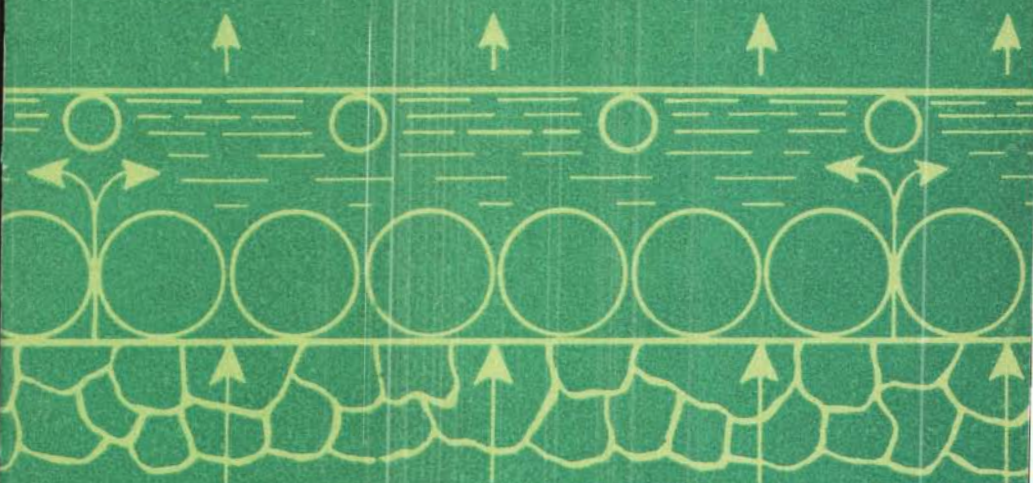


Н. Д. ДЕНИСКИНА  
Д. В. КАЛИНИН  
Л. К. КАЗАНЦЕВА

# БЛАГОРОДНЫЕ ОПАЛЫ, ИХ СИНТЕЗ И ГЕНЕЗИС В ПРИРОДЕ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ  
Выпуск 473

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

БЛАГОРОДНЫЕ  
ОПАЛЫ,  
ИХ СИНТЕЗ  
И ГЕНЕЗИС В ПРИРОДЕ

Ответственный редактор проф. А. А. Годовиков



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
Новосибирск · 1980

**Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы, их синтез и генезис в природе.**— Новосибирск: Наука, 1980. 64 с.

Обобщены результаты исследований по минералогии, генезису и синтезу благородного опала. Подробно рассмотрены генетические особенности месторождений и раскрывается механизм образования опала. Излагаются различные способы синтеза благородного опала на базе закономерностей коллоидной химии кремнезема.

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

**Нелли Дмитриевна Денискина,  
Дмитрий Валентинович Калинин,  
Лидия Константиновна Казанцева**

**БЛАГОРОДНЫЕ ОПАЛЫ.  
ИХ СИНТЕЗ И ГЕНЕЗИС В ПРИРОДЕ**

Ответственный редактор *Александр Александрович Годовиков*

Утверждено к печати  
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Редактор издательства В. П. Пермичева  
Художественный редактор М. Ф. Глазырина  
Художник Н. А. Пискун  
Технический редактор А. В. Сурганова  
Корректоры К. И. Сергеева, И. А. Литвинова

ИБ № 10695

Сдано в набор 27.09.79. Подписано к печати 13.08.80. МН05869. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Обыкновенная гарнитура. Офсетная печать. Усл. печ. л. 4.  
Уч. изд. л. 5. Тираж 1300 экз. Заказ № 691. Цена 75 коп.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.  
4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Благородный опал, обладающий яркой и разнообразной цветовой игрой, поражающей воображение, — один из наиболее дорогих драгоценных камней, известных человеку с глубокой древности. В настоящее время термин «опал» объединяет большую группу прозрачных, полупрозрачных и матовых разновидностей аморфного кремнезема, которые не имеют цветовой игры и в отличие от благородного опала обычно называются обыкновенными опалами. Однако по-гречески слово «опалус» означает драгоценный, в связи с этим было бы правильно называть опалами только разновидности ювелирного благородного опала.

Благородный опал — исключительно редкий камень, и по этой причине даже многие специалисты-минералоги не имеют достаточного представления об интенсивности и разнообразии цветовой игры минерала. 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 в СССР. Однако эти месторождения представляют в основном лишь минералогический интерес, не имея серьезной экономической ценности.

Благородный опал является чрезвычайно интересным минералогическим объектом. Австралийские минералоги и химики, располагая отличными природными образцами, одними из первых развернули широкие исследования его структуры, физических и химических свойств и механизмов образования. В итоге была создана принципиальная основа для синтеза минерала, нашедшая воплощение в успешных экспериментах австралийских ученых П. Дарраха, А. Гаскина и Дж. Сандерса. После многолетней напряженной исследовательской работы хороших результатов в синтезе благородного опала достигли также французский фабрикант П. Гильсон и американский исследователь Дж. Слокум. Но высокая стоимость камня на рынке ювелирных изделий, делающая его исключительно выгодным объектом производства, привела к тому, что многие ключевые

моменты методик синтеза были засекречены, не раскрыты в публикациях и тщательно оберегаются в настоящее время.

Знание внутреннего строения и свойств благородного опала, а также закономерностей коллоидной химии кремнезема и силикатов открывает для достаточно настойчивых исследователей принципиальную возможность синтеза камня и решения всех сложных задач.

Накопленные к настоящему времени материалы по минералогическому и физико-химическому изучению благородных и обыкновенных опалов, а также сведения применяются в анализе и обобщении. Результаты такого анализа могли бы внести решающий вклад в понимание условий образования минерала в природе и открыли бы пути для создания более прогрессивных методов синтеза. Настоящая монография основывается как на сжатом изложении экспериментальных работ по созданию новых способов синтеза благородного опала, выполненных авторами в лаборатории кинетики минералобразования ИГиГ СО АН СССР, так и на анализе всего доступного литературного материала.

Большая часть предлагаемой монографии представляет собой химическое исследование, основные выводы которого могут быть использованы при анализе геологического материала. Она может быть полезна как специалистам в области коллоидной химии кремнезема и силикатов, так и минерологам, геохимикам и другим исследователям, работающим над проблемами генезиса минералов.

## МИНЕРАЛОГИЯ ОПАЛОВ

## 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, физических свойствах.

По особенностям химического состава выделяют — *натропал* [Герасимовский, 1946], или натровый опал; *циркопал* [Семенов, 1961], содержащий  $ZrO_2$  до 21%; *марганцевый циркопал* — циркопал с содержанием  $MnO$  до 10%; *бобковит* — алюминиево-щелочной опал (рассматривается как твердый раствор алюмосиликата железа, кальция и калия в опале) [Казицын, 1955]; *алюмокальцит* с примесью  $CaO$  и  $Al_2O_3$ ; *сульфурицын* — белый пористый опал, содержащий свободную серную кислоту. Опалы, содержащие примеси других минералов или пород, имеют также свои названия: *фортерит* — оранжево-желтый опал, содержащий включения аурипигмента; *полуопал* — непрозрачный тусклый опал с примесями глинистых минералов и окислов железа; *менилит* (печенковый, желтоватый опал) — бурый и серый непрозрачный, в форме конкреций с примесями вмещающих пород; *яшмовый опал* (опаловая яшма, железистый опал) с содержанием  $Fe_2O_3$ . Загрязненными различными примесями других минералов оказались такие опалы, как *изопир*, *пирафралит*, *гиалоаллофан*, а также *пассиит*.

По характеру выделений, по строению агрегатов и происхождению выделяют следующие разновидности опалов [Костылева, 1965]:

*Гейзерит* — белый или сероватый, пористый, нередко плотный или слоистый, отлагаемый горячими источниками. *Фиорит* (стангилит, 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* (пектилит) — легкие белые или сероватые пористые конкреции. *Деревянистый опал*

(окаменелое дерево) — псевдоморфозы опала по древесине. *Лусатит* — волокнистая разновидность опалов [Mallard, 1890].

Порошковатые и мучнистые опалы описаны, как кремневая мука, виерцонит, гроссуверит, миловит. *Лярдит* — опал из глинистых пород. В сухом состоянии мучнистый, во влажном похож на свернувшийся белок куриного яйца. *Гранулин* — белый порошковатый налет опала на лавах. Сильно гигроскопичен.

По оптическим эффектам опалы можно разделить на две группы: благородные, обладающие яркой разнообразной игрой цвета, и обыкновенные, не имеющие этой игры.

Среди благородных опалов, которые и являются предметом настоящего исследования, выделяют белые и черные разновидности. Белые опалы — светлоокрашенные прозрачные или полупрозрачные, иногда даже почти непрозрачные молочно-белые с разнообразной игрой цветов. Черный опал включает темно-серые, синевато-серые и черные различия, на которых наблюдается интерференционная игра цветов.

По игре цвета в благородных опалах выделяют следующие разновидности: *арлекин* — опал с разнообразной пятнистой окраской, с преобладанием красного цвета; *кошачий глаз* — редчайшая разновидность с концентрическими зональными переливами ярко-зеленой окраски; *царский опал* — с внешней почти не окрашенной зоной и темно-красным или бронзовым ядром с зеленой каймой.

К благородным опалам относятся также *джиразоль* — голубоватый, голубовато-белый просвечивающий опал с красноватыми рефлексами при ярком свете, иногда с легкой опалесценцией и *огненный* или *пламенный опал* от гиацитново-красного до медово-желтого цвета с огненным отблеском, окраска обусловлена примесью коллоидной гидроокиси железа, но на ее фоне иногда наблюдается иризация при вращении образца.

Среди обыкновенных опалов по окраске выделяют: *молочный опал* — молочно-белый, желтоватый, голубоватый или чуть зеленоватый по цвету; *розовый опал* — разновидность розового цвета; *праз-опал* — зеленого цвета, окраска вызвана примесью Ni; *смолистый опал* — воскового, медового или охристого цвета, со смолистым блеском. *Кахолонг* — непрозрачный фарфоровидный или эмалевидный, красновато-белый, светло-желтоватый, липнет к языку. *Гиалит* — бесцветный и прозрачный, похожий на расплавленное стекло.

Встречается также *черный обыкновенный опал*. Окраска черных как обыкновенных, так и благородных опалов обусловлена рассеиванием тонкодисперсного органического вещества в поре опала [Гигашвили, Калюжный, 1969]. В обыкновенных черных опалах Вольни содержится до 3,9% органического вещества [Сливко, Павлишин, 1967]. Органическое вещество в них по составу соответствует нефти [Гигашвили, Калюжный,

1969]. Обыкновенный молочный или прозрачный опал, ассоциирующийся с благородным, многие авторы называют почвоопалом.

Другие разновидности обыкновенных опалов: *гидрофан* — белый, светло-голубой опал, который становится просвечивающим при пропитывании водой или расплавленным воском; *табашир* — молочно-белый опал, который образуется в стволе бамбука (по свойствам аналогичен гидрофану); *опал-агат* и *опал-оникс* — опалы, имеющие различно окрашенные слои; *моховой опал* — похожий на моховой агат, содержит включения окислов Mn, напоминающие мох.

Дж. Джонс и Е. Сегнит [Jones, Segnit, 1971] предложили классификацию опалов, основываясь на их структуре. Все плотные и стекловатые опалы они разделили на три группы: 1 — опал-К представляет из себя хорошо упорядоченный  $\alpha$ -кристобалит с незначительным КТ — разупорядоченный  $\alpha$ -кристобалит и  $\alpha$ -тридимит; 3 — опал-А — разупорядоченный, аморфный опал. Для мучнистых и порошковатых опалов авторы предлагают термин опаловый кремнезем. В природе наиболее распространена кристобалит-тридимитовая группа (КТ) опалов.

В кристобалитовую группу опалов (К) обычно попадают опалы, многие из которых встречаются в ассоциации с лавовыми потоками и потому, вероятно, подвергались воздействию тепла. К группе (КТ) опалов следует отнести такие разновидности, как кахолонг [Стойнова, 1971], волокнистый опал люсатит [Jones, Segnit, 1971], большинство деревянистых опалов [Mitchell, Tufts, 1973], обыкновенные черные опалы, праз-опалы и некоторые благородные опалы, так как все эти разновидности имеют кристобалит-тридимитовую структуру. В аморфную группу опалов (А) входят большинство благородных опалов, стекловатых гиалитов, кремнезем, ассоциирующий с глинами, основная масса диатомитов и гейзеритов [Jones, Segnit, 1971; Flörke e. a., 1973]. Сюда же следует отнести такие искусственные образования, как силикагель и кремневое стекло. Нередко одна и та же разновидность опала может попадать в различные структурные группы в зависимости от ее местонахождения, условий образования и других причин.

