). Исследована зависимость показателя преломления иризирующего материала от степени дисперсности слагающих его частиц кремнезема. Установлено, что с увеличением дисперсности частиц наблюдается тенденция к уменьшению показателей преломления:

Объект исследования	Цвет иризации	Интервал размера частиц, нм	Показатель преломления
Силикагель	Не иризирует	Менее 100	1,4405
Иризирующий материал	Голубой	200—220	1,4414
То же	Зеленый	220—250	1,4416
»	Желтый	250—300	1,4418
»	Красный	300—350	1,4420

Показатель преломления конечного продукта, т. е. искусственного благородного опала лежит в интервале 1,450—1,455.

Плотность синтезированного благородного опала измерялась на денсиметре общего назначения. Значения находятся в пределах 1,90—2,04 г/см<sup>3</sup>.

Удельная поверхность замерялась азотно-адсорбционным методом. Значения для термообработанных при 900°C образцов иризирующего материала с иризацией голубого, зеленого и красного цвета от 16 до 19 м<sup>2</sup>/г.

## 5. СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННОГО БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА С ПРИРОДНЫМ

Важной характеристикой качества благородного опала являются цветовая игра, ее интенсивность и прозрачность камня. Известно, что цветовая игра зависит от однородности и размера сфер кремнезема, упорядоченности структуры, текстурирования и прозрачности камня. Характеристика призации в зависимости от размера сфер, способов осаждения частиц кремнезема, упорядоченности структуры и сочетания блоков рассмотрена выше (см. раздел 1 наст. главы).

Исследования показали, что для искусственного благородного опала, как и для природного, характерна упорядоченная укладка монодисперсных сферических частиц  $\text{SiO}_2$  преимущественно в гранцентрированную кубическую упаковку. В искусственном благородном опале наблюдаются точечные дефекты, дислокации, упаковочные нарушения, двойникование, отмеченные Д. Сандерсом [Sanders, 1964, 1968], Е. Монро и др. [Monroe et al. 1969] и в природном.

Структурная аналогия искусственного и природного благородных опалов определяет аналогию и разнообразие типов призации (полосчатая, мозаичная, искристая, столбчатая и т. д.). Некоторые типы призации, например звездчатая разновидность, представленная вытянутыми полосами, выходящими с центра образцов, типична только для искусственного благородного опала и связана со спецификой осаждения сферических частиц  $\text{SiO}_2$  с помощью центрифугирования.

Цвет призации искусственного благородного опала изменяется от голубого до красного в отраженном свете и от желтого до зеленого — в проходящем. Происхождение цвета в опале и зависимость длины дифрагированного света от размера сфер рассмотрены в гл. I (п. 1. 2).

Образцы искусственного благородного опала, как и природного, отличаются по степени прозрачности — от прозрачного до молочного. На прозрачность опала влияют степень заполнения порового пространства кремнеземом II генерации и разница в показателе преломления кремнезёмов двух генераций. Чем выше степень заполнения пор кремнеземом II генерации и ближе значения показателей преломления, тем прозрачнее

опал. Уменьшение прозрачности опала может наблюдаться у образцов, сложенных частицами  $\text{SiO}_2$  с грубой внутренней структурой. В процессе пропитки микропоры в сфере не заполняются кремнеземом II генерации, за счет чего происходит сильное рассеивание света.

Важными характеристиками опала как минералогической разновидности являются физические свойства:

Опал	Показатель преломления	Блеск	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость по Моосу	Источник данных
Природный	1,444—1,464	Полустеклянный или смолистый	1,98—2,20	5,5—6,5	Г. Смит, 1980
Искусственный	1,455—1,460	Полустеклянный	1,9—2,04	4,5—5,5	Исследования авто-ров

Приведенные данные показывают, что синтезированный конечный материал несколько не достигает значений твердости и плотности природного благородного опала, что служит причиной дальнейших исследований в этом направлении.

По химическому составу природный благородный опал представляет собой в основном аморфный кремнезем, реже с небольшой степенью кристалличности. Содержание воды от 6 до 10%. Как показали ИК-спектроскопические и термогравиметрические исследования, искусственный благородный опал отличается от природного по содержанию воды. Количество ее в первом не превышает 2—3%, а в некоторых случаях он представляет безводную разность. Отсутствие воды или небольшое ее количество во втором, как уже говорилось в предыдущем разделе, объясняется жесткими условиями термообработки.

Наличие в некоторых образцах природного благородного опала кристаллических мотивов не является определяющим в благородном опале и поэтому не рассматривается.

Таким образом, полученный искусственный благородный опал по основным показателям близок природному.

## 6. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСКУССТВЕННЫХ БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ И ИХ ИМИТАЦИЙ

**Опалы Гильсона.** С 1974 г. П. Гильсон производит различные синтетические камни, дающие игру цветов. Согласно литературным данным [Tombs, 1975; Jobbins et al., 1976; Schmetzer, 1984; Gunawarden, Mertens, 1984], искусственные опалы Гильсона обладают всеми внешними признаками (и в первую очередь дифракцией), свойственными природным благородным опалам, и, согласно информации самого Гильсона [Gilson, 1979], они имеют более яркие цвета, чем природный минерал. Даже специалисты по драгоценным камням (гемологи) затрудняются отличить их от природных. Однако при детальных физико-химических и электронно-микроскопических исследованиях удается найти различия между природными и искусственными благородными опалами Гильсона. По данным М. Фальтера и Дж. Либерца [Falter, Liebertz, 1978], опалы Гильсона отличаются от природных тем, что синтетические продукты имеют большую однородность частиц кремнезема по размерам, а степень заполнения пустот между частицами значительно меньше. В. Эплер [Erpler, 1975] указал, что у искусственных продуктов наблюдается макроскопическая структура брусчатки величиной 0,13 мм, которой нет у природных опалов. Он считает, что эта брусчатка возникает из-за термообработки в процессе синтеза благородного опала. Твердость опалов Гильсона, согласно данным В. Эплера, 4,5 по сравнению с 5,5—6,5 у природных. Исследованиями Г. Томса [Tombs, 1975] установлено, что природный благородный опал либо флюоресцирует, либо нет, но если он флюоресцирует, то он также и фосфоресцирует. При флюоресценции природный опал приобретает белый или кремовый оттенок, в то время как искусственный опал бледно-зеленый.

Еще одно отличие, которое наблюдал Г. Томс [Tombs, 1975], заключается в характере цветовой игры блоков. В природных благородных опалах отмечается игра двух типов — с гладкими и круглыми границами, с изломанными границами. У искусственного материала наблюдается зональный тип цветовой игры.

Естественно, что синтетический продукт Гильсона не постоянен и видоизменяется со временем. В послед-

них публикациях [Gunawarden, Mertens, 1984; Schmetzer, 1984] по исследованию синтетических опалов Гильсона в одних образцах обнаружены такие компоненты, как  $ZrO_2$  (до 0,5%), в других — значительное количество органической компоненты (до 16%), количество воды в опалах Гильсона невелико, не превышает 2%. Вышеназванные авторы, основываясь на критериях отличия Нассау [Nassau, 1976] синтетических продуктов и имитаций, относят их не к синтетическим благородным опалам, а к имитациям.

**Опалы Слокума.** Синтетический опал Слокума (так называемый «слокумстоун») по внешнему виду не отличается от красивейших образцов природного благородного опала, в то же время по некоторым свойствам он превосходит природные аналоги. При ближайшем исследовании специалист может отличить эту имитацию. Черный синтетический опал имеет неестественный коричневатый оттенок основной массы, на фоне которой возникают цветовые блики. Белые синтетические опалы отличить от природных труднее. Но уже при слабом увеличении, по данным Е. Гюбелина [Gübelin, 1976], в них можно наблюдать разноцветные неправильной формы кусочки (размером от 0,1 до 0,3 см), беспорядочно распределенные внутри стекловатого вещества (матрицы).

Блеск слокумстоуна как на шероховатой, так и на полированной поверхности, а также в месте излома сильный стеклянный. Излом раковистый. В слокумстоунах часто наблюдается горизонтальная полосчатость, как в некоторых природных опалах.

Физические свойства синтетических благородных опалов Слокума различны из-за небольших колебаний в пропорциях исходных химических веществ. Для преломления света, твердости и удельного веса установлены нижние и верхние пределы:

Показатель преломления . . . . .	1,49—1,52
Удельный вес . . . . .	2,41—2,51
Твердость (по Моосу) . . . . .	5,5—6,5

Как показывают приведенные данные, эти значения такие же или несколько выше, чем у природных опалов. Синтетический материал содержит небольшое количество воды (конкретные цифры Е. Гюбелин не приводит), т. е. в процессе приготовления он полностью дегидратируется. Благодаря пониженному содержа-

нию воды, большей плотности, отсутствию дефектов и посторонних включений, а также высокой твердости слокумстоуны мало подвержены разрушению, растрескиванию, хорошо обрабатываются. По М. Шовальтеру [Schowalter, 1976], игра цветов, увеличенная прочность и плотность слокумстоуна вызваны как дегидратацией, так и новым физическим строением.

В белых слокумстоунах определены элементы Na, Si, Ca, Mg, (Al) и Ti. По мнению Е. Гюбелина [Gübelin, 1976], опалесценция основывается на субмикроскопических выделениях; такое же явление наблюдается у охлажденного богатого Na силикатного стекла. Черные синтетические опалы, по мнению того же автора, — это смесь двух чередующихся фаз. Обе фазы содержат Na, Si, Ca, Mg и (Al), но одна из них содержит дополнительно Mn, а другая — больше Na и Al.

**Призирующие материалы и имитации благородного опала.** Информацию о получении и исследовании структуры искусственных благородных опалов дают М. Фальтер и Дж. Либерц [Falter, Liebertz, 1978]. Они указывают, что их продукты имели небольшую механическую прочность и большой объем пор (25% от общего объема). Следовательно, они исследовали промежуточный продукт синтеза благородного опала.

Следует отметить, что имитации благородного опала можно создавать на основе не только сферических частиц кремнезема, но и частиц полистирола [Alfrey et al., 1954; Krieger, O'Neill, 1968], окислов титана [Willcox, 1975] и других, если размеры частиц находятся в интервале, дающем дифракцию света.

Интересный метод предложен Дж. Кауней-Праттом и Н. Локустом [Courtney-Pratt, Locust, 1973] по получению призации на органическом стекле, которая возникает после воздействия на него рентгеновских лучей, из-за чего возникает разница в показателях преломления, вызывающая дифракцию света. Облучая разные участки под разными углами, удается получить эффект призации, похожий на таковой у благородного опала.

## ГЕНЕЗИС БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА В СВЕТЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Появление структуры благородного опала в природе является результатом редкого сочетания ряда трудновыполнимых условий, расшифровка которых стала возможной благодаря работам по синтезу благородного опала. В данной главе на основе геологических данных, исследований по химии кремнезема и экспериментального материала авторов рассмотрены условия образования, устойчивости золь кремнезема, исходных для формирования благородного опала, а также делается попытка осветить механизм формирования благородных опалов.

Приложение экспериментального материала к геологическим процессам требует большой осторожности. Однако закономерности влияния условий синтеза и других факторов на образование благородного опала, установленные экспериментальным путем, должны сохранять свою силу и в природных системах.

### 1. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ

#### 1.1. Чистота золь кремнезема

Как показывают эксперименты А. Гаскина и П. Дарраха [Gaskin, Darragh, 1970], В. Эйтеля [1962], золи с частицами кремнезема размером 150—350 нм возникают в коллоидных растворах высокой чистоты при их медленном испарении. Эти растворы неустойчивы, и кремнезем в них может коагулировать, переходя в гель, или осаждаться из раствора, когда частицы становятся крупными. Последнее происходит, если размеры частиц превышают 200 нм, но может наблюдаться осаждение более мелких частиц при их агрегации, которая вызывается действием многовалентных катионов и анионов. Это один из возможных случаев образования обыкновенного опала.

Чтобы не произошло преждевременного осаждения частиц, не достигших размеров 150—350 нм, их золи должны быть, во-первых, чистыми от многовалентных катионов и анионов. Так как мицеллы кремнезема в золе заряжены отрицательно, то примеси многовалентных катионов и анионов, понижая заряд мицелл, способствуют сближению и последующей агрегации частиц. Даже незначительное количество ведет к осаждению кремнезема. Присутствие анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  ведет к уменьшению заряда частиц  $\text{SiO}_2$  вплоть до полной нейтрализации, что вызывает гелеобразование. Во-вторых, золи должны содержать примеси, защищающие их от коагуляции. Стабилизаторами в природе могут быть катионы одновалентных металлов, а также, как указывает В. Эйтель [1962], гумусовые кислоты, гидрозоль которых имеет, как и золь кремнезема, отрицательный заряд, и органические азотсодержащие основания. Впоследствии органический материал, сохраняясь в благородном опале, окрашивает его в черный цвет. Наличие в ИК-спектре природного, даже белого, опала полос поглощения связи С—Н, как и в спектре синтезированного благородного опала, свидетельствует о присутствии органики в среде опалообразования. Б. М. Мицюк и др. [1974], исследовавшие черные опалы Вольни, пришли к выводу о захвате органического вещества кремнезема в процессе его полимеризации на стадии гелеобразования. Допущение о постгенетической природе органического вещества маловероятно, поскольку смачиваемость поверхности кремнезема углеводородами плохая, растворимость их в воде ничтожна, а внутренняя поверхность опалов труднодоступна. Эти же авторы провели эксперимент по пропитке силикагеля нефтью в гидротермальных условиях (при температуре  $160^\circ\text{C}$  и  $P = 4$  кбар), который дал отрицательный результат. Органическое вещество покрыло пленкой только небольшую часть внешней поверхности силикагеля, в то время как в природных опалах органическое вещество распределено более-менее равномерно по всему внутреннему объему. У минералов, обладающих плотной структурой и не образующихся путем спонтанной полимеризации, К. К. Матвеев [1947], Э. Я. Гурьева [1959] отмечают вхождение органики в виде отдельных включений или их групп, захват ее в местах дефектов в процессе роста.

**Явления очистки и самоочистки растворов кремнезема.** Отложение благородных опалов, как видно из экспериментальных данных, должно происходить из достаточно чистых растворов, а природные истинные растворы кремнезема содержат их многочисленные примеси. Вероятно, в процессе своей эволюции растворы очищаются сорбцией и фильтрацией через горные породы. Как происходит очистка в природе, попытаемся рассмотреть на примере осадочных месторождений Австралии.

Благородные опалы Австралии связаны с корой выветривания осадочных пород мелового и третичного возраста, слагающих Большой Артезианский бассейн. Продуктивные горизонты встречаются в монтмориллонитовой или каолинитовой зоне, последняя возникает в результате каолинизации пород монтмориллонитовой зоны. Монтмориллонитовые глины представляют собой морские и лагунные отложения. Геологические исследования, проведенные П. Даррахом и др. [Darragh et al., 1966], свидетельствуют о том, что образование благородного опала связано с деятельностью грунтовых вод. Грунтовые воды в аридном климате Австралии приурочены к глинистым горизонтам и находятся в капиллярно-пленочном состоянии, что выражается, как указывают Е. Сегнит и др. [Segnit et al., 1970], Р. Даррах и др. [Darragh et al., 1966], в слабой увлажненности глин. С геологической точки зрения динамика грунтовых вод была довольно интенсивна и определялась процессом испарения, поэтому миграция химических элементов имела направленность снизу вверх. Грунтовые воды были обогащены катионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , анионами  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , поскольку вмещающие породы возникали в морских мелководных бассейнах. Источниками  $\text{SiO}_2^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  служили силикатные минералы (полевошпат, слюды, хлориты), пепловый материал. Органические остатки, которые подвергались разложению, выделяли такие ионы, как  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , и образовывали гумусовые кислоты.

В природе имеет место взаимное наложение ряда сорбционных процессов: адсорбции, хемосорбции, хроматографического разделения, ионно-обменных реакций. Строго говоря, ионно-обменные реакции приводят к изменению состава грунтовых вод, флуктуациям рН и к перераспределению химических элементов, но при

обмене одновалентных ионов на твердой поверхности на многовалентные в растворе можно говорить применительно к данному случаю об очистке. Очистка происходит вследствие поглощения примесей на твердой поверхности и вследствие ионно-обменных реакций, протекающих на границе раздела твердой и жидкой фаз, в растворах электролитов. При малых размерах твердой фазы адсорбция и ионный обмен могут происходить одновременно, что очень характерно для минералов, способных диспергироваться до коллоидного состояния, каковыми являются глины. На осадочных месторождениях благородных опалов очистка растворов кремнезема, приведших к их образованию, могла идти как сорбцией глинистыми минералами (монтмориллонитом, который разлагается в процессе кислотного выветривания), так и вновь образованными коллоидными фазами, такими как каолинит, гидроксиды железа, обычные опалы и гумусовые кислоты.

Адсорбционные и ионно-обменные свойства монтмориллонита и других глинистых минералов прямо связаны с их структурой. В основе структуры монтмориллонита лежат трехслойные пачки — два кремнекислородных слоя, где координационное число  $Si = 4$ , которые связаны со слоем ионов алюминия, находящегося в октаэдрической координации с кислородом кремнекислородных слоев. Три группы причин обуславливают ионно-обменные свойства глин.

1. Нарушение связей на краях алюмокремниевых групп вызывает увеличение числа нескомпенсированных зарядов, которые уравниваются адсорбированными катионами.

2. Замещение внутри структуры  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ ,  $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ , т. е. на катионы низшей валентности, приводит к появлению нескомпенсированных зарядов в структурной ячейке глинистых минералов.

3. Водород наружного гидроксила может замещаться катионами. Главными поглощенными катионами являются обычно  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ .

Реакции анионного обмена можно объяснить по-разному.

1. Разрушенными связями по краям глинистых частиц. Можно ожидать, что разрушенные связи будут давать одинаковое количество положительных и отрицательных позиций и емкости катионного и анионного обмена будут равны.

2. Р. Грим [1967] отмечает, что важным фактором в анионном обмене является геометрия аниона по отношению к геометрии структурных ячеек глинистых минералов. Такие анионы, как сульфат, фосфат, имеют почти одинаковые размеры и геометрию, как у кремнекислородного тетраэдра, и могут по механизму анионного обмена замещать его.

Кислотная обстановка, которая связана с разложением органического материала, способствует изменению структуры монтмориллонита, что выражается в разрушении октаэдрических слоев, а также тетраэдров  $\text{SiO}_4$  анионами  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  [Матвеева, 1974]. В результате часто возникают новые минералы: каолинит —  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ , гипс —  $\text{CaSO}_4$ , алунит —  $\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ , апатит —  $\text{Ca}_2\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{OH})_2$ , коллоидные формы гидроокислов Fe, а кремнезем, Na обогащали грунтовые воды. Согласно [Altschuler et al., 1963], реакцию разложения монтмориллонита можно записать: монтмориллонит +  $\text{H}_2\text{O}$  → каолинит +  $\text{SiO}_2$  + +  $[\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MgO}, (\text{Na}, \text{K})_2\text{O}]$ . Кроме того, грунтовые воды постепенно обогащаются гидроксильными ионами, способствующими стабилизации золь кремнекислоты.

Свежеобразованные гидроокислы Fe, будучи положительно заряженными коллоидами и обладая избирательной адсорбцией по отношению к  $\text{SiO}_2$ , осаждают его избыток и анионы. Вероятно, поэтому на осадочных месторождениях благородного опала наблюдаются сильно окремненные железистые прослой гидроокислов Fe, так называемый «зальбанд», лежащий ниже уровня опалов. Таким образом, воды, доходящие до продуктивного опалоносного горизонта, имели характер истинных и были свободными в значительной степени от многовалентных анионов  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и катионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .

Разложение органики продуцировало гумусовый материал, который не только стабилизирует золь кремнезема, но и является прекрасным адсорбентом катионов, в десятки раз более емким, чем глины. Таким образом, в результате наличия многочисленных сорбирующих фаз растворы кремнезема могут быть достаточно высоко очищены от многовалентных катионов, анионов и приводить при своем испарении к росту зольных частиц  $\text{SiO}_2$  размером свыше 150 нм.

Благородный опал редко контактирует непосредственно с вмещающей породой, как следует из данных П. Дарраха и др. [Darragh et al., 1976]. Он, как правило, находится в рубашке из обычного опала. Наличие обычного опала свидетельствует о том, что золи кремнезема, приведшие к его образованию, содержали примеси в количестве, превышающем порог коагуляции. Обыкновенный опал, благодаря пористой структуре, обладает сильными адсорбционными свойствами, которые, как и у силикагелей, определяются выступающими поверхностными ОН-группами и атомами кислорода. Р. Айлер [1959] указывает на возможность замещения поверхностных ОН-групп кремнезема на ионы  $F^-$ ,  $Cl^-$ , с Na у силикагелей и аморфного кремнезема происходит хемосорбция [Эйтель, 1962]. Свежеосажденный кремнезем содержит значительное количество примесей, поэтому процесс адсорбции может носить как катионный, так и анионный характер. Приведенные данные позволяют полагать, что обычный опал, или аморфный кремнезем, выполняет последнюю стадию очистки золь кремнезема, освобождая от катионов, анионов и задерживая в порах крупные коллоидные частицы  $SiO_2$ . Очистку растворов кремнезема от примесей обычным опалом (аморфным кремнеземом) можно считать самоочисткой. При синтезе благородного опала используется тетраэтоксисилан без примесей, иначе получить монодисперсный золь не удастся. Поэтому предварительно необходимо его очистить, частично гидролизовав водным раствором аммиака. В результате образуется хлопьевидный осадок гидратированного кремнезема, который адсорбирует все примеси катионов и освобождает эфир кремневой кислоты от крупных полимеров.

**Причины повышенного количества примесей в благородном опале.** Принимая, что образование благородных опалов происходит из высокоочищенных золь кремнезема, следовало бы ожидать, что количество примесей в благородном опале должно быть меньше, чем в обычных. Количественный спектральный и микронзондовый анализы образцов, имеющих в нашем распоряжении, а также данные Л. Бэйлиса, П. Моулса [Bayliss, Moles, 1965] показывают обратное. Сумма элементов-примесей в благородных опалах выше, чем в некоторых обычных опалах:

Элементы-примеси (окислы)	Благород- ные опалы	Обычные опалы	Месторождения	Ссылка
Al, Fe <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup>	4,35	2,67	Лайтинг Ридж	[Bayliss, Moles, 1965]
Zr, Ca, Mg, Na	3,2723	2,82	Кубер Педи	То же
Mn, Cu, Ni, Co	1,9514	1,75	Андамука	»
Al, Na, Fe <sup>2+</sup>	0,38	0,088	Австралия	Данные авто- ров
Mg, Ca	3,33	2,57	Забайкалье	То же

Это явление можно объяснить, если учесть, что пористость осадка, полученного из монодисперсного золя, намного больше, чем пористость осадка из полидисперсного золя. Так, величина пористости осадка, полученного центрифугированием монодисперсного золя с размером частиц 250 нм, достигает приблизительно 35—40%, в то время как осадок из частиц размером от 70 до 350 нм имеет пористость ~25%. Элементы-примеси поступают с кремнеземом II генерации и осаждаются вместе с ним в порах, а поскольку величина пористости структуры благородного опала выше, то и сумма элементов-примесей оказывается большей в благородных опалах. Поэтому химические анализы благородного опала не могут свидетельствовать о химическом составе растворов, способствующих образованию его частиц. В этом случае следует полагаться на экспериментальные данные.

## 1.2. Кислотно-щелочная обстановка отложения благородных опалов

Анализ результатов экспериментов и геологический материал по месторождениям благородных опалов привели к выводу о немаловажном значении pH в редком сочетании условий, необходимых для образования благородного опала. Обратимся к эксперименту.

А. Гаскин, П. Даррах [Gaskin, Darragh, 1970] выращивали частицы кремнезема в водных золях при значениях pH от 7,5 до 11, которое достигалось периодическим добавлением к золю раствора NaOH. Приготовление такого же размера глобуль, по методу Е. Аскера, М. Виньяла [Asker, Winyall, 1977], также проводится в щелочных условиях при pH 10—11,5, создаваемых силикатом натрия и раствором аммиака. М. Бехтольд и О. Снайдер [Bechtold, Snyder,

1951] для роста глобуль кремнезема размером 50—100 нм в водных золях использовали щелочную обстановку, близкую вышеприведенным значениям рН, вводя в систему NaOH. Рост глобуль кремнезема размером 100—500 нм в органозолях В. Стебер и др. [Stöber et al., 1968] проводили в щелочных условиях при рН 10—11, которые создаются раствором аммиака.