Смит и Сровер [Smith, Thrower, 1978], основываясь на диффузионных и электронно-микроскопических картинах опалов, выделили три их типа. I тип — опалы, состоящие из однородных по размеру сфер кремнезема с правильным расположением или из разнородных сферических частиц с беспорядочным распределением. Большая часть благородных опалов попадает в эту группу. Опалы II типа частично состоят из сферических частиц, пространства между которыми заполнены перистыми или волокнистыми агрегатами кремнезема. Эти опалы часто бывают прозрачными, но редко обладают игрой благородного



опала. Опалы III типа не обладают сферической структурой, а целиком состоят из волокнистого кремнезема. Эти опалы, как правило, не опалесцируют.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОПАЛОВ

Опалы обычно наблюдаются в виде натечных и почковидных образований, сталактитов, образуют желваки, конкреции, выделения неправильной формы, пленки, корки, оолиты, мучнистые, землястые и похожие на стекло массы, жилки, прожилки, встречаются волокнистые образования. Часто отмечаются псевдоморфозы опалов по дереву, раковинам, костям и другим органическим остаткам. Такие породы, как трепел, диатомит, спонголит, 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. Показатели преломления, зависящие от содержания воды и наличия примесей, лежат в пределах 1,440—1,460. Связь показателей преломления и удельных весов опалов с содержанием воды в них приведена на рис. 1 по данным Кокта [Kokta, 1930].

В шлифах опал прозрачен, бесцветен; реже 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 обесцвечивает камень. При постепенной потере влаги этого уда-

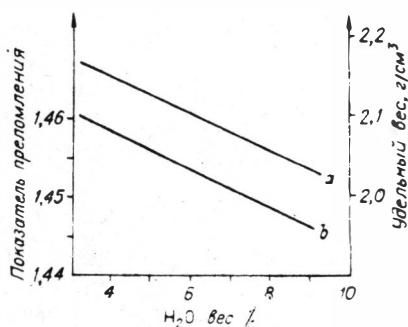


Рис. 1. Зависимость показателей преломления и удельных весов природных опалов от содержания в них воды [Kokta, 1930].

а — кривая максимальных значений удельных весов, б — кривая максимальных значений показателей преломления.

ется 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, благодаря которым они широко используются в промышленности. Способность многих опалов адсорбировать различные примеси, коллоиды, органические вещества, жидкости используется при очистке нефтепродуктов, для дегидратации, для очистки природных вод, суспензий,

соков, сиропов и т. д. Породы, сложенные опалом (трепел, диатомит, опока), провяляют, кроме того, и каталитические свойства при полимеризации ненасыщенных углеводородных нефтепродуктов [Гурвич, 1940].

По химическому составу опалы представляют собой водосодержащий кремнезем. Количество воды колеблется от 1 до 28%. Обычные значения от 3 до 13%, но в благородных опалах — от 6 до 10%. Существуют почти безводные опалы. Обычные элементы-примеси в опалах — Ca, Al, K, Na, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg; в опалах коры выветривания серпентинитов дополнительно содержатся примеси Cr, Ni, Co, Mn. В некоторых опалах установлены примеси Zn, Ti, не превышающие доли процента. Количество примесей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> колеблется от десятых долей до 7%. Суммарное содержание CaO и MgO варьирует в пределах 1%. Количество щелочей не превышает 1%. Опалы с повышенным содержанием примесей выделяются как разновидности (см. выше). В отдельных опалах наблюдается примесь органического вещества. Многие разновидности опалов, несмотря на минералогические, физические и структурные различия, имеют сходные химические составы.

Растворимость опалов в водных растворах выше растворимости других минералов кремнезема (кварца, халцедона, тридимита и т. п.) [Айлер, 1959; Кабанова, 1960], что связано с различием их структур. Поскольку многочисленные разновидности опалов имеют структуру от аморфной до кристобалитовой, то растворимость их также различна [Айлер, 1959; Краускопф, 1963].

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 истечении двух лет создает концентрацию SiO<sub>2</sub>  $22 \times 10^{-4}\%$  в пресной воде и  $34 \times 10^{-4}\%$  в морской, причем в обоих случаях концентрация продолжает повышаться [Краускопф, 1963]. Опыты, проведенные почти при точке кипения воды, показывают, что опал как в виде грубодробленного минерала томита растворяется, образуя раствор с концентрацией, равной по крайней мере 2/3 концентрации, полученной из геля кремнезема в тех же условиях. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что растворимость опала в воде сопоставима с растворимостью геля кремнезема [Айлер, 1959; Краускопф, 1963].

В. Хьюг и Д. Воглер [Huang, Vogler, 1972] нашли, что растворимость опалов в воде увеличивается с увеличением содержания воды в самих опалах (рис. 2). Разницу в растворимости опалов они объясняют различиями их внутренней поверхностной энергии, поскольку установлено [Михайлов и др., 1963], что повышенное количество воды связано с наличием мелких пор в опале (менее 12 Å), а при уменьшении содержания воды

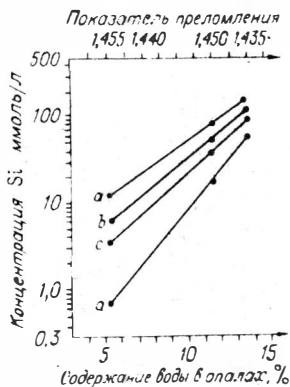


Рис. 2. Зависимость растворимости природных опалов в воде от количества содержащейся в них воды в течение 24 (а), 12 (b), 6 (с), 1 (d) дней [Huang, Vogler, 1972].

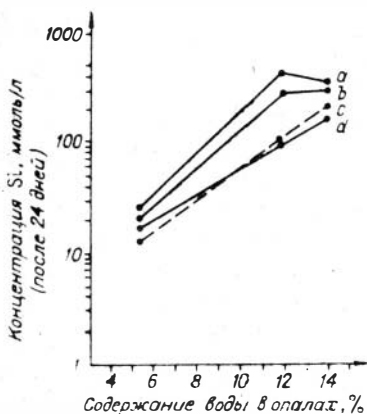


Рис. 3. Зависимость растворимости природных опалов в органических кислотах от количества содержащейся в них воды [Huang, Vogler, 1972].  
а — лимонная, b — салициловая, с — аспарагиновая и d — уксусная кислоты.

в нем может происходить укрупнение частиц с уменьшением внутренней поверхности (следовательно, с уменьшением поверхностной энергии).

Эти же авторы исследовали растворимость опалов в 0,01 М растворах слабокомплексующих органических кислот (уксусной и аспарагиновой) и в сильнокомплексующих (салициловой и лимонной). В первых растворимость опалов связана положительно и линейно с содержанием в них воды (рис. 3, а, b). В сильнокомплексующих это проявляется не столь четко, но имеется тенденция к той же зависимости (рис. 3, с, d).

Растворение опалов в воде, насыщенной такими газовыми компонентами, как углекислый газ и азот [Кабанова, 1960], идет довольно интенсивно, причем в воде, насыщенной углекислым газом, интенсивнее, чем в воде, насыщенной азотом.

Растворимость опалов, как и других минералов кремнезема, определяется прежде всего температурой и составом растворителя. С увеличением температуры и рН раствора растворимость их возрастает.

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, в конечном счете переходя в кварц.

## ВОДА В ОПАЛАХ

Как указывалось выше, вода составляет значительную часть во встречающихся в природе опалах. В благородных опалах количество воды варьирует от 6 до 10%. Наличие воды и формы ее нахождения определяются дифференциально-термическим (ДТА), термогравиметрическим (ТГ), инфракрасным (ИК), ядерно-магнитно-резонансным (ЯМР) и дилатометрическим методами.

**Метод ДТА.** Дифференциальный термический анализ всевозможных разновидностей опалов из разных месторождений позволил Джонсу, Сегниту и Никсону [Jones e. a., 1963] выделить в общих чертах три группы кривых ДТА: I группа — кривые без эндотермы или с незначительной эндотермой между 100 и 200°C; II группа — кривые с заметной длавной эндотермой, начинающейся в области 90°C с максимумом в области 125—140°C; III группа — кривые с резкой эндотермой, начинающейся при 90°C и максимумом при 140°C (рис. 4).

Кристаллитовые (К) и аморфные (А) опалы, куда входит большинство благородных опалов, показывают преимущественно I группу кривых ДТА. Кристаллит-тридимитовые опалы (КТ) отличаются большим разнообразием картин ДТА, давая все выше указанные группы. Эндотермический эффект на кривых ДТА, как доказано последними исследованиями [Jones, Segnit, 1971], связан с дегидратацией, а не с фазовыми превращениями низкотемпературного кристаллита в высокотемпературный [Guserre]

Зависимость между типом кривых ДТА, количеством воды и составом опала не наблюдалась [Jones e. a., 1963; Segnit e. a., 1965].

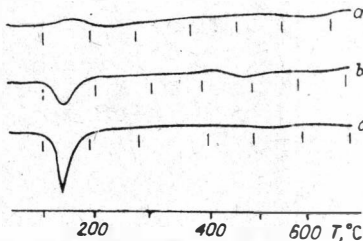


Рис. 4. ДТ-кривые разновидностей опалов [Jones e. a., 1963].  
а — молочный, б — коричневый обычный, с — коричневый.

с — прозрачный деревянистый опал (Южная Австралия);  
d — серый опал (Виктория); e — темно-коричневый опал (Виктория);  
f — коричневый опал (Виктория).

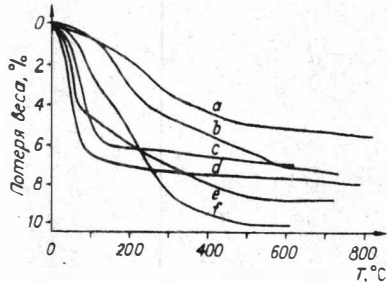


Рис. 5. Термогравиметрические кривые природных опалов [Segnit e. a., 1965].

а — молочный благородный опал (Южная Австралия); б — молочный опал по дереву (Южная Австралия, оз. Эри);  
в — молочный опал (Южная Австралия, оз. Эри);  
d — серый опал (Виктория); e — темно-коричневый опал (Виктория);  
f — коричневый опал (Виктория).

Термогравиметрические исследования опалов показывают, что опалы, которые дают выпуклую резкую эндотерму на кривых ДТА, резко теряют вес при низкой температуре и незначительное количество при дальнейшем нагреве (рис. 5, *e, f*). Опалы, проявляющие небольшую эндотерму на кривой ДТА или без нее, показывают постепенное уменьшение веса, наблюдаемое до 500°C и выше (рис. 5, *a, б*). Промежуточный тип показывает резкую потерю веса при низких температурах, но продолжает терять вес в значительном количестве до 400°C (рис. 5, *с, д*). Различные скорости потери воды из опалов наблюдаются также при дегидратации в комнатных условиях (рис. 6). Опалы, дающие четко выраженные эндотермы, довольно быстро теряют воду (рис. 6, *б*), а опалы со слабой эндотермой или без нее выделяют воду постепенно (рис. 6, кривые *a, с, d*) [Segnit *е. а.*, 1965]. 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 воде выходить сразу, как только давление пара в них поднимается.

Опалы без эндотермы имеют закрытую поровую структуру, поэтому вода должна выходить путем диффузии через кремнезем. Поскольку статический нагрев опала дает время для диффузии воды, то кривые потери веса в этом случае как для опалов с эндотермой, так и без нее однотипны (рис. 7, *a', б', с'*).

Размеры пор влияют на картину кривых ДТА, поскольку экспериментально и теоретически установлено, что точка кипения воды повышается с уменьшением радиуса микропор [Lakhanpal *е. а.*, 1955]. Следовательно, на кривых ДТА эндотермиче-

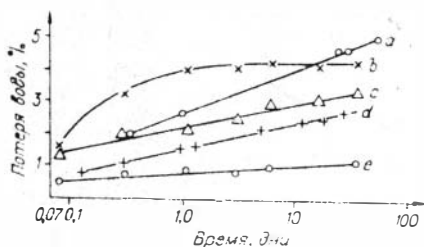


Рис. 6. Скорости потери воды из различных опалов при низкотемпературной дегидратации [Segnit *е. а.*, 1965]. *a, с, d, e* — опалы, не дающие эндотерму; *б* — опалы, дающие резкую эндотерму.