Исследование в области химии кремнезема [Айлер, 1959] показывает, что устойчивость зольей кремневой кислоты сильно зависит от значений рН при обычных температурах. Наиболее быстро они превращаются в гель и коагулируют при рН от 5 до 8. Максимум скорости гелеобразования в этой области значений рН объясняется, с одной стороны, тем, что частицы кремнезема проходят через изоэлектрическую точку [Айлер, 1959], а с другой [Мицюк, Горогоцкая, 1980] — в результате увеличения степени диссоциации силанольных групп как на поверхности частиц, так и в молекулах кремневой кислоты. Приведенные выше данные однозначно свидетельствуют, что золи кремнезема с частицами, необходимыми для образования благородного опала, размером 150—350 нм могут быть получены только в щелочных условиях. Высокие значения рН достигаются введением в систему соответствующих электролитов. Для зольей кремнезема такими электролитами в природе могут являться гидроокиси щелочных одновалентных металлов и органические азотсодержащие основания. Наличие некоторой концентрации этих электролитов в коллоидах — необходимое условие их существования. При взаимодействии коллоидного раствора с электролитами на его частицах сорбируется один из ионов, сообщая их поверхности свой знак заряда и образуя на ней двойной электрический слой, что приводит коллоидную систему к агрегативной устойчивости. Соответствующим подбором концентрации электролита и постепенным введением его в систему можно достичь высокой агрегативной устойчивости коллоидного раствора.

В разделе 1 этой главы рассмотрены возможные механизмы очистки растворов, являющиеся исходными для образования благородных опалов, от многовалентных анионов и катионов путем ионного обмена между вмещающими породами (монтмориллонитовыми глинами) и циркулирующими в них растворами. В результате этого растворы обогащаются преимущественно Na,

что меняет первоначально кислую обстановку разложения монтмориллонита и активной миграции  $\text{SiO}_2$  на щелочную. О щелочном характере опалообразующих растворов свидетельствуют гидрогеологические данные. В. Келлер [1963] констатирует, что в условиях аридного климата, когда испарение преобладает над осадками, грунтовые воды имеют рН выше 6,5. Весь комплекс геологического материала свидетельствует о том, что благородные опалы Австралии возникли в условиях, мало чем отличающихся от настоящих, поэтому можно считать, что значения рН грунтовых вод в опалоносных слоях в момент их образования были такими же, как в настоящее время. В соответствии с данными Дж. Джонса, Е. Сегнита [Jones, Segnit, 1966], грунтовые воды на месторождениях благородного опала в Австралии имеют значение рН около 9 и в отдельных местах достигают 10—11.

Из анализа экспериментальных и геологических данных следует, что наиболее оптимальные значения рН образования благородного опала лежат в интервале 9—11.

### 1.3. Условия постепенного концентрирования кремнезема

Как показывают эксперименты А. Гаскина, П. Дарраха [Gaskin, Darragh, 1970], в водных золях кремнезема частицы размером 50—350 нм и выше удается получить при условии сохранения объема золь постоянным в процессе испарения. Поставленная цель достигается соответствующими добавлениями в золь питающего раствора кремнезема. Постепенное концентрирование необходимо и при получении частиц такого же размера в органозолях, по методу В. Стебера и др. [Stöber et al., 1968]. В экспериментах автора постепенное концентрирование тетраэтоксисилана в системе (второй способ получения глобуль кремнезема) позволяет не только избежать коагуляции, что нередко бывает при его одноразовом введении, но и способствует образованию однородных индивидуальных частиц более правильной сферической формы, более плотных по структуре. Постепенное многократное концентрирование обуславливает медленный рост частиц до размеров 250—350 нм. Одноразовое введение того же количества кремнезема, что суммарно вводится при постепенном

концентрировании, приводит или к гелеобразованию или возникает полидисперсная суспензия с очень крупными частицами, представляющими агрегат более мелких. Постепенное концентрирование  $\text{SiO}_2$  способствует увеличению степени монодисперсности.

Для выполнения условия постепенного концентрирования в природе необходима прежде всего спокойная тектоническая обстановка в районе отложения благородных опалов. Полевые наблюдения, сделанные Дж. Джонсом, Е. Сегнитом [Jones, Segnit, 1966], показывают, что там, где имеется нарушение пласта, благородный опал на опущенном блоке отсутствует. Геологические данные по месторождениям Австралии свидетельствуют об относительной тектонической стабильности во время их образования в корях выветривания. Образование гидротермальных благородных опалов также характерно в спокойные тектонические периоды.

Условие постепенного концентрирования определяется медленной скоростью испарения грунтовых вод, обогащенных кремнеземом и их притоком. Благодаря наличию мощного покрова (от 4 до 40 м) над водоносным слоем монтмориллонитовых глин, в которых образуются благородные опалы, скорость испарения грунтовых вод была незначительной. Расчеты, основанные на геологическом материале и на замерах проницаемости покрывающих пород месторождений благородных опалов кор выветривания, проведенные П. Даррахом и др. [Darragh et al., 1966], дают величину испарения  $10^{-10}$  г/см<sup>3</sup>/с. При такой скорости испарения растворы с содержанием кремнезема 100 р. р. М. могут отложить на глубине 40 м в изолированной полости 1 см благородного опала за 5 млн. лет, а на глубине 10 м — за 200 тыс. лет. Следовательно, за один год должны отложиться частицы размером от 20 до 50 нм. Первичные глобулы, слагающие вторичные сферические частицы кремнезема в природных благородных опалах, имеют размерность от 10 до 50 нм. В осадочных благородных опалах первичные глобулы располагаются концентрическими слоями, следовательно, можно сделать вывод, что это строение обусловлено годовыми сезонными колебаниями концентрации кремнезема в природных опалообразующих растворах. В благородных опалах гидротермального генезиса первичные глобулы уложены во вторичной частице беспорядочно, что может свидетель-

ствовать на основании экспериментальных данных об относительной скорости их роста и его независимости от климатических факторов и других периодических процессов.

При испарении опалообразующих растворов граница раздела жидкой и паровой фаз является наиболее активной и динамичной областью процесса. В природе эта граница — уровень грунтовых вод. На основании прерывистости в отложении благородных опалов П. Даррах и др. [Darragh et al., 1966] установили, что этот уровень в некоторой степени колебался. Это является свидетельством изменения соотношения скоростей притока и испарения растворов во времени в зависимости от климатических и гидрогеологических факторов. Соответственно колебалась концентрация кремнезема в растворе, следовательно, образование частиц кремнезема, а значит, и благородных опалов, происходило во флюктуирующей системе.

Таким образом, можно констатировать, что условие постепенного концентрирования кремнезема реализуется в природе, но в отличие от эксперимента процесс концентрирования происходит в открытой динамичной флюктуирующей системе из разбавленных растворов, т. е. из грунтовых вод с очень малой скоростью их испарения, в результате чего процесс образования благородных опалов растягивается на миллионы лет.

#### 1.4. Температурные условия образования благородных опалов в природе

Экспериментальные данные по выращиванию сферических частиц кремнезема и исследования в области коллоидной химии кремнезема показывают, что стабилизации щелочных золей  $\text{SiO}_2$  и росту его частиц способствует повышение температуры до определенного предела. М. Бехтольд и О. Снайдер [Bechtold, Snyder, 1951] выращивали частицы кремнезема величиной от 15 до 130 нм нагреванием золя свыше  $60^\circ\text{C}$ . А. Гаскин и П. Даррах [Gaskin, Darragh, 1970] получали частицы размером от 15 до 450 нм при температуре около  $100^\circ\text{C}$ . Получение частиц в органозолях, по методу В. Стебера и др. [Stöber et al., 1968], осуществляется при комнатных температурах ( $15-30^\circ\text{C}$ ). Получать сфе-

рические частицы можно под давлением паров  $H_2O$ , температуры при этом значительно возрастают. Под давлением паров воды Р. Айлером [1959] приготавливались частицы от 50 до 800 нм в диаметре нагреванием золь в присутствии щелочей при температурах от 90 до 300°C.

Температурный режим образования благородных опалов кор выветривания определяется температурным режимом грунтовых вод, с которыми они генетически связаны. Этот режим зависит от многих причин и в первую очередь от климата и глубины залегания вод.

Климатические условия во время образования благородных опалов в корях выветривания в соответствии с геологическими данными, представленными П. Даррахом и др. [Darragh et al., 1966], мало чем отличались от существующих в Австралии в настоящее время. Месторождения благородных опалов приурочиваются к засушливым жарким областям, где среднегодовая температура составляет около 15—20°C. Для реальной оценки температур образования благородных опалов в корях выветривания осадочных пород необходимо учесть глубину залегания, которая колеблется от 4 до 40 м. В этом же интервале глубин находится пояс постоянных годовых температур, в зоне аридного климата глубина этого пояса максимальна — 30—40 м (нахождение уровня благородных опалов на меньших глубинах может быть следствием денудационных процессов). Температурные значения этого пояса обычно выше на 4—5°C среднегодовой температуры воздуха на поверхности [Овчинников, 1956]. Следовательно, температуру образования благородных опалов в корях выветривания осадочных пород можно принимать равной 20—25°C, хотя нельзя исключить локальные повышения температур до 60—80°C в результате разложения органического материала.

На месторождениях благородных опалов гидротермального генезиса температурный режим их образования определялся термическими условиями действовавших геологических процессов. В соответствии с экспериментальными данными температурный интервал образования благородных опалов этого типа месторождений, когда имелся еще такой параметр, как давление, можно принимать от 50 до 300°C. Исследование природных объектов, в которых присутствует обычный

опал [Лазько, 1957], дает значение температур его образования около  $140^{\circ}\text{C}$ . Следовательно, наиболее реальным температурным режимом образования гидротермальных благородных опалов на основе экспериментальных и геологических данных следует считать интервал  $50\text{—}200^{\circ}\text{C}$ .

В областях распространения гидротермальных месторождений благородных опалов как температурный режим, так и другие условия, необходимые для их образования, были не столь постоянными, как при выветривании осадочных пород грунтовыми водами, поэтому гидротермальные месторождения не являются крупными, а представляют мелкие проявления в отличие от месторождений кор выветривания.

Таким образом, можно подвести итог.

1. Благородный опал образуется из золь кремнезема, возникающих при концентрировании истинных растворов кремнезема; кремнезем продуцируется в процессе разложения минералов вмещающих пород под действием грунтовых вод первоначально кислотного характера, меняющегося в ходе эволюции и миграции до щелочного.

2. Условия существования и стабильности золь кремнезема следующие: чистота от примесей многовалентных катионов и анионов, которая обеспечивается происходящими одновременно процессами сорбции, хемосорбции, ионного обмена, хроматографическим разделением как глинистыми минералами, так и вновь образованными коллоидными фазами (каолинитом, гидроокислами железа, обычным опалом); наличие стабилизаторов, таких как щелочи и отрицательно заряженные гидрозолы гумусового материала.

3. Необходимым условием образования благородных опалов в природе является медленное концентрирование грунтовых или гидротермальных вод, содержащих кремнезем, что соблюдается при спокойной тектонической обстановке.

4. Для образования сферических частиц кремнезема (тем самым благородных опалов) необходима щелочная обстановка с оптимальными значениями  $\text{pH} = 9\text{—}11$ .

5. Благородные опалы образуются в широком интервале температур — от комнатных до  $300^{\circ}\text{C}$ . Оптимальная температура образования опалов кор выветривания  $20\text{—}25^{\circ}\text{C}$ , гидротермальных  $50\text{—}200^{\circ}\text{C}$ .

## 2. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ

Исходя из структуры благородного опала и процесса его синтеза, образование минерала в природе можно разделить на следующие этапы:

- 1) зарождение и рост сферических монодисперсных коллоидных частиц кремнезема в растворе;
- 2) осаждение частиц кремнезема из раствора с образованием регулярной структуры;
- 3) заполнение порового пространства между частицами кремнеземом II генерации.

### 2.1. Механизм образования сферических частиц кремнезема

В природе образование сферических частиц кремнезема происходит при концентрировании истинных ненасыщенных щелочных растворов. В места отложения опала, в полости и трещины растворы втягиваются из окружающих пород в результате перепада давления. Мак-Невин [1980] предполагает, что в благоприятных пониженных участках, в полостях богатые кремнекислотой воды могли улавливаться при понижении уровня грунтовых вод. Основная масса кремневой кислоты в природных водах находится в виде молекул ортокремниевой кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Б. М. Мицюк, Л. И. Горогоцкая [1980] допускают существование ее гидратированных комплексов  $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В. И. Богданова [1974] указывает, что в природных водах, несмотря на низкую концентрацию  $\text{SiO}_2$ , могут присутствовать мономеры, димеры и более полимерные кислоты.

Исследования В. М. Мицюка, Л. И. Горогоцкой [1980] показывают, что реакция полимеризации, вызывающая конденсацию силанольных групп с образованием силоксановых связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ , протекает по типу нуклеофильного замещения с образованием промежуточных соединений с пятикоординационным атомом кремния. В. И. Богданова [1974] предполагает, что в процессе укрупнения полимерных молекул на какой-то стадии возникают «активные полимеры», которые весьма энергично присоединяют имеющийся в растворе мономер, а затем преобразуются в другие полимеры меньшей активностью. Возникшие полимеры пу-

тем дальнейшей конденсации формируют далее первичные трехмерные частицы. Первичные частицы должны иметь близкую к шарообразной форму, поскольку соударения между молекулами или ионами равновероятны во всех направлениях. Размеры этих первичных частиц можно принимать порядка 1—3 нм в диаметре. Эти частицы представляют собой нерегулярную трехмерную сетку из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Поверхность этой частицы гидратирована посредством связи с гидроксильными группами. Раствор с такими частицами представляет уже коллоидную систему, в которой частицы кремнезема имеют отрицательный заряд. Коагуляция этих частиц происходит относительно быстро, поскольку высокодисперсные коллоидные системы неустойчивы из-за избытка свободной поверхностной энергии. При такой быстрой коагуляции первичные частицы сталкиваются и, взаимодействуя химически, образуют двойные, тройные и т. д. частицы. Возможны столкновения и взаимодействия между собой и более сложных частиц. При большой концентрации кремнезема в этом случае произошло бы гелеобразование или осаждение агрегированных масс, но поскольку опалообразующие растворы разбавлены и поступление кремнезема неравномерно, то этого не происходит, а возникают индивидуальные частицы величиной до 10—100 нм, представляющие агрегат из первичных частичек размерами от 1 до 3 нм.

Последующее концентрирование золя кремнезема путем испарения воды приводит к сближению возникающих частиц, химическому взаимодействию между ними с образованием силоксановых связей и выделению воды, т. е. процесс идет аналогично первой агрегации, только происходит более медленно, поскольку коллоидные системы с такими размерами частиц более устойчивы. Процесс агрегации этих частиц прекращается по тем же причинам, что и первичных, в результате возникают крупные индивидуальные частицы величиной до 150—350 нм, которые способны в осадке дифрагировать свет. В золе с частицами 100—350 нм силы взаимного притяжения играют уже небольшую роль, основную роль начинают играть силы тяжести, и частицы осаждаются по законам седиментации, не теряя своей индивидуальности. В экспериментах А. Гаскина и П. Дарраха [Gaskin, Darragh, 1970] по выращиванию сферических частиц кремнезема наряду с ин-

дивидуальными глобулями часто возникали гелеобразные или хлопьевидные массы, которые отделялись ими от монодисперсного золя центрифугированием. В природе при отклонении системы от вышеописанных условий возможно образование агрегированных или гелеобразных осадков наряду с индивидуальными частицами. Поскольку поведение этих образований отлично от поведения индивидуальных частиц, то они могут выделяться отдельно. Чередувание неиграющих участков со структурированными блоками из индивидуальных однородных частиц, которые способны дифрагировать свет, разнообразит рисунок игры благородных опалов.

**Причины монодисперсности зелей кремнезема.** При описанном механизме образования сферических частиц кремнезема в коллоидной системе могут расти частицы кремнезема разных размеров. Для получения благородных опалов необходимы монодисперсные частицы. Как показывают проведенные эксперименты, при длительном отстаивании суспензии полидисперсных частиц происходит их дифференциация по размерам, т. е. образуется послойная монодисперсность, что приводит к появлению иризирующих осадков. Относительно монодисперсные частицы кремнезема получены в проводимых экспериментах путем гидролиза эфира кремневой кислоты в спиртовых средах с добавлением раствора аммиака в качестве катализатора. Проведение гидролиза в той же системе без аммиака приводит к осаждению кремнезема в виде неправильных глобулярных частиц, хлопьев. Таким образом, аммиак — морфологический катализатор и агент, регулирующий размер частиц в органозолях, так как увеличение его концентрации при других постоянных условиях эксперимента вызывает увеличение размера частиц. Поскольку на месторождениях кор выветривания присутствует значительное количество органического вещества, то его минерализация приводит к образованию аммиака и его производных (наряду с неорганическими кислотами), которые играют ту же роль в природе. Поскольку скорость роста частиц подчиняется линейному закону, их монодисперсность вызвана поступлением питания с постоянной скоростью, согласно П. Даррагу и др. [Darragh et al., 1966].

Монодисперсность, по нашему мнению, может быть также результатом пространственного ограничения коллоидной системы, которое возможно в природе в водных тонких пленках капиллярно-пористых пород.

## 2.2. Механизм осаждения частиц кремнезема

Исходя из экспериментальных (гл. III, п. 2.2.) и геологических данных (гл. I, раздел 2), осаждение частиц кремнезема в природе может происходить спонтанно. Поскольку месторождения благородных опалов кор выветривания располагаются близ уровня грунтовых вод и генетически с ними связаны, то механизм осаждения частиц контролируется видом воды в горных породах и степенью увлажненности водоносных горизонтов. Ниже зеркала грунтовых вод в пустотах пород имеется свободная водная поверхность, выше располагается зона капиллярно-пленочных вод [Овчинников, 1955], поэтому механизм осаждения частиц должен в этих условиях несколько различаться, поскольку в капиллярно-пленочных водах, кроме силы тяжести, действуют силы поверхностного натяжения. Зеркало грунтовых вод является наиболее динамичной и активной областью опалообразующей системы, поскольку здесь происходят концентрирование кремнезема, зарождение частиц и их рост до таких размеров.

Месторождения благородного опала расположены на уровне грунтовых вод и генетически связаны с ними [Darragh et al., 1966]. Непосредственно в водоносном горизонте вода насыщает капиллярно-пористую среду, а в трещинах и пустотах имеет объем и свободную водную поверхность, выше поверхности грунтовых вод в условиях испарения водные растворы принимают форму пленок [Овчинников, 1955]. Механизм образования благородного опала, на наш взгляд, контролируется степенью увлажненности водоносных горизонтов и соответственно видом воды в горной породе; там, где имеется свободный объем воды, должен работать механизм спонтанного осаждения частиц кремнезема, в тонких пленках — пленочный механизм.

**Спонтанное осаждение.** В этом случае осаждение сферических частиц кремнезема происходит, как это описано в работах П. Дарраха и А. Гаскина [Darragh, Gaskin, 1966] и в вышеописанных экспериментах (гл. III, п.2.2.). Однако в экспериментах авторов имеется уже готовая суспензия частиц, в которой происходит их осаждение, в природе же процессы образования и осаждения частиц взаимосвязаны. Зарождение и рост частиц происходят у самой поверхностной пленки воды, и, вероятно, здесь они дорастают до тех величин, пока

сила тяжести частиц не превысит силы, удерживающие их во взвешенном состоянии, эти величины, вероятно, находятся в пределах от 50 до 100 нм для разбавленных растворов кремнезема. Дальнейший рост частиц ведет к их осаждению. Механизм осаждения почти аналогичен проанализированному в гл. III (см. п.2.2.), разница заключается лишь в том, что в природе частицы осаждаются из более плотных водных разбавленных растворов кремнезема, и потому значения скорости осаждения частиц в природе должны быть несколько ниже, но незначительно. (Если скорость стесненного осаждения частиц от 100 до 300 нм в диаметре в опытах авторов составляет  $0,17 \div 0,94$  мм/сут, то для водных растворов, плотность которых близка таковой воды, она составляет  $0,14-0,8$  мм/сут). Сравнение скорости образования частиц (один слой частиц размером от 200 до 300 нм образуется из разбавленных растворов кремнезема приблизительно за 4—6 лет) и самой медленной стадии осаждения (стесненного осаждения) показывает, что образование частиц является лимитирующей стадией в образовании структуры благородного опала.

Низкие скорости осаждения частиц приводят к их высокой дифференциации по размерам. Высокая монодисперсность частиц формирует крупноблочную структуру. Тепловые концентрационные, конвективные токи, обусловленные микроусловиями среди отложения, а также фильтрационные токи и колебания уровня грунтовых вод должны фиксироваться изменениями в макроструктуре благородных опалов, как это показывают эксперименты авторов. В природных благородных опалах отмечают структуры течения [Darragh, Gaskin, 1966], что могло быть обусловлено вышеуказанными причинами.

Доказательством спонтанного осаждения частиц кремнезема в природе могут служить образцы благородного опала, которые имеют разную цветовую игру в нижней и верхней частях гальки или занорыша. А нахождение структур, подобных изображенным на фото 20 (см. Приложение), может свидетельствовать в пользу спонтанного осаждения с фильтрационным потоком.

**Осаждение в пленке.** Осаждение частиц в пленке обусловлено ее несколько необычными свойствами. А. М. Блох [1967, 1970] указывает, что плотность и

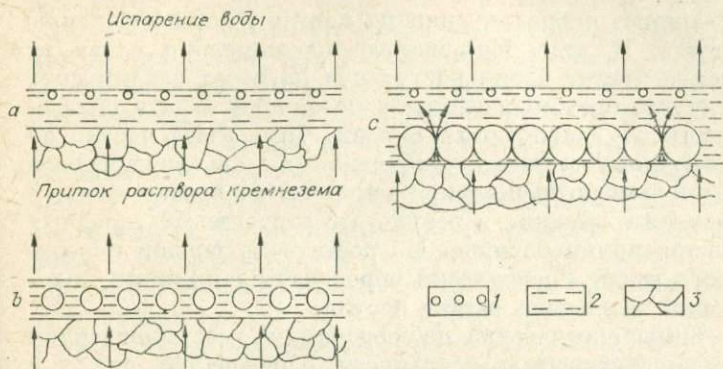


Рис. 49. Схема образования благородного опала по пленочному механизму.

*a* — зарождение частиц в пленке раствора; *b* — дораствание и осаждение частиц; *c* — осаждение первого слоя частиц и зарождение частиц во втором слое. 1 — частицы кремнезема; 2 — пленочный раствор кремнезема; 3 — вмещающая порода, поставляющая раствор кремнезема.

вязкость пленочной воды более высокие, чем в объеме. Причем их величина тем больше, чем меньше толщина пленки. Отличия свойств свободной и связанной воды тем значительнее, чем дисперснее минеральная система. В бентонитах, в которых образуются благородные опалы кор выветривания, существование пленочной воды с выраженными свойствами весьма вероятно. О составе пленочной воды в глинах можно судить по работам М. С. Котовой и др. [1965, 1968].

Образование зародышей, так же как и в случае спонтанного механизма, начинается у самой поверхности водной пленки. Рост частиц идет до тех пор, пока частицы не соприкоснутся друг с другом (рис. 49). Максимальные размеры частиц определяются толщиной пленки, которая достигает, по данным А. Я. Лыкова [1954], несколько сотен нанометров. При соприкосновении частиц возникают капиллярные силы, поднимающие уровень раствора над образованным слоем, и процесс вновь повторяется.

Осаждение и упаковка частиц кремнезема в пленке регулируются вязкостью, плотностью, поверхностным натяжением, электростатическими силами, химическим взаимодействием с субстратом и в малой степени силой тяжести.

При образовании благородных опалов по пленочному механизму большую роль играет геометрия про-

странства, поскольку пленка повторяет конфигурацию пустот. В ходе постепенного наращивания слоев от стенок пустот блоки растут под разными углами друг к другу, поэтому возникает мозаичная игра в образовавшихся благородных опалах. При росте частиц по пленочному механизму степень их монодисперсности очень высока, поскольку размер частиц ограничивается размером пленки, в результате строение благородных опалов крупноблочное. На достаточно ровной поверхности могут практически образоваться крупные моноблоки, играющие одним цветом.