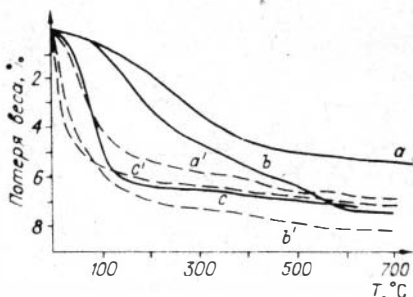
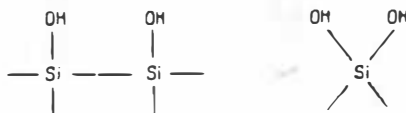


Рис. 7. Термогравиметрические кривые (сплошные линии — *a, б, с*) и кривые потери веса при статическом нагреве (штриховые линии — *a', б', с'*) природных опалов [Segnit *е. а.*, 1965].

*a* — благородный опал (Кубер Педи), *б* — прозрачный опал по дереву и *с* — молочный деревянистый опал (Южная Австралия, оз. Эри).

ские 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 резкую эндотерму. Колебания в размерах микропор будут приводить к расширению эндотерм на кривых ДТА. Прослеживается некоторая связь между количеством воды в опалах и величиной микропор [Segnit e. a., 1965].

Природа пор в кристаллических опалах не ясна. В случае благородного опала со структурой плотноупакованных однородных сфер максимальный размер пор равен 0,225 диаметра сфер. Если бы поры не были заполнены и сообщались между собой, то большая часть воды выходила бы быстро, однако этого не наблюдается из-за того, что поры заполняются добавочным кремнеземом (II генерация), уменьшая свои размеры и изолируясь друг от друга. В самых тонких порах и капиллярах физически адсорбированная вода удерживается до 150°C [Lakhanpal e. a., 1955]. Следовательно, вода, выделяющаяся при статическом нагреве после 150°C, — химически связанная, а до 150°C — физически адсорбированная. Количество первой в опалах обычно достигает 10—20%, а второй 80—90% всей воды, находящейся в опалах. Для опалов аморфного типа количество химически связанной воды достигает 20%. Это несколько больше, чем в опалах кристаллического типа, что связано с наличием в сферах кремнезема еще более мелких структур порядка 100—200 Å [Jones, Segnit, 1969]. Химически связанная вода представлена гидроксильными группами, в виде единичных (силанольных) или двойных групп [Iler, 1965]



Выделение этих групп происходит между 200 и 600°C, причем раньше начинают выделяться вдвойные гидроксилы. Силанольные группы освобождаются постепенно по мере повышения температуры. Некоторое количество силанольных групп сохраняется даже при нагревании до 1000°C. Слои адсорбированной воды могут быть построены на силанольной поверхности путем связывания водорода на поверхности гидроксильных групп. Эти слои затем переходят в капиллярную адсорбированную воду [Segnit e. a., 1965].

**Методы ИКС и ЯМР.** Характер инфракрасных спектров опалов зависит от связи Si—O, упорядоченности структуры опалов и роли воды. Связь Si—O проявляется в длинноволновой области спектра (250—650 см<sup>-1</sup>), адсорбционные поглоще-

ния в области  $900\text{ см}^{-1}$  соответствуют связи Si—OH, которая у нагретых опалов может отсутствовать, в области  $1440\text{ см}^{-1}$  связи Si—OH внутри тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , в области  $3450\text{ см}^{-1}$  связи H—OH, т. е. физически адсорбированной воды [Giuseppetti, Veniale, 1967].

Между структурными разновидностями опалов существуют небольшие различия в областях малых длин ИК-спектров и заметные различия в длинноволновой области спектра ( $250$  до  $650\text{ см}^{-1}$ ), которые связаны со структурой опалов (рис. 8). По данным Рэя [Rey, 1966], при увеличении беспорядка в структуре кристобалита интенсивность адсорбционных пиков в длинноволновой области падает и исчезает совершенно в кремневом стекле.

В кристобалитовых опалах (К) инфракрасный спектр свидетельствует об отсутствии совершенной упаковки кремнекислородных тетраэдров в кристобалитовой структуре, поскольку адсорбционный максимум в области  $620\text{—}380\text{ см}^{-1}$  более слабый, чем в хорошо упорядоченном синтетическом кристобалите (рис. 8). В кристобалит-тридимитовых опалах (КТ) сорбционная картина очень похожа на тридимитовую с наличием беспорядочной кристобалитовой структуры [Jones, Segnit, 1971]. Данные ИК-спектров аморфных опалов, согласно выше указанным авторам, почти такие же, что и у тридимита (рис. 8). Бла-

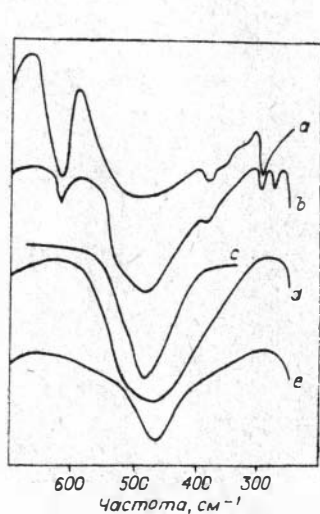


Рис. 8. Инфракрасные спектры разновидностей кремнезема в длинноволновой области [Jones, Segnit, 1971].

a —  $\alpha$ -кристобалит; b — опал К; c —  $\alpha$ -тридимит; d — опал КТ; e — опал А.

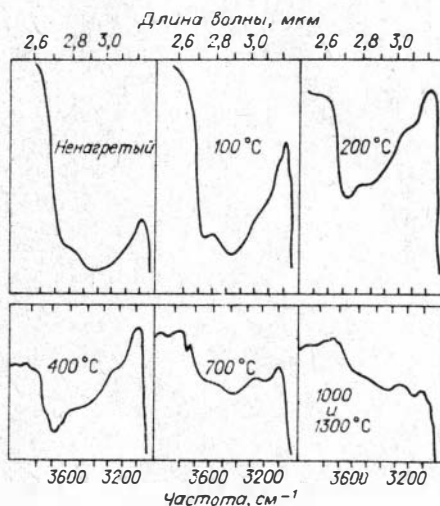


Рис. 9. Инфракрасный спектр благородного опала в области высоких частот после нагрева при различных температурах в течение 24 ч [Segnit e. a., 1965].

городные опалы [Giuseppetti, Veniale, 1967] имеют ИК-спектр аморфной кремнекислоты и кварцевого стекла, но с максимумом поглощения в области  $1100 \text{ см}^{-1}$  вместо  $950 \text{ см}^{-1}$ , характерного для аморфного кремнезема.

У аморфных опалов наблюдается широкая плавная адсорбционная область в интервале  $3100\text{—}3850 \text{ см}^{-1}$  ( $2,6\text{—}32, \text{ мкм}$ ), связанная с наличием физически адсорбированной воды и поверхностных гидроксидов. С потерей воды при нагреве происходит постоянное смещение соответствующих групп ИК-спектров к более высоким частотам. Нагретые аморфные опалы, согласно данным Джонса и Сегнита [Segnit *et al.*, 1965; Jones, Segnit, 1971], дают большой адсорбционный пик в области  $3700 \text{ см}^{-1}$  и более слабый в области  $3550 \text{ см}^{-1}$ , указывая на присутствие единичных и сдвоенных гидроксильных групп (рис. 9). При  $1000^\circ\text{C}$  еще проявляется довольно резкий адсорбционный пик в области  $3740 \text{ см}^{-1}$  ( $2,67 \text{ мкм}$ ), связанный с наличием силанольных групп.

Результаты ЯМР-метода, согласно тем же авторам, подтверждают данные термо- и ИК-анализов в том, что большая

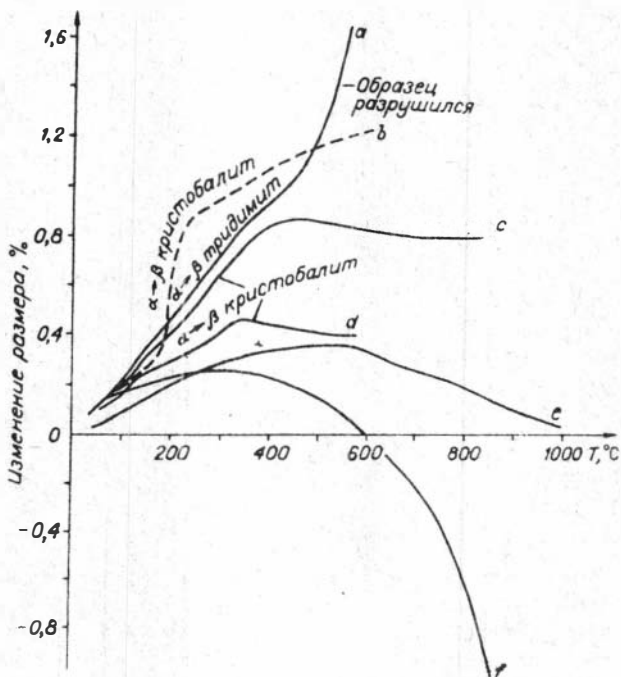


Рис. 10. Дилатометрические кривые природных опалов кристобалитового (b) и кристобалит-тримитового типа (a, c, d, e) [Jones, Segnit, 1969].



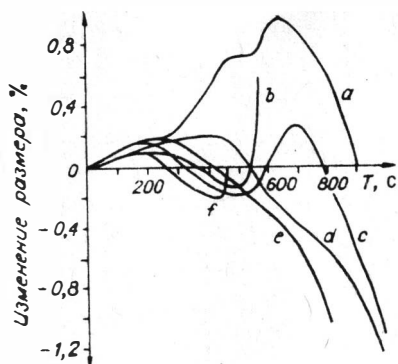


Рис. 11. Дилатометрические кривые природных опалов «аморфного типа» [Jones, Segnit, 1969].

*a* — прозрачный почвоопал (Андамуна, Южная Австралия); *b*, *c*, *f* — серые почвоопалы (Кубер Педи, Южная Австралия); *d* — прозрачный почвоопал (Монтаби, Южная Австралия); *e* — деревянистый опал (Вайт Клифф, Новый Южный Уэльс).

часть воды во всех разновидностях опалов физически адсорбирована.

**Дилатометрический метод.** Кристобалитовые опалы, по данным Джонса, Сегнита [Jones, Segnit, 1969, 1971], показывают на дилатометрических кривых очень резкое расширение при 200°C благодаря переходу кристобалита из низко- в высокотемпературную форму (рис. 10).

Кристобалит-тридимитовые разности с упорядоченной структурой слабо расширяются около 120 и 200—250°C, соответствуя  $\beta$ -переходу тридимита и кристобалита.

Менее упорядоченные разности постепенно расширяются (до 1%) до температуры 400—500°C, а выше этой температуры материал имеет нулевое расширение. Затем около 900°C происходит сокращение до первоначальных размеров или менее (см. рис. 10). Этот эффект связан с потерей воды и гидроксидов [Jones, Segnit, 1969, 1971].

Аморфные опалы показывают разнообразное поведение при дилатометрических замерах (рис. 11), но обычно следующая картина: до температур 200—250°C наблюдается расширение образцов, поведение от указанной температуры до 400—500°C различно, но около 450—650°C снова наблюдается некоторое расширение. При более высоких температурах идет сильная усадка. Расширение образцов аморфного типа опала при 200°C может коррелироваться с началом потери сдвоенных 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 одного слоя гидроксила составляет 0,3% на сферах 2000 Å, а на сферах диаметром в 200 Å 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 из кривых, это не окончательное значение усадки [Jones, Segnit, 1969, 1971].

Рентгенографические исследования опалов [Забелин, 1962; Sanders, 1964] показали, что все опалы можно разделить грубо на две группы: кристаллические и аморфные. Опалы обычно представляют смесь аморфного и кристаллического кремнезема, степень кристалличности которого варьирует между образцами из разных мест. Кристаллические фазы определяются как различные формы кристобалита и тридимита. Это позволило Дж. Джонсу и Е. Сегниту [Jones Segnit, 1971] все разновидности природного водного кремнезема подразделять по структуре на три группы, которые описаны выше.

Благородные опалы в большинстве своем рентгеноаморфны [Jones e. a., 1964; Bayliss, Moles, 1965; Greer, 1969] и редко проявляют структуру кристобалита и тридимита [Sanders, 1964]. При этом рентгеноаморфность, как правило, присуща благородным опалам осадочного происхождения, а опалы из вулканических пород характеризуются структурой кристобалита и тридимита [Darragh, Sanders, 1969].

Несмотря на сходство рентгеновской структуры, химического состава, термогравиметрических и дифференциальных термических кривых опалов благородного и обычного типов [Bayliss, Moles, 1965], благородный опал обладает яркой цветовой игрой в то время, как у обычного она отсутствует.