Минералогические наблюдения на месторождениях свидетельствуют о реальности образования опала в тонких пленках. Так, Болл [Ball, 1975] отмечает призматические пленки на кристаллах кварца, П. Даррах и др. [Darragh et al., 1976] описывают в конгломератоподобных горизонтах на месторождениях в корях выветривания Австралии гальки, покрытые тонким слоем благородного опала. К. Мишель [Mitchel, 1966] наблюдала в тонких пленках минерала, не имеющих очевидной толщины, под микроскопом в скрещенных николях двупреломление, что вызвано, по ее предположению, натяжением и деформацией в пленке. Таким образом, исходя из экспериментальных и геологических данных, можно предполагать два механизма осаждения монодисперсных сферических частиц кремнезема в природе: механизм спонтанной седиментации и пленочный механизм.

### 3. ПРОЦЕСС ЦЕМЕНТАЦИИ СТРУКТУРЫ БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА

Травление разбавленной HF природного благородного опала с последующим его электронно-микроскопическим изучением позволило впервые Дж. Пенсу [Pense, 1964] обнаружить различную природу кремнезема, слагающего сферические частицы, и кремнезема, заполняющего поровое пространство в его структуре. Как указывалось выше, в природных образцах сферические частицы представляют регулярные образования из глобуль размером 40—50 нм, а кремнезем в порах является гелем с недифференцированной структурой. Отличие в структурах кремнезема I и II генераций приводит к различию в них общего качества

физически адсорбированной и химически связанной воды, что, в свою очередь, обуславливает необходимую для проявления интенсивной иризации разницу их показателей преломления. Таким образом, логично предположить, что процессы образования частиц и заполнения пор между ними (цементация) имели разные механизмы и происходили в разное время. Подтверждением этому могут служить фарфоровидные разновидности опалов (типа гидрофана), которые представляют пористую структуру, не заполненную кремнеземом II генерации, после ее заполнения водой или расплавленным воском они начинают иризовать (см. гл. I, п.1.1.). С другой стороны, при образовании благородных опалов в пленке образовавшийся слой частиц отфильтровывает частицы кремнезема, размеры которых превышают размеры пор (их величина больше 0,4 диаметра частиц), и пропускает истинный раствор кремнезема или очень мелкие коллоидные частицы. Следовательно, образование второго слоя частиц и частичное заполнение пор кремнеземом первого слоя практически идут одновременно. Таким образом, следует полагать два возможных механизма заполнения пор в структуре благородных опалов: первый, когда образование частиц и цементация происходят практически одновременно, что реализуется в водных пленках, и второй, когда сначала образуется структура из частиц, а цементация следует за образованием структуры. Для последнего случая опыты авторов по пропитке структуры растворами кремнезема и последующей ее цементации кремнеземом (см. гл. III, п.4.1.) могут пролить свет на этот процесс в природе. Однако следует учесть, что в природе этот процесс в отличие от опытов очень растянут во времени.

Описанные модели пропитки представляют случаи, когда опаловая структура находится в различных положениях относительно уровня грунтовых вод. Реализация первого случая (иризирующий материал расположен над раствором кремнезема, слегка касаясь его) это когда опаловая структура локализована в пределах вадозной зоны (по Келлеру [1963], зона выше уровня грунтовых вод), а приток раствора к нему идет через узкий канал, трещину, касание. В образце опаловой структуры образуются области с различными гидродинамическими условиями и, следовательно, различными условиями питания раствором кремнезема. В обла-

стях наиболее интенсивного гидродинамического потока кремнезем не отлагается (и даже может выноситься), в местах наиболее слабого потока он отлагается. Поэтому в пределах осадка могут образоваться участки различной степени прозрачности, как это наблюдается в экспериментах, подобное встречается и в природных образцах.

Второй вариант пропитки мог иметь место при нахождении структуры благородного опала в водонасыщенном слое близ уровня грунтовых вод. Через опал, как через пористое тело, происходит фильтрация — мономер и мелкие полимерные частицы кремнезема проникают в поры, а более крупные отлагаются за пределами образца. В этом случае возможно образование двух слоев опала — благородного и обыкновенного. Благородный опал при этом должен находиться как бы в «рубашке» из обыкновенного. Такое часто встречается на месторождениях благородного опала, как отмечает Д. Брукс [1981]. В зоне наиболее быстрого испарения происходит затвердевание геля, при этом могут возникнуть микротрещины в заполненном слое, которые станут проводниками растворов и постепенно залечатся. Процесс может идти последовательно при затвердевании геля в слоях.

Представленные случаи являются, во-первых, крайними (опал находится над уровнем грунтовых вод, близ уровня грунтовых вод), во-вторых, представляют идеализированные схемы, поскольку время образования благородного опала так велико (1 см за 5 млн. лет), что положение структуры благородного опала относительно уровня грунтовых вод многократно менялось в связи с сезонными и климатическими факторами, что как раз могло способствовать более полному и равномерному заполнению пор структуры мономерными и низкомолекулярными формами кремнезема.

Третий случай заполнения пор в опытах авторов мог иметь место при консервации объема раствора над образованным осадком частиц кремнезема, например при резком понижении уровня грунтовых вод. Признаки этого наблюдал А. Мак-Невин [1980] на месторождениях благородного опала кор выветривания в Австралии. Процесс в таком случае должен быть подобен экспериментальному.

Заполнение порового пространства структуры благородного опала происходит согласно двум механизмам.

Экспериментально установлено и подтверждено результатами М. Н. Малеева [1971], что для достижения равномерного заполнения пористой структуры площадь испарения не должна значительно превышать площади питания.

Таким образом, образование частиц кремнезема является результатом очень медленного концентрирования разбавленных растворов кремнезема и связано в месторождениях кор выветривания с сезонными колебаниями концентрации кремнезема.

Рост частиц происходит путем полимеризации мономера до полимерных частиц и дальнейшей агрегации последних.

Монодисперсность частиц может быть результатом медленного питания частиц с постоянной скоростью, пространственного ограничения коллоидной системы, что реализуется в пленках капиллярно-пористых пород, дифференциации частиц при спонтанном осаждении, а также наличия в системе агента, регулирующего размеры частиц, такого как аммиак и, возможно, некоторые азотсодержащие основания или аммонийсодержащие соли.

Совместное рассмотрение экспериментальных данных и геологических результатов позволяет представить две модели возможного механизма образования структуры благородного опала в природе — механизм спонтанного осаждения и пленочный. В первом случае основным фактором является сила тяжести, во втором характер процесса определяют в основном силы поверхностного натяжения.

Рисунок иризации благородных опалов зависит от механизмов осаждения частиц, от условий образования и наличия конвективных токов в системе и от геометрии пространства в случае пленочного осаждения частиц.

Механизм заполнения пор определяется положением структуры благородного опала относительно уровня грунтовых вод. Для равномерного заполнения структуры необходимо, чтобы площадь испарения растворов кремнезема значительно не превышала площадь питания.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии обобщен большой фактический материал, касающийся методов синтеза благородных опалов, и на основе экспериментального материала и геологических данных рассмотрены основные вопросы их генезиса в природе. Выполнено также комплексное исследование структуры и физико-химических свойств синтезированных продуктов и проведено их сравнение с природным материалом.

Суммируя результаты экспериментальных исследований по изучению условий синтеза благородного опала, можно сделать следующие выводы.

Установлено, что выращивание монодисперсных сферических частиц кремнезема размером в пределах 150—350 нм возможно в узком диапазоне химических условий в системе  $C_2H_5OH-NH_3-H_2O-Si(OC_2H_5)_4$  при строго определенном состоянии тетраэтоксисилана (ТЭОС), что фиксируется по полосам поглощения на ИК-спектре эфира. Полоса поглощения с частотой  $3350\text{ см}^{-1}$  является диагностической для коагулирующего и не дающего сферические частицы ТЭОС. Присутствие полисилоксанов гидроксисилоксанов в ТЭОС недопустимо. Очистка ТЭОС от полисилоксанов и примесных ионов (Ca, Mg, Fe и др.) путем его обработки водными растворами  $NH_3$  приводит к образованию промежуточного гидратного комплекса ТЭОС, что способствует образованию кремнезелей высокой степени монодисперсности. Наличие промежуточного гидратного комплекса ТЭОС фиксируется по появлению на ИК-спектре полос поглощения  $3590$  и  $3650\text{ см}^{-1}$ . Полученные результаты являются дополнительным подтверждением необходимости высокой степени чистоты растворов кремнезелей при зарождении и росте монодиспер-

сных сфер кремнезема в природных процессах образования благородных опалов.

Разработанный метод многоступенчатого выращивания сферических частиц кремнезема является более перспективным в связи с увеличением количества выхода аморфного кремнезема на единицу объема реакционной смеси, повышением плотности сфер, их монодисперсности и сферичности. Многоступенчатое выращивание сфер при постепенном концентрировании кремнезема в растворе может служить моделью природного процесса роста сферических частиц в опалообразующих растворах.

Получение регулярной пространственной упаковки монодисперсных сферических частиц кремнезема достигается при их осаждении центрифугированием или седиментацией. При центрифугировании кремнезема образуются плотные иризирующие опаловые осадки с высокой скоростью осаждения (в пределах 1 ч). Возможность применения этого способа ограничена высокими требованиями к степени монодисперсности кремнезема. Седиментационное осаждение позволяет получать образцы с разнообразным характером иризации (искристая, столбчатая, мозаичная и т. д.) из полидисперсных кремнезелей, но скорость осаждения незначительна (0,11—0,15 мм/сут). Опаловый материал при этом имеет высокую пористость. Установлено, что характер иризации образцов зависит от условий осаждения сфер, концентрации кремнезоля, что открывает пути для интерпретации условий образования природного опала по характеру его блочной структуры и иризации.

Разработана схема обработки структуры благородного опала, приводящая к значительному увеличению прочности хрупкого опалового материала (до 5000 МПа). Упрочнение опала достигается его обработкой в сыром состоянии низкомолекулярными формами кремневой кислоты и последующей термообработкой в атмосфере водяного пара при  $T = 500\text{—}700^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6\text{—}10$  МПа. Упрочнение структуры благородного опала в этих условиях происходит за счет переноса кремнезема в зону контакта сфер, увеличения площади контакта между ними и образования силоксановых связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ . Образование  $\alpha$ -кristобалита в зоне контакта и в объеме сферических частиц (в пределах нескольких процентов) также приводит к повы-

шению прочности структуры. Установлено, что превращение аморфный кремнезем  $\rightarrow$   $\alpha$ -кристобалит с ощутимыми скоростями происходит при значительных давлениях водяного пара (30 МПа). Такие условия можно ожидать на месторождениях природного благородного опала гидротермального генезиса. Присутствие  $\alpha$ -кристобалита в природных опалах свидетельствует о том, что они подвергались в какой-то период своей геологической истории воздействию высоких температур и давлений гидротермальных растворов.

Заполнение пор между сферическими частицами кремнеземом II генерации достигается пропиткой опалового материала концентрированными золями кремнезема ( $\text{SiO}_2 > 25$  мас. %). Установлено, что необходимым условием равномерного отложения кремнезема в порах является одновременность процесса гелеобразования по всему объему образца. Найденные условия пропитки позволяют повысить плотность опалового материала с 1,45—1,5 до 1,9—2,0 г/см<sup>3</sup>. Такой метод не позволяет достичь 100%-ного заполнения пор кремнеземом II генерации. Увеличение степени заполнения пор требует дальнейшего исследования и экспериментального поиска.

Оптимальная разница в показателях преломления между кремнеземами двух генераций достигается различными температурами обжига до заполнения пор кремнеземом II генерации и после него. Установлено, что уменьшение показателя преломления при нагревании опалового материала до 600—700°C связано с процессами дегидратации, а последующее его повышение — с процессами спекания и образования  $\alpha$ -кристобалита.

Изучение промежуточных продуктов синтеза благородных опалов методами ИК-спектроскопии ДТА, ДТД и термогравиметрии позволило расшифровать природу химически связанной воды в них и в природном благородном опале и устранить противоречия, возникшие при изучении таковой австралийскими исследователями.

Установлено, что из 70% химически связанной воды 50% принадлежит внутриглобулярным ОН-группам, 20% — поверхностным ОН-группам.

Полученный искусственный благородный опал по своим основным показателям соответствует или близок природному благородному опалу. Микроструктура и типы дефектов аналогичны образцам природного кам-

ня. Изложенный материал показывает, что разработанные условия позволяют получать искусственный благородный опал, и раскрывает возможности для дальнейших экспериментальных исследований.

Полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем усовершенствовании метода синтеза благородного опала и являются экспериментальной основой для анализа многих аспектов его генезиса в природе.