В 1964 г. Дж. Пенсом было впервые сообщено 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 было посвящено множество работ как зарубежных [Sanders, 1964, 1966, 1974, 1975; Jones e. a., 1966; Monroe e. a., 1969; Greer, 1969; Darragh, 1966, 1969], так и отечественных ученых [Забелин, 1961; Дорфман и др., 1971; Балакирев, Бутузов и др., 1971; Балакирев, Цинобер, 1977]. С помощью электронной микроскопии установлено, что благородные опалы как осадочных, так и вулканических пород сложены однородными по размеру частицами кремнезема почти сферической формы с диаметром от 1500 до 4500 Å.

Сферы по своему внутреннему строению не однородны, сложены из мелких глобул [Darragh e. a., 1966, 1976; Jones e. a., 1969] и являются таким образом вторичными образованиями. В осадочных благородных опалах первичные глобулы имеют размеры около 500 Å в диаметре и укладываются они 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 100 Å и расположены они внутри вторичной сферы

беспорядочно [Darragh, Sanders, 1969]. Эти благородные опалы обладают некоторой кристалличностью и наряду со сферами содержат кристаллы тридимит-кristобалитовой структуры неправильного облика с размерами до 200 Å, которые расположены в массе однородных сферических частиц. При большой степени кристалличности некоторые кристаллы имеют форму игл до 200 Å в ширину и до 10 000 Å в длину [Sanders, 1975].

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

Сферы в опале уложены в основном по принципу плотнейшей кубической упаковки, но имеются слои и участки с гексагональной упаковкой. Так что опалы представляют как бы смесь этих упаковок [Sanders, 1964, 1966; Cole, Monroe, 1967; Darragh e. a., 1976]. Предполагается, что преимущественная укладка сфер в кубическую упаковку связана с наличием небольшого статического заряда на частицах кремнезема и именно это способствует более равномерному распределению заряда в пространстве [Балакирев, Бутузов и др., 1971]. Как установлено работами Сандерса [Sanders, 1964, 1966], кубическая упаковка гранецентрированная.

При смене одного порядка упаковки на другой возникают нарушения в структуре опала. Существующие дефекты в упаковке частиц кремнезема аналогичны дефектам в атомных и молекулярных упаковках кристаллов. Структура благородного опала содержит примеры дислокаций и точечных дефектов [Sanders, 1964]. Часто в структуре благородного опала наблюдается двойникование, которое подчиняется шпинелевому закону [Cole, Monroe, 1967].

При упаковке сфер между ними возникают пустоты, в идеале «тетрагональные» или «октаэдрические». В благородных опалах эти пустоты заполнены преимущественно аморфным кремнеземом II генерации, структура которого в электронном микроскопе не проявляется, а также воздухом и водяным паром или жидкой водой [Darragh e. a., 1976; Langer, Flörke, 1974]. Аморфный кремнезем в пустотах играет роль цемента и одновременно служит матрицей для сфер.

#### ДИФРАКЦИЯ СВЕТА В БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛАХ

Сферы кремнезема и пустоты между ними оптически прозрачны, но на границе сфер и пустот, которые заполнены кремнеземом II генерации, водой и воздухом, возникает разница в показателях преломления, обуславливающая неоднородности в теле опалов. Эти неоднородности действуют как светорассеивающие точки. Благодаря одинаковому размеру 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 (4000—8000 Å).

Дифракция света в благородных опалах, по данным Дж. Сандерса [Sanders, 1964] и П. Дарраха [Darragh e. a., 1976], аналогична дифракции рентгеновских лучей на атомах кристаллов, поэтому можно применить ее законы к дифракции света в опале. Условия появления дифрагированной волны  $\lambda$  для рентгеновской дифракции даются уравнением Брегга  $n\lambda = 2d\mu \cdot \sin \Theta$ , где  $n$  — порядок отражения;  $\mu$  — показатель преломления;  $d$  — расстояние между плоскостями пустоты  $\Theta$  — 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  $\lambda_{\max} = 2,9d$  [Darragh e. a., 1976]. 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 гранцентрированной кубической решеткой, найдется из уравнения  $\lambda_{\max} = \mu a_0 \sqrt{3}$  [Sanders, 1964]. 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 расстояние между пустотами и, следовательно, максимальную длину волны.

Согласно Сандерсу [Sanders, 1964], для плоской поверхности минимальная длина волны  $\lambda_{\min}$ , которая может дифрагировать, находится из уравнения

$$\lambda_{\min} = \lambda_{\max} \sqrt{1 - 1/\mu^2} = 0,72\lambda_{\max}.$$

Таким образом, для опала, который дает красный свет ( $\lambda_{\max} = 7000 \text{ Å}$ ), наименьшая видимая длина волны при плоской поверхности образца — это зеленый свет ( $\lambda_{\min} = 5000 \text{ Å}$ ). Более короткие длины волн будут появляться на искривленной поверхности при меньших углах  $\Theta$ .

Интенсивность дифрагированного света зависит от оптических свойств сфер кремнезема и матрицы. При разнице в их показателях преломления интенсивность дифрагированного света усиливается, а при ее отсутствии дифракции света не происходит, поскольку опал становится однородной средой для лучей света. Разница в величинах показателей преломления может находиться в пределах 0,1—0,01, но наилучший эффект достигается при разнице в 0,02 [Gaskin, Darragh, 1970]. «Рас-

сеивающий» 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 разницы в показателях преломления сфер и цементирующего 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. Чтобы усилить эффект дифрагированного света на белых опалах, их помещают на черный фон, а к светлому фону прибегают, если нужно ослабить игру цветов.

Таким образом, подведя итог, можно сделать выводы, что для дифракции света на опале необходимы:

- 1) наличие однородных по размеру сферических частиц кремнезема;
- 2) упаковка частиц в правильную структуру;
- 3) различие в показателях преломления сфер и пустот, заполненных цементирующим кремнеземом, водой и воздухом;
- 4) максимальная степень заполнения пустот между сферами кремнезема цементирующим кремнеземом.

Дифракция становится невозможной, когда частицы кремнезема неоднородны по размерам, уложены беспорядочно, что наблюдается в молочных почв-опалах, и когда цементирующий кремнезем полностью заполняет пустоты между сферами и при этом отсутствует разница в показателях преломления сфер и матрицы, как это характерно для прозрачного янтарного опала из Мексики [Segnit e. a., 1970].

Упорядоченная структура, а следовательно, и игра благородного опала сохраняется при его нагревании до  $1000^{\circ}\text{C}$ , хотя при этом очертания пустот изменяются от остроугольных, как они наблюдаются в электронном микроскопе, до округлых [Sanders, 1975].

## Г л а в а II

### СИНТЕЗ БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

Прежде чем перейти к синтезу благородных опалов, необходимо рассмотреть некоторые аспекты коллоидной химии кремнезема, что поможет разобраться не только в синтезе благородных опалов, но также в вопросах их генезиса в природе. Основное внимание в химии кремнезема будет уделено механизмам растворения, переосаждения и поведению коллоидного кремнезема.

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ КРЕМНЕЗЕМА

**Растворимость кремнезема в воде и других растворителях.** Кремнезем растворяется в воде в двух возможных формах — молекулярной (истинной) и коллоидной. В истинном растворе кремнезем, согласно традиционным представлениям, находится в виде монокремневой кислоты ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ). Однако недавно В. И. Богдановой [1970, 1971, 1972, 1976] теоретически обосновано и экспериментальным путем доказано, что даже в очень разбавленных растворах кремнезема наряду с мономерной существуют и различные полимеризованные его формы. Кремнезем растворяется в воде, образуя истинный раствор только до определенной концентрации. Молекулярно-диспергированный кремнезем не полимеризуется, пока его концентрация ниже, чем этот предел растворимости при данных условиях. При достижении насыщения и дальнейшем увеличении концентрации  $\text{SiO}_2$  основной характеристикой системы кремнезем — вода становится тенденция к образованию коллоидных растворов путем полимеризации кремнезема в коллоидные частицы, которые могут оставаться во взвешенном состоянии, оседать или желатинироваться. Однако в истинном растворе остается достаточное количество кремнекислоты той же концентрации, которую можно получить растворением геля кремнезема. Следовательно, кремнезем ведет себя как типичное слабо растворимое соединение, образуя насыщенный раствор как путем растворения твердого кремнезема в воде, так и осаждением избыточного его количества из пересыщенного раствора, т. е. между кремнеземом, находящимся в истинном растворе в виде монокремневой кислоты, и кремнеземом, находящимся в форме твердого геля или коллоидных частиц, устанавливается равновесная концентрация. Приближение недосыщенных и пересыщенных растворов к равновесной концентрации при температуре 22—27°C, по данным Краускопфа [Краускопф, 1963], приведено на рис. 12.

Кратко остановимся на факторах, влияющих на растворимость и скорость растворения кремнезема, поскольку

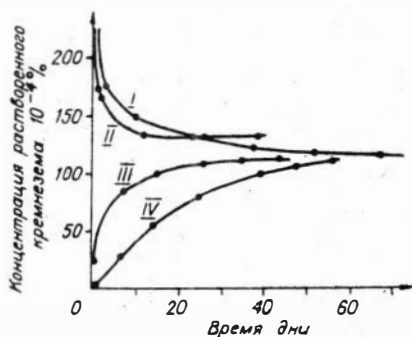


Рис. 12. Приближение к равновесной растворимости как недосыщенных (I, II), так и пересыщенных III, IV растворов кремнезема [Краускопф, 1963].

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

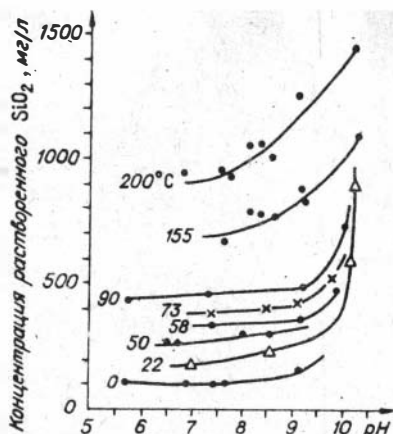


Рис. 13. Растворимость аморфного кремнезема в зависимости от температуры и pH раствора [Окамото и др., 1963].

лические. Здесь же следует отметить и влияние размеров частиц кремнезема на растворимость. Наблюдается тенденция к увеличению растворимости с уменьшением размеров частиц. Различные формы кремнезема дают не только разные значения предельной растворимости, но и разные скорости растворения. Различия в скорости растворения выражаются прежде всего изменением величины внешней поверхности по отношению к раствору.

Растворимость кремнезема в морской воде существенно не меняется, но возрастает скорость достижения равновесной концентрации. Любой катион, способный образовывать слаборастворимые силикаты, должен уменьшить растворимость аморфного кремнезема. Г. Окамото и др. (1963) доказано, например, что ион  $Al^{3+}$  сильно уменьшает растворимость кремнезема.

Прибавление взвешенного кальцита, гидроксиды железа, каолинита и монтмориллонита к растворам кремнезема, в которых равновесная концентрация уже достигнута, не оказывает существенного влияния на концентрацию. Окись алюминия, по данным Джефкотта и Джонстона [Jephcott, Johnston, 1950], уменьшает растворимость кремнезема от  $170 \cdot 10^{-4}\%$  (при  $37^\circ C$ ) до  $30 \cdot 10^{-4}\%$ , что объясняется многими авторами [Краускопф, 1963; Henin, 1953; White e. a., 1956] реакцией  $Al^{3+}$  с кремневой кислотой с образованием глинистых минералов.

Следует упомянуть о влиянии организмов на концентрацию растворенного кремнезема. 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 [Jorgensen, 1953].

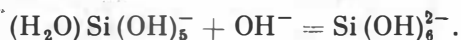
это будет необходимо в вопросах геохимии кремнезема и генезиса опала. К этим факторам относятся температура, давление, pH раствора кремнезема, примеси, размеры частиц, наличие твердых веществ и т. д. Изменение растворимости аморфного кремнезема с изменением температуры от 0 до  $200^\circ C$  и pH, по данным Г. Окамото и других [1963], представлено на рис. 13.

Существует значительная разница в растворимости между аморфными и кристаллическими формами кремнезема. Аморфные формы более растворимы, чем кристал-

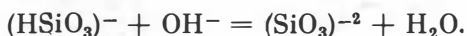
Растворение твердого кремнезема в воде влечет за собой гидратацию и деполимеризацию кремнезема:



При переходе кремнезема в раствор происходит химическое взаимодействие поверхности твердой фазы кремнезема с водой, благодаря чему поверхностные слои  $\text{SiO}_2$  гидратируются и каждый атом кремния с окружающими атомами кислорода отделяется от поверхности. Затем происходит дальнейшая реакция с водой и образуется монокремневая кислота, которая в щелочных условиях взаимодействует с гидроксильным ионом, образуя силикатные ионы. Это можно представить [Айлер, 1959] для координационного числа кремния, равного 6, следующим образом:



Для координационного числа, равного четырем —



В кислых условиях растворенный кремнезем не ионизирован и находится в растворе в виде нейтральных молекул.

**Осаждение кремнезема.** Осаждение кремнезема из растворов — один из самых обычных геологических процессов — может быть достигнуто выпариванием, охлаждением, нейтрализацией растворов, реакцией с катионами, адсорбцией, процессами жизнедеятельности организмов. В данном разделе рассматривается механизм осаждения и поведения кремнезема в высококонцентрированных растворах, так как такие растворы участвуют в возникновении опала.

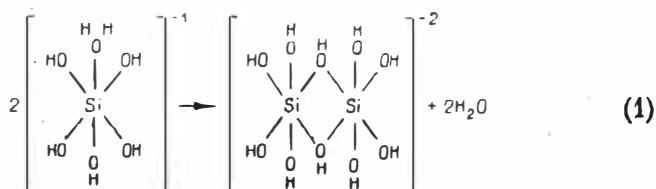
В растворах с большим содержанием кремнезема, чем при равновесной концентрации, избыточный кремнезем постепенно полимеризуется, образуя коллоидные частицы, а они, в свою очередь, могут коагулировать с образованием геля, выпасть в осадок или образовывать устойчивый золь:  $\text{Si}(\text{OH})_4$  полимеризация → коллоидные частицы (золь) агрегация → сетка частиц (гель) [Сатман, 1940].

В кислой среде происходит агрегация или флокуляция кремневой кислоты, приводящие в конечном счете к желатинизации.

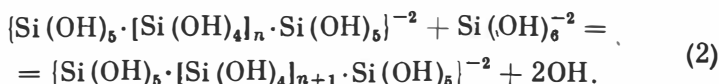
Механизм полимеризации кремнезема как в кислых, так и в щелочных или нейтральных средах принципиально не отличается. В щелочных условиях полимеризуются силикатные ионы,



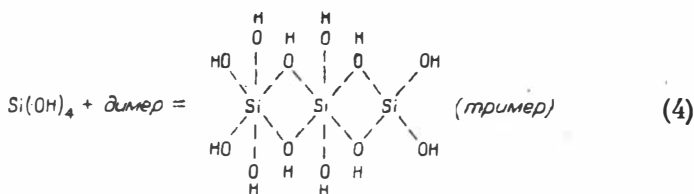
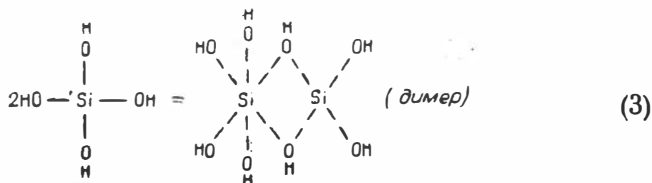
в кислых — нейтральные молекулы  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Координационное число иона кремния ( $\text{Si}^{+4}$ ) равняется 6 для анионов, имеющих небольшой ионный радиус, низкую поляризуемость и однозарядность [Treadwell, Wieland, 1930; Weyl, 1951]. По этой причине кремний имеет координационное число 6 по отношению к фтору. Группа OH имеет сходство с ионом F. Четырехвалентный ион кремния ( $\text{Si}^{+4}$ ) окружен четырьмя ионами кислорода ( $\text{O}^{-2}$ ) и не полностью координирован по отношению к гидроксильным ионам ( $\text{OH}^-$ ), что вызывает неустойчивость силикатного иона или молекулы  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и их способность полимеризоваться. Для силикатных ионов возможная схема полимеризации по Айлеру [1959] выглядит следующим образом:



Более высокая полимеризация идет по следующей схеме:

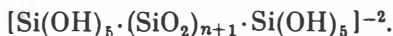


Следует отметить, что детали механизма полимеризации трактуются различными авторами по-разному. Для нейтральной молекулы  $\text{Si}(\text{OH})_4$  реакция полимеризации тем же автором представляется следующим образом:

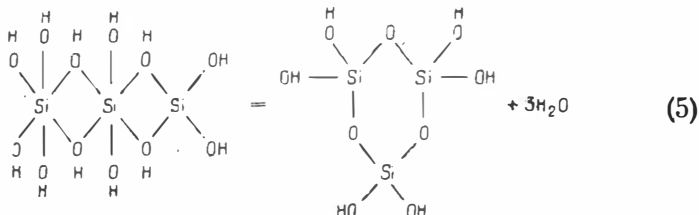


и т. д. Однако имеется много различных путей, по которым может идти полимеризация кремневой кислоты. Одновременно

с полимеризацией идет процесс дегидратации, и поэтому в полимере (2) нейтральные элементы конденсируются до образования зародышей  $\text{SiO}_2$  с координационным числом 4, а полимер можно записать в виде



Полимер (4) может быть дегидратирован с образованием циклической трикремневой кислоты:



Таким образом, превращение монокремневой кислоты до твердой фазы аморфного кремнезема в виде коллоидных частиц, геля или осадка, происходит через промежуточные формы поликремневых кислот. Поликремневые кислоты не были выделены в чистом виде из-за неустойчивости, но на основании их силоксановых структур и кремнеорганических производных можно предполагать большое разнообразие возможных кремневых кислот, включающих линейные или разветвленные цепочки тетраэдров  $\text{SiO}_2$ , циклические структуры или плотные сферические ячейки, ядром которых является  $\text{SiO}_2$ .

Реакцию полимеризации с дегидратацией обычно выражают в виде общего уравнения:



которое указывает на то, что полимеризация вызывает конденсацию силанольных групп ( $\text{SiOH}$ ) с образованием силоксановых ( $\text{Si—O—Si}$ ) связей.

**Образование коллоидного кремнезема и природа коллоидных частиц.** Чистый кремнезем отвечает составу  $\text{SiO}_2$ , а сложен из трехмерной сетки тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , поэтому некомпенсированные поверхностные ионы кремния в частицах будут стремиться занять тетраэдрическую координацию. При контакте с водой к этой ненасыщенной поверхности присоединяется вода, при этом кислород притягивается атомом кремния, а водород двумя атомами кислорода. Последний прочно удерживается, давая в результате группы  $\text{OH}$ . Связь  $\text{Si—O}$  сильнее, чем  $\text{O—H}$ , что придает поверхности кремнезема слабо-кислотный характер. Предполагается, что гидратация кремнезема происходит только на его поверхности [Carman, 1940].

Гидратация проявляется в образовании мономолекулярной пленки адсорбированной влаги. Заключение Кармана по гидратации кремнезема приводят к представлению Паули и Валько [Pauli, Valko, 1926], которые рассматривали коллоидные частицы кремневой кислоты как соединение частиц  $\text{SiO}_2$  с ионизированной кремневой кислотой.

Коллоидные растворы кремнезема могут переходить в гели. Гели кремнезема возникают как при чрезвычайно мелких молекулах поликремневой кислоты, так и при наличии агрегации частиц кремнезема коллоидных размеров. В связи с тем, что структуры гелей очень разнообразны, существует множество теорий образования геля. Согласно эмульсионной теории кремнезем следует рассматривать как чрезвычайно вязкую жидкую фазу; по целлюлярной теории вода представляется в виде капель в сплошной фазе кремнезема; по фибриллярной теории кремнезем существует в виде смешанной массы фибрилл с водой в порах. Последняя теория содержит исключаящие друг друга взгляды: 1) структура геля образуется при коагуляции коллоида; 2) кремневая кислота присутствует в виде тонких кристаллов; 3) фибриллы образуются большими молекулами поликремневой кислоты.

Исследование природы кремнезема в коллоидных частицах с помощью рентгена и методом дифракции электронов [Radczewski, Richter, 1941] показало, что  $\text{SiO}_2$  в частицах находится в аморфном состоянии.

Будучи аморфными частицы кремнезема обычно принимают сферическую форму. Эти сферические частицы могут иметь как плотную, так и пористую структуру. Пористые частицы кремнезема с губчатой структурой были обнаружены под электронным микроскопом в приготовленных путем гидролиза  $\text{SiCl}_4$  сферических частицах [Radczewski, Richter, 1941]. В природных благородных опалах наблюдалась большая неоднородность структуры сферических частиц [Jones, Segnit, 1969], чем в приготовленных искусственно. Пористая структура может быть результатом агрегации более мелких дискретных, единичных коллоидных частиц.

Условия устойчивости зольей кремнекислоты. Обычно различают три формы поликремневых кислот:

- 1) низкого молекулярного веса;
- 2) высокого молекулярного веса, состоящие из сетки полимерных частиц коллоидных размеров (близкие по состоянию к гелю);
- 3) с дискретными частицами аморфного  $\text{SiO}_2$ , имеющего коллоидные размеры.

Уделим основное внимание последней форме, поскольку большинство опалов, особенно благородных, сложено сферическими частицами  $\text{SiO}_2$  с размерами, близкими к коллоидным.

Аморфные дискретные частицы кремнекислоты в воде и других растворителях образуют золи. Золи неустойчивы и коагулируют двумя путями: золь может перейти в гель или, когда частицы становятся крупными (1500—3000 Å), они медленно осаждаются из раствора, образуя осадок или агрегированную массу. Может происходить осаждение и более мелких частиц, если имеет место их агрегация. Коагуляция золя и образование геля происходят потому, что приближающиеся частицы испытывают слабое притяжение. К факторам, влияющим на устойчивость золя, относятся величина рН, концентрация кремнезема, заряд частиц, их размеры, температура, наличие электролитов и органических веществ и т. д.

Установлено, что в кислых средах происходит довольно быстрая агрегация и флокуляция коллоидных частиц, вызывающие в конечном счете гелеобразование. Максимальная скорость гелеобразования по Айлеру (1959) находится в области рН от 5 до 8. В щелочных растворах кремневая кислота полимеризуется до образования коллоидных дискретных частиц. Эта разница в поведении кремнезема вызвана тем, что в щелочных условиях частицы кремнекислоты путем адсорбции ионов гидроксидов приобретают отрицательный заряд, который вызывает взаимное отталкивание частиц, уменьшает вероятность их столкновения и тем самым предотвращает агрегацию. Максимальная устойчивость зольей кремнекислоты лежит в пределах рН от 8 до 11. Выше этого предела частицы кремнезема переходят в истинный раствор [Айлер, 1959].

Влияние концентрации кремнезема сказывается в том, что с ее увеличением скорость гелеобразования увеличивается и тенденция к образованию агрегатов растет.

Размеры коллоидных частиц кремнезема также влияют на устойчивость зольей: 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.

Влияние температуры на устойчивость зольей кремнекислоты сказывается в той мере, в какой оно влияет на концентрацию кремнезема. С понижением температуры устойчивость зольей падает и они быстрее переходят в гель.

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 гелеобразование, так как они понижают заряд частиц.

Важность удаления электролитов из зольей кремнезема, стабилизированных щелочами, была показана Дж. Руле [Rull, 1951]. Оказалось, что для приготовления концентрированных (содержание  $\text{SiO}_2$  40—45%) зольей с однородными размерами

частиц диаметром около 20 мкм требуется очень мало щелочи при условии тщательной очистки от электролитов разбавленного начального золя. По этой причине растворы кремнезема, используемые в синтезе сферических опаловых частиц, должны быть очищены от электролитов.

Из органических растворителей одноатомные спирты ускоряют процесс гелеобразования при pH выше 7. Влияние спирта на коагуляцию щелочного золя, по-видимому, связано с понижением диэлектрической постоянной среды.

Для стабилизации зольей обычно используются щелочь или ионы аммония [Ruznar, 1946], а также ионы аминов с короткой цепью и другие азотсодержащие основания [Horning, Shay, 1952; Balthis, 1952]. Водные золи, стабилизированные, например, тетраметиламмониевым основанием, оказались настолько устойчивыми, что понижение температуры не приводило к образованию геля.

Из вышеизложенного обсуждения следует, что для получения устойчивых водных зольей кремнезема необходимо: 1) исключить наличие примесей; 2) создать щелочные условия (pH 9—11); 3) повысить температуру золя; 4) ввести стабилизирующие добавки.

**Органозоли.** При синтезе монодисперсных сферических частиц кремнезема для благородных опалов могут применяться органозоли кремнезема.