На базе экспериментального материала возможны анализ общих физико-химических условий и механизмы образования благородных опалов в природе. Этот анализ приводит к следующему: 1. Благородный опал образуется из золь кремнезема, возникающих при концентрировании истинных растворов кремнезема. 2. Источником кремнезема являются минералы вмещающих пород. 3. Необходимыми условиями существования и стабильности золь кремнезема, продуцирующих благородный опал, являются: а) чистота от примесей многовалентных катионов и анионов, которая обеспечивается в природе процессами сорбции, хемосорбции, ионного обмена, хроматографическим разделением как глинистыми минералами, так и вновь образованными (обычный опал, гидроокислы железа, каолинит); б) наличие стабилизирующих добавок (в частности, одновалентных ионов, на месторождениях кор выветривания возможно также присутствие отрицательно заряженных гидрозоль гумусового материала), которые защищают коллоиды кремнезема от коагуляции; в) медленное концентрирование грунтовых вод.

Для образования частиц кремнезема необходимы щелочная обстановка с оптимальными значениями рН от 9 до 11 и температура от комнатной до 200°C. Оптимальная температура образования благородных опалов кор выветривания 20—25°C, гидротермальных — 50—150°C.

Зональное строение частиц кремнезема в благородных опалах кор выветривания является результатом сезонных колебаний концентрации кремнезема в грунтовых водах.

Монодисперсность частиц кремнезема может быть результатом: а) дифференциации частиц по размерам при их осаждении; б) пространственного ограничения коллоидной системы, что реализуется в пленках капиллярно-пористых пород; в) наличия агента, регулирующего размеры частиц (аммиак, азотсодержащие ос-

нования); г) медленного питания частиц кремнезема с постоянной скоростью.

На основании экспериментальных и геологических данных представлены два механизма образования структуры благородного опала в природе — спонтанный и пленочный. Механизм спонтанного осаждения реализуется в локализованных участках при наличии свободного объема растворов кремнезема. Пленочный — в тонких пленках раствора. В первом случае основным фактором осаждения является сила тяжести, во втором — характер процесса определяют силы поверхностного натяжения.

Процесс заполнения пор в структуре благородных опалов, как показывают эксперименты, может идти двумя путями — после образования структуры или параллельно с ее образованием. В природе первый путь может иметь место в случае образования структуры благородного опала по механизму спонтанного осаждения, второй — пленочного. Механизм заполнения пор определяется физико-химическими свойствами капиллярно-пористой структуры благородного опала и ее положением относительно уровня питающего раствора кремнезема.

Структура благородного опала не является устойчивой и со временем под воздействием воды, растворов, изменения термодинамических условий может раскристаллизовываться с образованием кристобалит-тридимитовых опалов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Айлер Р. Химия кремнезема.— М.: Мир, 1982.— 1127 с.
- Айлер Р. Коллоидная химия кремнезема и силикатов.— М.: Госстройиздат 1959.— 288 с.
- Андрианов К. А. Кремнийорганические соединения.— М.: Госхимиздат, 1955.— 161 с.
- Арбузова В. А., Ковалев И. Р., Тихомирова Е. Н. и др. Интегральные интенсивности в ИКС поглощения метилэтоксисиланов  $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}$  // Докл. АН СССР.— 1967.— Т. 174, № 2.— С. 320—322.
- Бажант В., Хваловский Б., Ратоуски И. Силиконы.— М.: Госхимиздат, 1960.— 709 с.
- Балакирев В. Г., Бутузов В. П., Гусельников Ю. В., Ципо-бер Л. И. Исследования благородного опала методом электронной микроскопии // Проблемы кристаллологии.— М.: Изд-во МГУ, 1971.— С. 220—228.
- Барре П. Кинетика гетерогенных процессов.— М.: Мир, 1976.— 390 с.
- Барушина Т. Н., Колычев В. И., Стрелко В. В. Сравнительное исследование де- и регидратации силикагелей и аэросила методом ИК-спектроскопии // Коллоид. журн.— 1976.— Т. 38, № 4.— С. 7737—7740.
- Блох А. М. Семинар о значении структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций // Изв. вузов. Геология и разведка.— 1967.— № 2.— С. 155—156.
- Блох А. М. О свойствах связанной воды при повышенных температурах // Литология и полезные ископаемые.— 1970.— № 5.— С. 120—131.
- Богданова В. И. Наличие полимеров в природной и водопроводной водах и в приготовленных растворах с концентрацией  $\text{SiO}_2$  5—570 мг/л // Экспериментальные исследования по минералогии (1972—1973).— Новосибирск, 1974.— С. 183—187.
- Богданова В. И., Лизалек Н. А. Некоторые данные о форме нахождения кремнезема в природных водах // Проблемы бокситов Сибири.— Новосибирск, 1971.— С. 157—160.
- Бойков Ю. И., Волков А. В., Киселев А. В. и др. Исследование дегидроксилирования и спекания силикагелей методом ИК // Коллоид. журн.— 1976.— Т. 38, № 2.— С. 240—244.

- Бруке Дж. Драгоценные опалы Квинсленда. Полезные ископаемые Австралии и Папуа Новой Гвинеи.— М.: Мир, 1980.— Т. 2.— С. 646—650.
- Веселовский В. С., Селяев И. А. Влияние поверхностного натяжения интермицелярной жидкости на формирование структуры силикагеля // Физическая химия.— 1935.— Т. VI, вып. 9.— С. 1171.
- Волков А. В., Киселев А. В., Лыгин В. И. и др. Определение содержания поверхностных и объемных гидроксид- и этроксигрупп в кремнеземах методом инфракрасной спектроскопии // Коллоид. журн.— 1976.— Т. 38, № 1.— С. 32—37.
- Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии.— М.: Химия, 1975.— 512 с.
- Вундерлих Б. Физика макромолекул.— М.: Мир, 1976.— 603 с.
- Высоцкий З. З., Каныболоцкий В. А., Мицюк Б. М. и др. О строении первичных частиц, составляющих скелет гелей поликремневой кислоты // Адсорбция и адсорбенты.— Вып. 1.— Киев, 1972.— С. 63—67.
- Герасимовский В. И. Опал, содержащий щелочи // Вопросы минералогии, геохимии и петрологии.— М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1946.— 115 с.
- Гигашвили Г. М., Колюжный В. А. Черные опалы из пегматитов Воьлини, содержащие органическое вещество // Докл. АН СССР.— 1969.— Т. 186, № 5.— С. 1154—1157.
- Грим Р. Минералогия и практическое применение глин.— М.: М.: Мир, 1967.— 511 с.
- Гурвич Л. Г. Научные основы переработки нефти.— Л.: Гостехиздат, 1940.— 249 с.
- Гурьева Э. Я. Находки битумов в мусковите // Тр. Минералог. музея АН СССР.— 1959.— Вып. 9.— С. 148—151.
- Давыдов В. Я., Журавлев Л. Г., Киселев А. В. Исследование поверхностных и гидроксильных групп азросила методом дейтерообмена с масс-спектрометрическим контролем // ЖФХ.— 1964.— Т. 38, № 8.— С. 2047—2051.
- Давыдов В. Я., Киселев А. В. Инфракрасные спектры поверхностных и объемных гидроксильных групп кремнезема // ЖФХ.— 1963.— Т. 37, № 11.— С. 2593—2596.
- Дельман Б. Кинетика гетерогенных реакций.— М.: Мир, 1972.— 546 с.
- Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. благородные опалы, их синтез и генезис в природе.— Новосибирск: Наука, 1980.— 61 с.
- Денискина Н. Д., Эпова Е. И., Калинин Д. В. Минералогия и генезис благородных опалов в свете экспериментальных данных // Экспериментальные исследования сульфидных и силикатных систем.— Новосибирск, 1981.— С. 32—39.
- Дейч А. Л., Корнухина А. Я. Исследование некоторых физико-химических свойств системы  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ .— М., 1978.— 8 с.— Деп. в ВИНТИ 30.03.78, № 1085.
- Дорфман Н. Д., Сохлаков А. И., Гусев В. Н. Исследование структуры и характера воды в некоторых опалах // Тр. Минералог. музея им. А. Е. Ферсмана.— 1971.— Вып. 20.— С. 88—95.
- Жданов Б. В., Жукова Л. А., Штрамбранд Ю. М. Определение степени гидролиза тетраэтоксисилана методом ИК-

- спектроскопии // Тр. ВНИИхимреактивов и особо чистых хим. веществ.— 1975.— Вып. 37.— С. 230—234.
- Журавлев Л. Г., Киселев В. А.** Концентрация гидроксильных групп на поверхности кремнезема // ЖФХ.— 1965.— Т. 34, № 2.— С. 453—455.
- Журавлев Л. Г., Киселев А. В., Найдина В. П.** Определение поверхностной и внутренней структурной воды силикагеля методом дейтерообмена с масс-спектроскопическим контролем // ЖФХ.— 1963.— Т. 37, № 10.— С. 2258—2265.
- Забелин В. А.** Изучение кристаллической структуры кремнезема опалов и опалсодержащих пород // Зап. Всесоюз. минералог. о-ва.— 1962.— Ч. 91, вып. 3.— С. 343—350.
- Казанцева Л. К., Денискина Н. Д., Калинин Д. В.** О цементации аморфного сферического кремнезема с регулярной пространственной решеткой // Исследования по экспериментальной минералогии.— Новосибирск, 1978.— С. 72—77.
- Калинин Д. В., Денискина Н. Д., Казанцева Л. К., Эпова Е. И.** Синтез благородных опалов // Синтез и выращивание оптических кристаллов и ювелирных камней.— Новосибирск, 1981.— С. 25—31.
- Касаткин А. Г.** Основы химической технологии.— М.: Химия, 1973.— 750 с.
- Келлер У. Д.** Основы химического выветривания // Геохимия литогенеза.— М.: ИЛ, 1963.— С. 85—195.
- Киевленко Е. Я., Сенкевич Н. Н., Гаврилов А. П.** Геология месторождений драгоценных камней.— М.: Недра, 1982.— 279 с.
- Кириченко Э. А., Данаева А. Д., Давыдов В. Д.** ИК-спектры поглощения и дифференциально-термические кривые нагревания органических полисиликатов // Изв. вузов. Химия и химическая технология.— 1971.— Т. XIV.— С. 1571—1576.
- Киселев А. В., Лыгин В. И., Рябенко К. А. и др.** Исследование деэтоксигирования кремнезема методом ИК- и ЭПР-спектроскопии // Коллоид. журн.— 1976.— Т. 38, вып. 2.— С. 347—351.
- Козлова Н. В., Базов В. П., Ковалев И. Ф., Воронков М. Г.** Корреляция частот в колебательных спектрах метокси- и этоксисиланов и их дейтерозамещенных // Изв. АН ЛатвССР, серия хим.— 1971.— № 4.— С. 604—615.
- Конноли Р.** Драгоценные опалы Западной Австралии // Полезные ископаемые Австралии и Папуа Новой Гвинеи.— М.: Мир, 1980.— Т. 2.— С. 656—658.
- Корякин А. В., Кривенцова Г. А.** Состояние воды в органических и неорганических соединениях.— М.: Наука, 1973.— 174 с.
- Котова М. С.** Об изменении состава и минерализации поровых вод при выжимании их из глин // Зап. Ленингр. горн. ин-та.— 1965.— Т. 48, вып. 2.— С. 88—91.
- Котова М. С., Шемякин В. Н.** Определение коллоидной и ионной формы кремнекислоты в поровых водах глинистых пород // Изв. вузов.— Геология и разведка.— 1968.— № 5.— С. 160—161.
- Краускопф К. Б.** Геохимия кремнезема в среде осадконакопления // Геохимия литогенеза.— М.: ИЛ, 1963.— С. 210—231.