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

Алкозоли, например содержащие до 20%  $\text{SiO}_2$ , устойчивы в течение нескольких месяцев, 10%-ный алкозоль сохраняется годами. В большинстве органозольей кремнезем присутствует в виде частиц чрезвычайно мелких размеров или низкого молекулярного веса, которые могут агрегироваться. В некоторых органозолях удается достичь любую желательную величину частиц при использовании катализаторов, при этом полученные золи также довольно устойчивы. Методы получения таких органозольей будут описаны далее.

Методы получения устойчивых зольей кремнекислоты. Существует множество методов получения зольей кремнекислоты. Золь может быть получен путем *диализа* через полупроницаемые мембраны растворов нейтрализованного силиката натрия. Применяется *электродиализ* как метод удаления натрия из силиката натрия. Таким путем можно приготовить растворы, содержащие до 30%  $\text{SiO}_2$ , но они нестабильны. Дж. Балтис [Balthis, 1952] получил золи путем растворения элементарного кремния в водных растворах аммиака или амина. При нейтрализации силиката натрия кислотой могут быть получены кислые или основные золи в зависимости от количества применяемой

кислоты. Кислые золи при этом методе получения весьма неустойчивы. Основные золи также неустойчивы в этом случае, поскольку присутствуют растворенные соли Na. При их удалении и очень строгом и тщательном проведении процесса удается получить относительно однородные коллоидные сферы кремнезема диаметром от 100 до 1500 Å. Концентрация кремнезема в золе достигает от 0,4 до 4%, pH золя от 8 до 10,7.

Золи кремнезема могут быть получены также *пептизацией* свежего геля при нагревании под давлением [Neundlinger, 1931; Treadwell, König, 1933; White, 1945; Trail, 1951; Allen, 1952]. Таким способом могут быть получены золи, содержащие 20% SiO<sub>2</sub> с размером частиц от 500 до 1000 Å. Щелочные золи, полученные этим методом [Allen, 1952], содержали частицы от 3000 до 8000 Å в диаметре.

Для получения золь кремнекислоты используют также *ионный обмен*. С этой целью раствор силиката натрия с концентрацией до 3,5% пропускают через слой катионообменной смолы в водородной форме. Полученный раствор стабилизируется небольшим количеством щелочи. М. Бехтольд и О. Снайдер [Bechtold, Snyder, 1951] предложили способ увеличения частиц кремнезема и получения золя, устойчивого до концентрации 30% SiO<sub>2</sub>. Это достигалось тем, что часть прошедшего через ионообменную смолу раствора, стабилизированного щелочью в соотношении SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O от 60:1 до 130:1, нагревали до температуры свыше 60°C для образования более крупных частиц и зародышей, а остальную часть раствора медленно добавляли к золю с целью полимеризации добавляемого кремнезема на этих зародышах; при этом более мелкие частицы добавляемого кремнезема нарастали на более крупных частицах подогретого золя. Длительным процессом нагревания удается вырастить довольно однородные по размеру, плотные сферические частицы размером до 3000 Å. Этот метод используется для получения сфер кремнезема при синтезе опалов. В применении к синтезу опалов все стадии этого процесса будут описаны ниже более подробно.

При помощи ионного обмена Р. Айлером и Ф. Уолтером [Per, Wolter, 1953] были приготовлены концентрированные золи с любыми заданными размерами частиц кремнезема непосредственно из концентрированных растворов силиката натрия. Процесс проводился при температуре от 60 до 100°C. При 60°C и тщательном контроле pH, концентрации и скорости добавления ионообменной смолы и силиката натрия образуются частицы диаметром 40 Å; при 80°C — 70 Å; прибавляя к полученным золям силикат натрия и смолу при 95°C, можно получить размеры частиц до 1500 Å и достичь концентрации SiO<sub>2</sub> до 30%.

Другой процесс получения зольей предложен Ш. Трайлом [Traill, 1951], при котором 3%-ный раствор силиката натрия пропускался через слой ионообменной смолы. Золь стабилизировался щелочью и нагревался под давлением, после чего «ионный» кремнезем превращался в неионную форму. Затем добавлялся более концентрированный раствор силиката натрия, его пропускали через слой ионообменной смолы, снова подщелачивали и подвергали термообработке при температуре выше 100°C, при давлении от 4,2 до 14 кг/см<sup>2</sup> в течение 20 мин. При этом способе могут быть получены золи с содержанием кремнезема от 20 до 23%, размеры частиц в среднем составляют 400 Å.

Устойчивые органозоли кремнезема могут быть получены путем гидролиза тетраэфира кремневой кислоты в растворах спиртов (этиловый, метиловый, бутиловый) с добавлением NH<sub>4</sub>OH в качестве катализатора [Stöber e. a., 1968]. Поскольку этот метод используется при синтезе опала, он также будет описан ниже более детально.

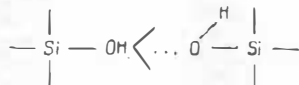
**Структура и физико-химические свойства силикагелей.** Чтобы подойти к правильному пониманию конечного процесса синтеза благородных опалов — созданию определенной структуры, получению необходимой прочности и прозрачности опалесцирующего материала, следует рассмотреть структуру силикагелей и некоторые их физико-химические свойства.

При превращении геля в силикагель сохраняется индивидуальность частиц геля и существенно не меняются их размеры, поэтому структура силикагеля образована из дискретных частиц размером от 30 до 300 Å. Некоторые силикагели сложены вторичными частицами до 6000 Å в диаметре, которые, в свою очередь, состоят из более мелких частиц вышеуказанных размеров.

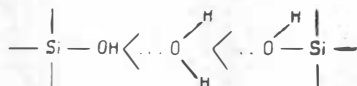
Из крайне малых частиц образуются сетчатые структуры, представляющие из себя прозрачные мягкие гелеобразные массы, которые сжимаются и высушиваются до стеклообразного прозрачного силикагеля. Из крупных частиц можно получить грубые структуры, которые при высушивании образуют довольно твердый меловидный материал. При синтезе опала обычно 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 соприкасаться с двенадцатью другими частицами, в открытой упаковке с тремя. Нас должны интересовать силикагели, структура которых 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 (см. гл. I)). Но обычно гели характеризуются лишь объемом и диаметром пор, а не плотностью упаковки. Соединение первичных частиц в силикагелях происходит [Carman, 1940] по силанольным группам, с образованием между частицами силоксановых связей [Plank, Drake, 1947]. 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 бесконечное разнообразие форм кремнезема.

Процесс перехода гелей и осадков в силикагели, 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 насыщенного пара (рис. 14, штриховая линия), затем точки изотермы располагаются на отрезке  $A_{\beta}$ . 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  $O_1$  (отрезок  $A_{\alpha, \beta}$ ), здесь большая доля воды в геле удаляется при почти постоянной упругости ее паров и объем геля практически уже не меняется. Участок изотермы  $A_{\alpha}$  обратим, причем количество воды, соответствующее точке  $O_{\beta}$ , может быть удалено только при повышении температуры. Согласно Дж. Ван Беммелену [Van Bemmelen, 1897, 1908, 1909], сокращение объема геля при обезвоживании при-



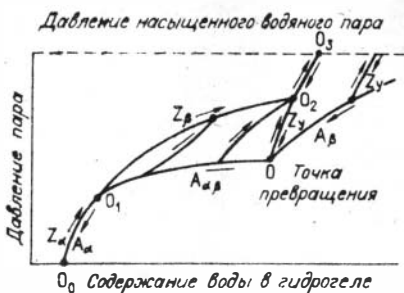


Рис. 14. Изотерма обезвоживания гидрогеля кремневой кислоты при 15°C [Van Bemmelen, 1897].

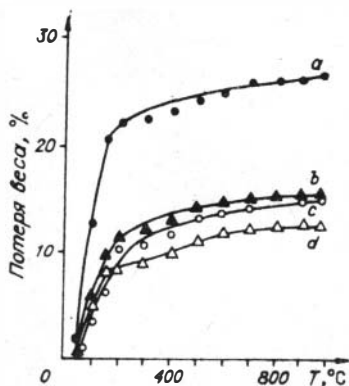


Рис. 15. Кривые потери веса силикагеля и сфер кремнезема при скорости нагрева 20°C/мин [Shimohira, Tomuro, 1976].  
*a* — силикагель, высушенный при комнатной температуре; *b* — сферы кремнезема, высушенные при комнатной температуре; *c* — силикагель, прокаленный на воздухе при 200°C в течение 7 ч; *d* — сферы кремнезема, прокаленные при 200°C в течение 7 ч на воздухе.

водит к образованию микропор и капилляров в момент максимального сжатия геля. Расположение точки поворота *O* изменяется с увеличением концентрации  $\text{SiO}_2$ , скорости обезвоживания и возраста геля, при этом она 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 1 молекулу  $\text{SiO}_2$  первоначально прозрачный гель становится сначала мутным, а затем белым как мел, при самом низком содержании воды около 0,5 на 1 молекулу  $\text{SiO}_2$  (2—13%  $\text{H}_2\text{O}$ ); по мере приближения к точке  $O_1$  гель становится похожим на естественный опал, приобретая исходную прозрачность 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 будет сжиматься и искажаться. 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 ( $P = \frac{2\sigma}{r} \cos \Theta$ ), и механическая прочность структуры геля — не уравновесят друг друга. В этот момент фиксируется конечная структура силикагеля [Веселовский, Селяев, 1935]. Поскольку степень усад-

ки зависит от поверхностного натяжения интермицелярной жидкости, то, меняя ее характер, можно добиться изменения, усадки геля. Так Р. Зигмонди с соавторами [Zsigmondy e. a., 1912] установили, что высушивание алко- или бензогеля сопровождается меньшей усадкой, чем гидрогеля. По данным Х. Холмса и его коллег [Holmes, Anderson, 1925; Holmes e. a., 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 его 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. 14), гель, обезвоженный по кривой  $A_{\alpha\beta}$  за точкой *O*, при погружении в воду дает трещины, а 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 [Шейнфайн, Стась, 1969].

Обработка силикагелей при повышенных температурах показывает, что наиболее термостойкими оказываются силикагели, сложенные из крупных частиц (меловидные). Их структура практически не претерпевает изменений до 900°C [Неймарк, Шейнфайн, 1973], следы спекания не наблюдались, по данным Босси и др. [Bossi e. a., 1973], до 1100°C. Силикагели, сложенные из мелких частиц, менее термостойки и около 800°C уже превращаются в стекло.

При синтезе опалов используются как силикагели, состоящие из очень крупных (до 5000 Å) частиц кремнезема, так и плотные стекловидные гели из очень мелких частиц для заполнения порового пространства. Японскими учеными [Shimohira, Tomiga, 1976] были проведены исследования термических свойств первых. Материал, состоящий из крупных сфер, по результатам ДТА не отличался от обычных силикагелей; разница наблюдалась только в потерях веса при нагревании (рис. 15). Нагрев этого силикагеля до 1000°C в течение 7 ч в атмосфере не приводил его к кристаллизации.

Кроме описанных выше свойств силикагелей, следует еще отметить их высокую поглотительную способность. Это свойство силикагелей используется для заполнения пор силикагеля, сложенного из крупных частиц (и имеющего, следовательно, крупные поры), силикагелями плотной структуры, состоящими из мелких частиц.

В заключение можно сделать следующие выводы:

- 1) свойства силикагелей определяются структурой;
- 2) структура силикагелей определяется размерами и плотностью упаковки составляющих гель частиц;
- 3) структура силикагелей зависит от условий их формирования (истории их получения);

4) схематически 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.

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ

Первые образцы синтетического опала [Schowalter, 1976] были изготовлены Дж. Слокумом в 1964 г. В дальнейшем Слокуму удалось добиться того, что полученный им опал превосходил по своим некоторым свойствам (твердости, плотности, прочности с сохранением яркой цветной игры) природные благородные опалы. Методы синтеза этих опалов нигде не запатентованы и в печати не опубликованы. Синтетические опалы Слокума («слокумстоун») представляют собой играющие блоки размером не более 1 мм, сцементированные прозрачной или полупрозрачной массой. Содержание воды в «слокумстоуне» сведено к минимуму, благодаря чему он обладает повышенной прочностью и твердостью.

В составе синтетических «слокумстоунов» находятся элементы Na, Si, Ca, Mg, Al, Ti; в черных дополнительно к ним содержится Mn. Эти данные, конечно, не раскрывают всех тонкостей и сложностей синтеза благородных опалов. Скупые сведения о том, что синтез состоит из многочисленных ступеней, что для получения 1 карата опала требуется 80 л воды, а для синтеза образца в 1720 карат затраты времени достигают 14 месяцев, не позволяют судить о технологии процесса и способах получения благородных опалов.