- Крешков А. П., Михайленко Ю. Я., Кириченко Э. А. Анализ высокомолекулярных кремнийорганических соединений методом ИКС // ЖАХ.— 1958.— Т. 13, вып. I.— С. 127—133.
- Крешков А. П., Михайленко Ю. Я., Якимова Г. Ф. Исследование ИК-спектров поглощения кремнийорганических соединений // ЖФХ.— 1954.— Т. 28, вып. 3.— С. 537—551.
- Кузнецов А. И., Рябенко Е. А., Шалунов Б. З. и др. Природа связей следов примесей в твердой фазе в течение очистки тетраэтоксисилана, используя раствор аммония // Тр. ВНИИхимреактивов и особо чистых хим. веществ.— 1975.— № 37.— С. 154—162.
- Лазарев А. Н., Воронков М. Г. Колебания цепей кремнекислотных тетраэдров в спектрах полиалкоксисилоксанов // Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Материалы техн. совещания.— Л., 1958.— Вып. 3.— С. 52—58.
- Лазько Е. М. Хрусталеносные кварцевые жилы и их генезис.— Львов: Изд-во Львов. гос. ун-та, 1957.— 205 с.
- Лыков А. Я. Явления переноса в капиллярно-пористых телах.— М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит-ры, 1954.— 269 с.
- Мак-Невин А. Драгоценные опалы Нового Южного Уэльса // Полезные ископаемые Австралии и Папуа Новой Гвинеи.— М.: Мир, 1980.— Т. 2.— С. 650—653.
- Малеев М. Н. Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов.— М.: Наука, 1971.— 199 с.
- Матвеева Л. А. Механизм разрушения алюмосиликатных и силикатных минералов // Кора выветривания.— М.: Изд-во АН СССР, 1974.— Вып. 14.— С. 227—239.
- Милло Ж. Геология глин.— Л.: Недра, 1968.— 359 с.
- Михайлов Г. М., Луидин А. Г., Габуда С. П. Состояние воды в опале // Труды Сиб. технолог. ин-та.— Красноярск, 1963.— № XXXVI.— С. 29—32.
- Мицок Б. М., Багмут Н. Н., Матяш И. В., Федотов Ю. В. О природе спектров ЭПР черных опалов Воьлини // Конституция и свойства минералов.— Киев: Наук. думка, 1974.— № 8.— С. 105—106.
- Мицок Б. М., Маланюк А. Н., Гомельская И. И. Структура и свойства гидротермальных силикагелей, полученных в установке высоких давлений // Адсорбция и адсорбенты.— Киев: Наук. думка, 1975.— Вып. 3.— С. 26—29.
- Мицок Б. М., Горогоцкая Л. И. Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма.— Киев: Наук. думка, 1980.— 234 с.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений // Практическое руководство.— М.: Мир, 1965.— 216 с.
- Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение.— Киев: Наук. думка, 1973.— 198 с.
- Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю., Кругликова Н. С., Стась О. П. Роль старения гидрогеля кремниевой кислоты в формировании пористой структуры силикагеля // Коллоид. журн.— 1964.— Т. 26, № 5.— С. 595—599.
- Овчинников А. М. Общая гидрогеология.— М.: Гос. науч.-

техн. изд-во лит-ры по геологии и охране недр, 1955.— 382 с.

- Озолин Л. А., Ковалев И. Р., Воронков М. Г. и др. Основные параметры линий КР алкоксисиланов ряда  $(\text{CH}_3)_n \times \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}$  // Изв. АН ЛатвССР, сер. хим.— 1968.— № 2.— С. 149—156.
- Окамото Г., Окура Т., Гото К. Свойства кремнезема в воде // Геохимия литогенеза.— М.: ИЛ, 1963.— С. 196—208.
- Оккерсе К. Пористый кремнезем // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов.— М.: Мир, 1973.— С. 233—284.
- Остриков М. С. Поверхностные силы жидкой фазы в дисперсных структурах // Тезисы докладов VII Всесоюз. конференции по коллоид. химии и физ.-хим. механике.— Киев: Наука и техника, 1977.— С. 79—80.
- Остриков М. С., Дибров Г. Д. О деформациях и разрушении силиката под влиянием капиллярных сил, развивающихся в процессах увлажнения и высыхания // Физико-химическая механика дисперсных структур.— М.: Наука, 1966.— С. 5—11.
- Остриков М. С., Ростовцева И. В., Дибров Г. Д. и др. Влияние сил капиллярной контракции на механические свойства и структуру высыхающих тел // Коллоид. журн.— 1960.— Т. 22, вып. 4.— С. 443—450.
- Педро Р. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород.— М.: Мир, 1971.— 252 с.
- Плюснина И. И. Инфракрасные спектры опалов // Докл. АН СССР.— 1979.— Т. 246, № 3.— С. 606—609.
- Розовский А. Л. Кинетика топохимических реакций.— М.: Химия, 1974.— 202 с.
- Рябенко Е. А., Бессарабов А. М. и др. Моделирование процесса гетерогенного каталитического гидролиза ТЭОС в щелочной среде // Тр. ВНИИхимреактивов и особо чистых хим. веществ.— 1977.— № 39.— С. 81—95.
- Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалумов Б. З. и др. О распределении примесей между фазами при глубокой очистке тетраэтоксисилана раствором аммиака // ЖПХ.— 1977.— № 7.— С. 1625—1627.
- Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалумов Б. З. и др. Получение золь поликремневых кислот гидролизом ТЭОС // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева.— 1979.— Вып. 107.— С. 38—41.
- Семенов Е. И., Казакова М. Е. Циркониевые опалы из щелочных пегматитов // Тр. ИМГРЭ АН СССР.— 1961.— Вып. 7.— С. 96—99.
- Сливко М. М., Павлишин В. И. О находке в пегматитах Волыни опалов, содержащих органическое вещество.— Львов, 1967.— Вып. 1.
- Смит Г. Драгоценные камни.— М.: Мир, 1980.— 566 с.
- Соболевский В. И. Замечательные минералы.— М.: Просвещение, 1972.— 230 с.
- Унифицированные методики. Материалы координационного центра.— Новосибирск, 1979.— Вып. 10.— 53 с.
- Ферсман А. Е. Рассказы о самоцветах.— Л.: Лениздат, 1954.— 227 с.

- Фролов Ю. Г. Теоретические основы синтеза гидрозолей кремнезема // Получение и применение гидрозолей кремнезема. Труды Моск. хим.-техн. ин-та им. Д. И. Менделеева.— М., 1979.— Вып. 107.— С. 3—20.
- Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Павлов А. И. и др. Получение и свойства высококонцентрированных золь поликремневой кислоты // Тезисы докладов VII Всесоюз. конференции по коллоид. химии и физ.-хим. механике.— Минск, 1977.— С. 136—142.
- Хайкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия.— М.: Физматгиз, 1963.— 223 с.
- Хирн М. Драгоценные опалы Южной Австралии // Полезные ископаемые Австралии и Папуа Новой Гвинеи.— М.: Мир, 1980.— Т. 2.— С. 653—656.
- Худсон Д. Статистика для физиков.— М.: Мир, 1970.— 292 с.
- Чекин С. С., Беляева И. С. Месторождения и генезис благородного опала // Драгоценные и цветные камни как полезные ископаемые.— М.: Наука, 1973.— С. 111—126.
- Шейнфайн Р. Ю., Стась О. П. Влияние длительности хранения ксерогеля кремнекислоты на его адсорбционные свойства // Журн. прикл. химии.— 1969.— Т. 42. № 10.— С. 2363.
- Шор Я. Б., Кузьмин Ф. И. Таблицы для анализа и контроля надежности.— М.: Советское радио, 1968.— 278 с.
- Эйтель В. Физическая химия силикатов.— М.: ИЛ, 1962.— 1052 с.
- Элуэлл Д. Искусственные драгоценные камни.— М.: Мир, 1981.— 175 с.
- Эпова Е. И., Казанцева Л. К., Калинин Д. В., Денискина Н. Д. Исследование физико-химических свойств промежуточных продуктов синтеза благородного опала // Исследование физических свойств и состава синтетических минералов и монокристаллов.— Новосибирск, 1981.— С. 47—58.
- Alfrey T., Bradford E. B., Vanderhoff J. W., Oster G. Optical properties of uniform particle-size latexes // Jour. Optic Soc. Amer.— 1954.— V. 44, N 8.— P. 603—609.
- Altschuler L. S., Dwornik E. J., Kramer H. Transformation of Montmorillonite to Kaolinite during weathering // Science.— 1963.— V. 141, N 3576.— P. 148—152.
- Akizuki M. Fracture surface of opal // Contr. Miner. and Petrol.— 1970.— N 2.— P. 57—61.
- Asker E. G., Winyall M. E. Method of preparing loosely aggregated 200—500 millimicron silica.— US Pat. N 4 049 781.— 1977.
- Ball R. A. Opal from Coolgardie, Western Australia // The Austr. Gemmol.— 1975.— V. 12, N 6.— P. 171—173.
- Baithis J. H. Silica Sols from finely divided Si.— US Patent 2 614 994—2 614 995.— 1952.
- Bauer M. Edelsteinkunde.— Leipzig, 1896.— 420 p.
- Baverez M., Bustick J. Effect methanol on silica gels. Chemical investigation // Bull. Soc. Chim. France.— 1965.— V. 12.— P. 3662—7.
- Bayliss P., Moles P. A. The mineralogical similarity of precious and common opal from Australia // Miner. Mag.— 1965.— V. 35, N 270.— P. 429—431.
- Bechtold M. F., Snyder O. E. Chemical process and composition.— US Patent 2 574 902.— 1951.

- Bossi A., Leofanti G., Moretti E., Giordanov N.** Morphological and structural effect of sodium hydroxide added to silica // *Journ. Mat. Sci.*—1973.—V. 8.—P. 1101—1109.
- Carman P. C.** Constitution of colloidal silica // *Trans. Faraday Soc.*—1940.—V. 36.—P. 964—973.
- Cole S. H., Monroe E. A.** Electron microscope studies of the structure of opal // *Journ. Appl. Phys.*—1967.—V. 38, N 4.—P. 1872.
- Connah T. H., Hubble J. D.** Laterites // *J. Geol. Soc. Australia.*—1960.—V. 7.—P. 113—121.
- Courtney-Pratt J. S., Locust N. J.** Process for rendering transparent media artificially opalescent and resulting product.—Patent U. S. 3, 778, 361; 1973, Int. Cl. B 01 j1/40, US CL 204—157.1R.
- Darragh P. J., Sanders J. V.** The origin of colour of opal // *Gems and Gemmol.*—1965.—V. 11, N 10.—P. 291—298.
- Darragh P. J., Gaskin A. J., Terrel B. C., Sanders J. V.** Origin of precious opal // *Nature.*—1966.—V. 209, N 5018.—P. 13—16.
- Darragh P. J., Gaskin A. J.** The nature and origin of opal // *Austr. Gemmol.*—1966.—V. 8, N 12.—P. 141—145.
- Darragh P. J., Sanders J. V.** Volcanic gem opals // *Austr. Gemmol.*—1969.—V. 10, N 8.—P. 5—8.
- Darragh P. J., Perdrix J. L.** Notes on synthesis precious opal // *Jour. Gemm.*—1975.—V. 14, N 5.—P. 215—233.
- Darragh P. J., Gaskin A. J., Sanders J. V.** Opals // *Sci. Amer.*—1976.—V. 234, N 4.—P. 84—95.
- Eppler W. F.** Nochmals: Synthetischer Opal // *Z. Dt. Gemmol. Ges.*—1975.—Bd 24, N 1.—S. 23—25.
- Falter M., Liebertz J.** Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von synthetischem Opal // *Z. Dt. Geol. Ges.*—1978.—Bd 27, N 3.—S. 131—141.
- Flörke O. W., Jones J. B., Segnit E. R.** Opal-CT crystals.—*N. Jahrbuch f. Miner. Monatsch.*—1975.—H. 8.—P. 369—377.
- Fripiat J. J., Uylterhoeven J. J.** Hydroxyl content in silica gel «Aerosil» // *Journ. Phys. Chem.*—1962.—V. 66.—P. 800.
- Gaskin A. J., Darragh P. J.** Opaline materials and method of preparation.—US Patent, 3 497, 367.—1970.
- Gilson P.** Precious stones of laboratory // *Jour. Gemmol.*—1979.—V. 16, N 7.—P. 494—498.
- Giuseppetti G., Veniale F.** Relazioni tra natura dell'acqua, morfologia e struttura degli opali. (Nota II) // *Rend. Soc. Ital. miner. e petrol.*—1969.—V. 25, N 2.—P. 407—437.
- Gourlay A. J.** Gemstones // *Austral. Miner. Ind. Annu. Rev.*—1976.
- Greer R. T.** Submicron structure of «amorphous» opal // *Nature.*—1969.—V. 224.—P. 1199—2000.
- Gübelin E.** Über eine neue Opal Imitation // *Z. Dt. Gemmol. Ges.*—1976.—V. 25, N 4.—P. 199—203.
- Gunawardene M., Mertens R.** Gilson created fire opal imitation with play of colours // *Jour. Gemmol.*—1984.—V. 19, N 1.—P. 43—53.
- Henin S.** Condition of the living body to different types of mine-