Синтезом благородных опалов занимается также фирма фабриканта Гильсона (США). Согласно Эплеру [Eppler, 1974], первый синтетический опал был получен Гильсоном в 1972 г. по методу, предложенному А. Гаскиным, П. Даррахом и Дж. Пердиксом [Gaskin, Darragh, 1970; Darragh, Perdrix, 1973]. Эти способы получения синтетических опалов запатентованы, но не раскрывают всех тонкостей и секретов синтеза, из-за чего про-

стое воспроизведение синтеза опалов без серьезных научных исследований невозможно.

Знание внутреннего строения опала открывает дорогу для его синтетического получения. Исходя из структуры опала, процесс синтеза можно разбить на следующие этапы;

1) получение однородных сфер кремнезема в необходимом интервале размеров (1500—4500 Å);

2) упаковка сфер в плотную пространственную структуру;

3) упрочнение структуры с образованием связи между сферами кремнезема;

4) заполнение пор между сферическими частицами кремнеземом II генерации для придания опалу прозрачности.

**Получение сферических частиц кремнезема.** Согласно А. Гаскину, и П. Дарраку [Gaskin, Darragh, 1970], получение сфер кремнезема производится концентрированием его раствора. Первый этап выращивания сфер кремнезема выглядит следующим образом: приготавливается золь кремнезема путем пропускания раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  через ионообменные колонки до pH 4,5 с содержанием  $\text{SiO}_2$  2,4% и ионов примесей не более 0,1 вес. %. В приготовленный золь для стабилизации вводится чистая  $\text{NaOH}$  до pH раствора, близкого к 9. Затем раствор нагревается до температуры 100°C и служит в качестве маточного (затравочного) раствора. Обычно в золе содержатся первичные частицы не менее 100 Å в диаметре. Агрегация этих частиц приводит к возникновению вторичных более крупных сфер. Путем нагревания маточного золя с добавлением, по мере испарения,  $\text{NaOH}$  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. После кипячения раствора золя кремнезема в течение 100 ч. со всеми мерами предосторожности от загрязнения системы анионами и двухвалентными катионами, в нем появляются частицы диаметром 2500—3500 Å.

Вторичные сферы, слипаясь друг с другом, могут образовывать неправильные массы, агрегаты. Однако необходимо, чтобы агрегаты из двух и более сфер встречались очень редко или лучше не встречались вовсе. Поэтому применяется центрифугирование золя через равные промежутки времени для удаления этих масс и агрегатов.

Поскольку в системе получают разные по размерам частицы, а для структуры опала требуются однородные, необходим еще один этап работы — отбор однородных частиц нужного диаметра. Это достигается различными способами. При одном способе суспензированный золь заливается в высокий цилиндр и оставляется на несколько недель, затем осевшие дифрагирующие слои отбираются пипеткой, разбавляются дистиллиро-

ванной водой и снова помещаются в цилиндр для отстаивания. Эта процедура должна повторяться несколько раз. Другой способ заключается в центрифугировании суспензий. Причем отцентрифугированный осадок снова распускается в дистиллированной воде и центрифугируется повторно при меньших оборотах центрифуги, чем в первый раз. Как в первом, так и во втором способе неоднократная повторяемость процессов приводит к получению частиц кремнезема более однородных размеров.

Получение однородных сфер кремнезема, необходимых для синтеза благородного опала, путем выпаривания раствора кремнезема, как описано выше, дело довольно длительное, трудоемкое, дорогостоящее. Существует иной метод получения однородных сфер кремнезема [Stöber e. a., 1968]. Он основан на возможности образования сферических частиц кремнезема при гидролизе тетраэтилового эфира кремневой кислоты (тетраэтоксилана) в органических растворителях, таких как этиловый, метиловый, пропановый и бутановый спирты. В качестве катализатора используется гидроокись аммония или аммиак. В начале смешивается какой-либо из указанных спиртов, насыщенный аммиаком, с водой или чистый спирт с аммиаком и водой в необходимых соотношениях, затем добавляется тетраэтиловый эфир кремневой кислоты. Сосуд с реакционной смесью помещается на встряхиватель или смесь перемешивается магнитной мешалкой. Реакция обычно начинается через 5—10 мин, а через 15—20 мин частицы кремнезема достигают своих окончательных размеров. Исследовано влияние различных концентраций воды, аммония 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. Различные концентрации тетраэфира кремнезема имели незначительные влияния на размеры частиц. На размеры частиц оказывает влияние концентрация воды в системе. Зависимость размера частиц от концентрации воды и аммиака при постоянной концентрации тетраэфира (0,28 моль/л) приведена на рис. 16. Этими же авторами установлено, что в ходе реакции образуются довольно однородные частицы кремнезема, обычно только 5% частиц от общего числа отклоняется от их среднего размера не более чем на 8%. Для достижения большей однородности необходимо обеспечить гомогенность суспензии и изотермические условия реакции.

Указанная реакция гидролиза тетраэтоксилана была дополнительно изучена японскими учеными Т. Шимохира и Н. Томура [Shimohira, Tomuro, 1976]. Они установили, что в каждом опыте всегда воспроизводится очень узкая область размеров частиц, но получить постоянный средний диаметр частиц довольно трудно. Большие по размерам сферы кремнезема были

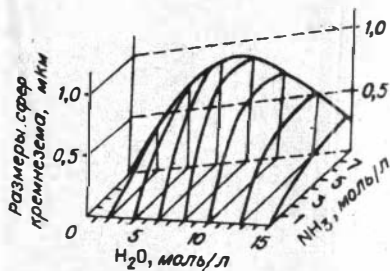


Рис. 16. Размеры сфер кремнезема, полученные реакцией тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (0,28 моль/л) с различной концентрацией воды и аммиака в этиловом спирте [Stöber e. a., 1968].

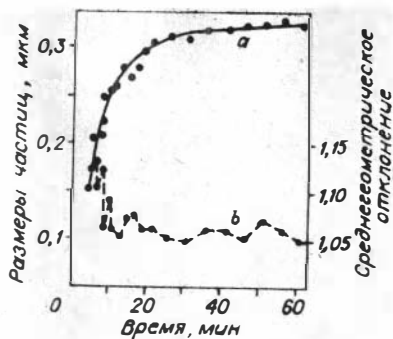


Рис. 17. Размеры сферических частиц кремнезема (a), полученных взаимодействием 0,11 моль/л тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  с 2,4 моль/л  $\text{NH}_3$  и 7,2 моль/л  $\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$ , и их среднегеометрическое отклонение (b) как функция времени [Schimohira, Tomuro, 1976].

выращены этими авторами при низкой температуре и высокой концентрации эфира кремнекислоты. Исследование ими кинетики гидролиза показало, что в течение почти 30 мин сферы достигают своих окончательных размеров и среднегеометрическое отклонение размеров частиц к этому времени становится минимальным (рис. 17). Электронно-микроскопическое исследование дало возможность установить, что сферические частицы кремнезема вторичны и образованы из первичных неправильных по морфологии частиц размерами несколько сот ангстрем в диаметре. По рентгеновским данным сферы кремнезема аморфны и кристаллизуются при нагревании до  $1000^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 7 ч.

Описанная возможность быстрого получения сравнительно однородных по размеру частиц кремнезема нужного диаметра была использована нами после некоторой доработки и видоизменения для синтеза благородного опала. Этот способ получения однородных сфер кремнезема эффективен, прост, дешев, требует минимальных затрат времени. Однако и в нем есть свои недостатки, связанные с высокими скоростями процесса, с трудностями управления им, а также непостоянством состава тетраэтоксисилана, обусловленного его гидролизом и полимеризацией. Гидролиз тетраэтоксисилана, вызванный влагой воздуха, схематически проходит следующим образом:



где R — алкильная группа ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ).

Продукты гидролиза далее полимеризуются по схеме [Ба-  
жант и др., 1960]



Эти реакции чрезвычайно чувствительны к перемешиванию и встряхиванию.

Далеко зашедший гидролиз и большая степень полимеризации продуктов гидролиза тетраэтоксисилана приводят к тому, что при его гидролизе в спиртах с  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  часто возникает не суспензия из монодисперсных сфер кремнезема, а появляются либо хлопьевидные образования, либо гель. Осуществлять контроль за степенью гидролиза и полимеризации тетраэтоксисилана довольно сложно. Эти трудности, связанные с гидролизом тетраэтоксисилана, удается преодолеть путем неоднократной перегонки, применяя вакуум или пропуская ток инертного газа. Такими путями удается добиться получения тетраэтоксисилана необходимого качества. При соответствующих мерах предосторожности (удаление влаги, хранение при определенной температуре, избегание встряхивания, взбалтывания, света) тетраэтоксисилан может использоваться длительное время.

**Упаковка сферических частиц кремнезема.** Полученные любым из описанных способов сферы кремнезема высаживаются из растворов либо путем длительного отстаивания, либо центрифугированием. В первом случае вода или раствор медленно испаряется, сферы постепенно осаждаются на дне сосуда, а в конце концов образуется довольно хрупкая пористая масса мелоподобного вида. В случае центрифугирования раствор отделяется, а высаженные сферы образуют уплотненный прозрачный играющий материал, который по мере высыхания при комнатной температуре слегка усаживается, давая трещиноватость, и приобретает мелоподобный вид. На поверхности этого материала наблюдаются радужные цвета. Высаженный и высушенный материал хрупок, порист и непрозрачен, но может снова напитываться жидкостями, приобретая прежнюю игру. При напитке водой он обычно с треском рассыпается на мелкие кусочки под действием капиллярных сил, превышающих прочность структуры [Остриков, Дибров, 1966].

Поскольку сферы кремнезема высаживаются из растворов с образованием играющей структуры, то дальнейшая задача сводится к тому, чтобы закрепить эту играющую структуру, придать ей прочность и прозрачность.

Слабое закрепление сфер кремнезема происходит еще при комнатной сушке. Вероятно, при сближении частиц друг с другом может осуществляться конденсация по силанольным группам (OH) и между частицами образуются силоксановые связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  [Carman, 1940]. В случае получения сфер кремнезема путем выпаривания раствора остатки растворенного

кремнезема будут служить в качестве связки, обволакивая сферы и заполняя поры. В случае получения сфер путем гидролиза тетраэтоксисилана раствор практически свободен от растворенного кремнезема и поэтому полученный материал очень хрупок.

**Упрочнение структуры из сфер кремнезема.** Более прочное закрепление и упрочнение структуры, полученной при отстаивании или высаживании сфер, достигается тепловой обработкой материала. Режим термообработки может быть самым разнообразным и зависит от величины механической прочности, которую желательно придать материалу, и от того, какой показатель преломления желательно получить. А. Гаскин и П. Даррах [Gaskin, Daragh, 1970] полученный материал высушивали при температуре 100°C в течение недели либо при любой температуре, не превышающей точку плавления кремнезема, за время, достаточное, чтобы вызвать спекание сфер без нарушения структуры.

Авторами был проведен поиск оптимальных температур и режимов термообработки, позволяющих сохранить первоначальную структуру при высокой механической прочности.

Термообработка образцов проводилась, начиная с температуры 600 и до 1100°C, через каждые 100°C. При каждой температуре осуществлялись три группы опытов. В первой группе образцы медленно нагревались в открытых тиглях в муфельной печи и выдерживались необходимое время при заданной температуре. Во второй группе нагрев до желаемой температуры производился быстро и затем материал выдерживался при этой температуре. В третьей группе термообработка осуществлялась в герметических контейнерах под давлением пара 3—5 атм с быстрым подъемом температуры. Твердость термообработанного материала измерялась на микротвердометре ПМТ-3. Образцы с максимальным временем выдержки исследовались с помощью рентгеновского и оптического анализа. Результаты экспериментов представлены в таблице.

Термообработка при 600 и 700°C в течение нескольких часов не приводит к спеканию сфер кремнезема, и прочность исследу-

**Твердость аморфного кремнезема после термообработки, кг/мм<sup>2</sup>**

Температура отжига, °С	Условия опыта	Время выдержки, ч				
		0,5	1	1,5	2	3
800	В контейнере	140	148	150	165	170
	В атмосфере	92	98	100	100	102
900	В контейнере	148	150	150	153	169
	В атмосфере	98	90	105	100	100
1000	В контейнере	163	160	169	165	180
	В атмосфере	100	104	100	103	110



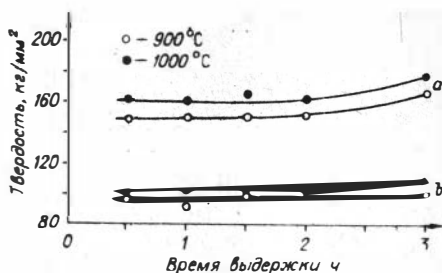


Рис. 18. Зависимость микротвердости опалесцирующего материала от времени прокаливания при заданных температурах в закрытых контейнерах (а) и в атмосфере воздуха (б).