- ral clusts // Amer. Inst. Min. Metallurg. Eng. Tech. Puble.—1938.—N 92<sup>o</sup>.—P. 517—519.
- Hockey J. A., Pethica B. A. Surface hydration of silica // Trans. Faraday Soc.—1961.—V. 57.—P. 2247—2262.
- Horning S. C., Shey C. W. Silica sols stabilized with amines.—US Patent 2 601 291.—1952.
- Huang W. H., Vogler D. L. Dissolutions of opal in its water content // Natur. Phys. Sci.—1972.—V. 235.—P. 157—158.
- Iler R. K. Formation of precious opal // Nature.—1965.—V. 207. N 4996.—P. 472—473.
- Index to the X-ray Powder Data Fil. ASTM // Spec. Techn. Publ.—48-K.—Philadelphia, 1961.
- Jephcott C. M., Johnstone J. H. Solubility of silica and alumina // Arch. Ind. and Occupat. Med.—1950.—N 1.—P. 323—340.
- Jobbins E. A., Statham P. M., Scarratt K. Internal structures and identification of Gilson synthetic opals // Jour. Gemmol.—1976.—V. 15, N 2.—P. 66—75.
- Jones J. B., Segnit E. R., Nickson N. M. Differential thermal and X-ray analysis of opal // Nature.—1963.—V. 198, N 4886.—P. 1191.
- Jones J. B., Senders J. V., Segnit E. R. Structure of opal // Nature.—1964.—V. 204, N 4962.—P. 990.
- Jones J. B., Segnit E. R. The occurrence and formations of opal at Coober Pedy and Andamooka // Austr. Journ. Sci.—1966.—V. 29, N 5.—P. 129—133.
- Jones J. B., Biddle J., Segnit E. R. Opal genesis // Nature.—1966.—V. 210, N 5043.—P. 1353—1354.
- Jones J. B., Segnit E. R. Water in sphere-type opal // Miner. Magaz.—1969.—V. 37, N 287.—P. 357—361.
- Jones J. B., Segnit E. R. The nature of opal. I. Nomenclature and constituent phases // Journ. Soc. Austr.—1971.—V. 6.—P. 301—315.
- Kokta J. Physicochemical properties of opal and their relation to artificially prepared amorphous silicic acids // Rozpravy Ceske Akad.—1930.—v 40, № 21.—26 p.
- Krieger I. M., O'Neill F. M. Diffraction of light by arrays of colloidal spheres // Jour. Amer. Chem. Soc.—1968.—V. 90, N 12, June 5.—P. 3114—3120.
- Lakhanpal M. L., Sud R. K., Puri B. R. Influence of capillary on the boiling point of water // Journ. Phys. Chem.—1955.—V. 59.—P. 160—161.
- Liebertz J., Falter M. Synthese von Edelopal // Lapis.—1979, N 12.—P. 16—18.
- Manegold E. Steriometric identification of capillary systems // Colloid. Z.—1941.—V. 96.—P. 186—188.
- Mitchel K. Colours opal // F. G. A. Journ. Gemmol.—1966.—V. 10, N 1.—P. 46—48.
- Mitchel R. S., Tufts S. Wood opal a tridymite-like mineral // Amer. Miner.—1973.—V. 58, N 78.—P. 717—720.
- Monroe E. A., Sass D. B., Cole S. H. Stacking faults and polytypism in opal,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  // Acta Cryst.—1969.—V. 25, N 4.—P. 578—580.
- Naggy J., Ferenczi-Gesz S. Behavior of alkoxy silanes with alcohols // Periodica Polytechn.—1963.—N. 7(2).—P. 107—116.
- Nassau K. How to define Non-Single-Crystal Synthetics // Gems Gemmol.—1976.—V. 25, N 7.—P. 194—198.

- O'Leary B. A field guide to Australian Opals.—Rigby, 1984.—159 p.
- O'Leary B. L'Opal «mythe et fascination».—Paris, 1984.—141 p.
- Pense J. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Calcedon und Edelopal // Zeitsch. Deutsch. Ges. Edelsteinkunde.—1964.—N 50.—P. 25.
- Plank C., Drake L. Differences between  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$  gels, factors affecting the porous structure of this gels // Journ. Colloid. Sci.—1947.—V. 2.—P. 399—412.
- Robertson R. H. S. Cement, Lime and Gravel.—1963.
- Rule I. M. Stable  $\text{SiO}_2$  sols.—US Patent 577 485.—1951.—N 2.
- Ryznar T. W. Colloid Chemistry.—N. Y., 1946.—V. 6, chap. 1.—205 p.
- Sanders J. V. Colour precious opal // Nature.—1964.—V. 204, N 4964.—P. 1151—1153.
- Sanders J. V. Structure of precious opals // Electron Microscopy.—1966.—V. 1.—P. 37—40.
- Sanders J. V. Microstructure of silica in gem opals // 8-th Intern. Congress Electr. Microscopy, Canberra.—1974.—V. 1.—P. 512—513.
- Sanders J. V. Microstructure and crystallinity of gem opals // Amer. Miner.—1975.—V. 60, N 9-10.—P. 749—757.
- Schmetzer K. An investigation of the synthetic products of Gilson showing a play colours // Jour. Gemmol.—V. 19, N 1.—1984.—P. 27—41.
- Segnit E. R., Stevens T. J., Jones J. B. The role of water in opal // Journ. Geol. Soc. Austr.—1965.—V. 12, N 2.—P. 211—226.
- Segnit E. R., Anderson C. A., Jones J. B. A scanning microscope study of the morphology of opal // Search.—1970.—V. 1, N 6.—P. 349—351.
- Shimohira T., Tomuro N. Preparation of amorphous silica particles and their thermal behaviour // J. Japan Soc. Powder and Powder Mat.—1976.—V. 23, N 4.—P. 137—142.
- Shimohira T., Hiroshima T. The synthesis of opaline material // Journ. Mineral. Soc. Japan.—1980.—V. 14, N 2.—P. 96—108.
- Smith D., Thrower P. A. Opals — a study of beauty // Earth and Miner. Sci.—1978.—V. 47, N 6.—P. 46—48.
- Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid and Interface Sci.—1968.—V. 26.—P. 62—69.
- Tombs G. A. Notes on identification of Gilson synthetic opals // Aust. Gemm.—1975.—V. 12, N 6.—P. 179—180.
- Van Bemmelen J. M. Journ. anorg. allg. Chem.—1897.—V. 13.—223 p.
- Van Bemmelen J. M. Nähere Betrachtungen über die von G. Tschermak angenommenen Kieselsäuren // Z. für anorg. und allg. Chem.—1908.—V. 59.—P. 225—247.
- Van Bemmelen J. M. Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften der Hydrogels bei ihrer Entwässerung und Wiederwässerung // Z. für anorg. und allg. Chem.—1909.—V. 62.
- White D. E., Bronnock W. W., Murata K. J. Silica and hot-spring waters // Geochim. et Cosmochim. Acta.—1956.—V. 10.
- Zsigmondy R., Bachmann W., Stevenson K. Appl. for Detg. v. p. isotherms of silica acid gels // Z. Anorg. und allg. Chem.—1912.—V. 75.—P. 189.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
Глава I. Минералогия и генезис благородных опалов . . . . .	5
1. Минералогия благородных опалов . . . . .	—
1.1. Разновидности опалов. Благородный опал . . . . .	—
1.2. Физические и химические свойства опалов . . . . .	8
1.3. Благородные опалы как ювелирное сырье . . . . .	21
2. Генезис благородных опалов . . . . .	25
2.1. Месторождения кор выветривания . . . . .	—
2.2. Месторождения гидротермального генезиса . . . . .	32
Глава II. Физико-химические основы синтеза благородных опалов . . . . .	33
1. Некоторые аспекты химии кремнезема . . . . .	34
1.1. Растворимость кремнезема, коллоидообразование, свойства коллоидов . . . . .	—
1.2. Гели и осадки кремнезема (физико-химические условия получения и свойства) . . . . .	39
2. Получение монодисперсных частиц аморфного кремнезема . . . . .	45
2.1. Получение монодисперсных частиц из водных золь (метод А. Гаскина и П. Дарраха) . . . . .	46
2.2. Получение монодисперсных сферических частиц кремнезема из органозоль (метод В. Стебера и др.) . . . . .	47
2.3. Получение слабоагрегированных монодисперсных частиц кремнезема (метод Е. Аскера и М. Виньяла) . . . . .	49
2.4. Сравнение методов . . . . .	50
Глава III. Синтез благородных опалов . . . . .	52
1. Получение монодисперсных золь кремнезема и их исследование . . . . .	—
1.1. Исходные компоненты и их особенности . . . . .	—
1.2. Условия образования монодисперсных сферических частиц кремнезема . . . . .	63
1.3. Кинетика роста монодисперсных частиц кремнезема . . . . .	72
2. Получение призирующего материала . . . . .	79
2.1. Метод центрифугирования суспензии . . . . .	—
2.2. Метод спонтанного осаждения . . . . .	—
3. Упрочнение структуры призирующего материала . . . . .	84

3.1. Методы упрочнения призирующих осадков	84
3.2. Условия термообработки и механизм упрочнения структуры призирующего материала	85
3.3. Изменение физико-химических свойств призирующего материала при термообработке	90
3.4. Кинетика реакции превращения аморфный кремнезем $\rightarrow$ $\alpha$ -кристобалит в зависимости от температуры и давления . . . . .	94
4. Пропитка призирующего материала кремнеземом II генерации . . . . .	100
4.1. Способы и условия пропитки структуры призирующего материала . . . . .	—
4.2. Изменение физических свойств и структуры призирующего материала в процессе пропитки . . . . .	106
<b>Глава IV. Исследование призирующего материала и синтезированных благородных опалов . . . . .</b>	<b>109</b>
1. Макроскопическое и электронно-микроскопическое исследование . . . . .	—
1.1. Макроскопическая характеристика образцов призирующего материала . . . . .	—
1.2. Электронно-микроскопическое исследование	112
2. ИК-спектроскопическое исследование . . . . .	117
3. Термогравиметрическое исследование . . . . .	126
4. Физические свойства искусственного благородного опала . . . . .	138
5. Сравнение свойств полученного благородного опала с природным . . . . .	140
6. Характеристика искусственных благородных опалов и их имитаций . . . . .	142
<b>Глава V. Генезис благородного опала в свете экспериментальных данных . . . . .</b>	<b>145</b>
1. Условия образования благородных опалов . . . . .	—
1.1. Чистота золь кремнезема . . . . .	—
1.2. Кислотно-щелочная обстановка отложения благородных опалов . . . . .	151
1.3. Условия постепенного концентрирования кремнезема . . . . .	153
1.4. Температурные условия образования благородных опалов в природе . . . . .	155
2. Механизм образования благородных опалов	158
2.1. Механизм образования сферических частиц кремнезема . . . . .	—
2.2. Механизм осаждения частиц кремнезема	161
3. Процесс цементации структуры благородного опала . . . . .	164
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>168</b>
<b>Литература . . . . .</b>	<b>173</b>

*Нелли Дмитриевна Денискина  
Дмитрий Валентинович Калинин  
Лидия Константиновна Казанцева*

**БЛАГОРОДНЫЕ ОПАЛЫ**  
**природные и синтетические**

Утверждено к печати  
Институтом геологии и геофизики  
им. 60-летия Союза ССР СО АН СССР

Редактор издательства *З. Д. Роскина*  
Художественный редактор *М. Ф. Глазырина*  
Художник *С. Н. Машков*  
Технический редактор *Н. М. Бурлаченко*  
Корректоры *Т. В. Куркчиянц, Л. А. Шестаков*

---

ИБ № 34033

Сдано в набор 06.01.87. Подписано к печати 16.06.87. МН-02254.  
Формат 84×108<sup>1/32</sup>. Бумага типографская № 3. Обыкновенная гарнитура.  
Высокая печать. Усл. печ. л. 9,7+0,8 на мел. бум. Усл. кр.-отт. 10,7.  
Уч.-изд. л. 11. Тираж 1000 экз. Заказ № 610. Цена 2 руб.

---

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»,  
Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.  
4-я типография издательства «Наука».  
630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

2 руб.

173  
Ббт. 693