При 1100°C кремнезем не спекается, что согласуется с данными А. Босси и других [Bossi e. a., 1973]. При 1200°C происходит спекание кремнезема вплоть до образования стекла. Таким образом, диапазон наиболее приемлемых температур находится между 800 и 1100°C в области твердофазного взаимодействия. На рис. 18 приведены кривые зависимости микротвердости термообработанных образцов от выдержки при исследуемой температуре по режиму быстрого нагрева.

Наличие в системе водяного пара оказывает существенное влияние на твердость материала (см. рис. 18). Это может свидетельствовать о том, что присутствие воды оказывает каталитическое действие на процесс твердофазного взаимодействия между сферами, приводя к упрочнению структуры. Режим разогрева до температуры экспозиции оказывает влияние на твердость термообработанных образцов. Плавный разогрев в открытых тиглях, приводящий к более полному удалению адсорбированной воды и дегидратации кремнезема при температурах до 800°C с выдержкой в течение 2—3 ч, исключает получение твердых образцов.

Таким образом, и при отжиге в открытых тиглях вода гидратированного кремнезема сферических частиц играет важную роль в протекании реакции их цементации. В результате термообработки происходит снижение длины волны дифрагированного света, что свидетельствует о сокращении параметров решетки структуры приблизительно на 50 Å. Рентгеновский анализ показал наличие  $\alpha$ -кристобалита в образцах, термообработанных при 1000 и 1100°C в закрытых контейнерах под давлением пара 3—5 атм.

Сущность процесса спекания сферических частиц аморфного кремнезема состоит в образовании прочных связей Si—O—Si между частицами в достаточно широкой зоне механического контакта как за счет сил капиллярной контракции [Остриков и др., 1960], так и за счет пневматологического переноса кремнезема в зону контакта [Neiuwenburg, Bluniendal, 1930]. Этот процесс должен предполагать определенную диффузивную под-

емых образцов не возрастает. В связи с этим их микротвердость не определялась. Не определялась микротвердость также образцов, нагреваемых по режиму медленного разогрева, так как они оставались хрупкими с низкой механической прочностью. При 1100°C кремнезем не спекается, что согласуется с данными А. Босси и других [Bossi e. a., 1973].

При 1200°C происходит спекание кремнезема вплоть до образования стекла. Таким образом, диапазон наиболее приемлемых температур находится между 800 и 1100°C в области твердофазного взаимодействия. На рис. 18 приведены кривые зависимости микротвердости термообработанных образцов от выдержки при исследуемой температуре по режиму быстрого нагрева.

Наличие в системе водяного пара оказывает существенное влияние на твердость материала (см. рис. 18). Это может свидетельствовать о том, что присутствие воды оказывает каталитическое действие на процесс твердофазного взаимодействия между сферами, приводя к упрочнению структуры. Режим разогрева до температуры экспозиции оказывает влияние на твердость термообработанных образцов. Плавный разогрев в открытых тиглях, приводящий к более полному удалению адсорбированной воды и дегидратации кремнезема при температурах до 800°C с выдержкой в течение 2—3 ч, исключает получение твердых образцов.

Таким образом, и при отжиге в открытых тиглях вода гидратированного кремнезема сферических частиц играет важную роль в протекании реакции их цементации. В результате термообработки происходит снижение длины волны дифрагированного света, что свидетельствует о сокращении параметров решетки структуры приблизительно на 50 Å. Рентгеновский анализ показал наличие  $\alpha$ -кристобалита в образцах, термообработанных при 1000 и 1100°C в закрытых контейнерах под давлением пара 3—5 атм.

Сущность процесса спекания сферических частиц аморфного кремнезема состоит в образовании прочных связей Si—O—Si между частицами в достаточно широкой зоне механического контакта как за счет сил капиллярной контракции [Остриков и др., 1960], так и за счет пневматологического переноса кремнезема в зону контакта [Neiuwenburg, Bluniendal, 1930]. Этот процесс должен предполагать определенную диффузивную под-

вижность кремнезема, зависящую от присутствия в системе воды. По данным В. Вейля [Weyl, 1952], термообработка в присутствии водяного пара приводит к сглаживанию поверхности сфер, путем растворения и уноса выступающих наростов и дефектов; в итоге происходит общее снижение площади поверхности пустот и уменьшение поверхностной энергии системы. Но было бы ошибкой рассматривать образование силиоксановых связей и частичную миграцию кремнезема по поверхности к зоне соприкосновения частиц в отрыве от превращений, претерпеваемых кремнеземом под воздействием высокой температуры, и увеличения прочности самих сфер. Рентгеноструктурные исследования природного опала часто обнаруживают присутствие  $\alpha$ -кристобалита. Его образование при старении гелей кремниевой кислоты вне поля устойчивости рассматривалось Сандерсом [Sanders, 1975] в связи с наличием примесей в кремнеземе. Однако в термообработанных в присутствии пара образцах синтетического аморфного кремнезема  $\alpha$ -кристобалит обнаруживается при 1000 и 1100°C, несмотря на высокую степень чистоты. Таким образом, вероятнее всего, здесь мы имеем дело с механизмом ступенчатых превращений и появлением метастабильного  $\alpha$ -кристобалита в поле устойчивости  $\alpha$ -тридимита. При более низких температурах термообработки материал рентгеноаморфен.

В превращениях аморфного кремнезема вода играет важную каталитическую роль, что наглядно демонстрируется кривыми микротвердости. Н. Райс [Ries, 1950] отмечал, что в присутствии воды кремнезем должен двигаться по поверхности пор между сферами к зоне контакта и заполнять собой более мелкие поры без какого-либо нарушения структурного каркаса образца и параметров его элементарной ячейки, однако усадка структуры на величину порядка 50 Å свидетельствует о протекающем параллельно изменении объема сфер, что также дополнительно свидетельствует о более глубоком превращении кремнезема при термообработке.

Таким образом, можно констатировать, что термообработка синтетического аморфного кремнезема с регулярной пространственной структурой в диапазоне 800—1100°C приводит к значительному увеличению прочности структуры. В этом же интервале температур увеличивается плотность силикагелей [Pattick e. a., 1927]. Наилучшие результаты достигаются в присутствии пара. Зависимость микротвердости от времени термообработки, характер влияния воды на процесс спекания и данные по превращениям кремнезема при 1000 и 1100°C в присутствии пара свидетельствует о том, что процесс увеличения прочности структуры и связь сфер друг с другом осуществляются не только под влиянием сил капиллярной контракции, но и в результате превращения аморфного кремнезема в  $\alpha$ -кристобалит.

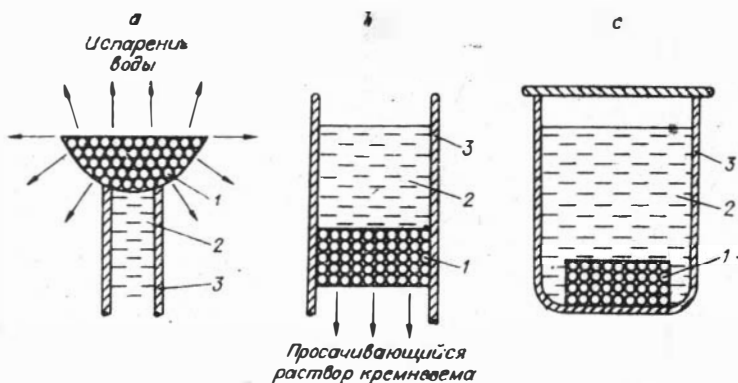


Рис. 19. Способы заполнения пор опалесцирующего материала кремнеземом.

*a* — при испарении разбавленного раствора кремнезема; *b* — при просачивании разбавленного раствора кремнезема, *c* — при гелеобразовании из высококонцентрированных золь кремнезема.  
 1 — образец меловидного материала, 2 — раствор или золь кремнезема, 3 — емкость.

**Пропитка структуры из сфер кремнезема кремнеземом второй генерации.** Следующий завершающий этап — заполнение до определенной степени порового пространства между сферами кремнезема аморфным кремнеземом, с образованием прочного стекловатого геля, показатель преломления которого отличен от показателя преломления сфер кремнезема.

Для заполнения пор нами разработаны и апробированы в лабораторном варианте несколько способов напитки.

Первый способ состоит в том, что раствор кремнекислоты 1—2%-ной концентрации, стабилизированной добавками NaOH, подается к образцу опалесцирующего материала, напитокывает его; при этом вода испаряется с поверхности образца, а кремнезем отлагается в порах (рис. 19, *a*).

Второй способ заключается в том, что горячий раствор кремнезема пропускается через образец опалесцирующего материала, и кремнезем осаждается в порах, постепенно заполняя их (рис. 19, *b*).

В этих двух способах есть существенные недостатки:

1) образцы требуют периодической сушки и неоднократной пропитки, а следовательно, процесс становится довольно длительным;

2) равномерно пропитать образец опалесцирующего материала на всю глубину невозможно, так как поры с поверхности довольно быстро заполняются и препятствуют дальнейшему прохождению растворов кремнекислоты во внутренние части образца, так что зона заполнения его невелика (1—2 мм).

Чтобы заполнить внутренние части образца, его необходимо расколоть и начинать пропитку одним из вышеуказанных спо-

собов. Эта операция должна проделываться неоднократно. Пропитанные осколки далее необходимо связать прочным прозрачным гелем кремнезема.

По третьему способу напиток термообработанный образец погружается в насыщенный раствор кремнекислоты и сохраняется в нем в течение полимеризации раствора, его гелеобразования и дальнейшего высыхания геля (см. рис. 19, с). Наилучшие результаты дает именно этот способ, особенно когда используется насыщенный раствор кремнекислоты (до 30%  $\text{SiO}_2$ ), полученный гидролизом тетраэтоксисилана водными растворами  $\text{NaOH}$  или  $\text{HCl}$ .

Обычно с первого раза не удается заполнить поры между сферами кремнезема до нужной степени, поэтому приходится прибегать к неоднократной пропитке. Причем желательно, чтобы концентрация  $\text{SiO}_2$  в растворах по мере увеличения числа пропиток постепенно понижалась.

После пропитки образца до нужной степени кремнеземом II генерации желательна дополнительная термообработка для того, чтобы уменьшить содержание воды, упрочнить его, а также добиться оптимальной разницы между показателями преломления сфер и кремнезема II генерации (по А. Гаскину и П. Дарраку она находится в интервале от 0,1—0,01, но наилучшая игра получается при разнице в 0,02).

Наблюдается следующее явление: чем более крупные сферы кремнезема используются для приготовления опала, тем труднее добиться прозрачности конечного материала, поэтому образцы с зеленой и желтовато-красной игрой несколько матовые. От этой матовости не удастся избавиться путем подбора оптимальной разницы в показателях преломления. Объяснение здесь вероятно следует искать в большей неоднородности крупных сфер, которые сложены из более мелких и соответственно имеют свою микропористость, которая не заполняется кремнеземом II генерации.

Конечный продукт в результате повторной термообработки приобретает достаточную твердость (5,0—5,5), прозрачность, яркую игру, сравнимую с некоторыми образцами природного опала.

## ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ

**Синтетические опалы Гильсона.** В последние годы французский предприниматель Гильсон синтезировал и выпустил на международный рынок белые и черные синтетические благородные опалы. Синтетические опалы Гильсона, по данным Е. Джобинса и соавторов [Jobins e. a., 1976], обладают всеми внешними признаками (и в первую очередь дифракцией), свойственными природным опалам. Даже специалисты по драгоцен-

ным камням (гомологи) затрудняются их отличить от природных. Однако при более тщательном исследовании удается найти некоторые различия между природными и синтетическими благородными опалами. Как и природный, синтетический опал прозрачен или полупрозрачен. Удельный вес (2,035) и показатель преломления (1,44) находятся в области значений таковых природного опала. Твердость синтетического несколько ниже, чем у последних (4,5 против 5,5—6,5). Большинство опалов Гильсона обладают высокой пористостью и способны адсорбировать органические жидкости, приобретая полную прозрачность. Отмечено, что синтетические опалы слегка прилипают к языку, что не характерно для природных благородных опалов.

Синтетические опалы в горизонтальной плоскости имеют равномерно-зернистую мозаичную структуру; в вертикальном разрезе многие белые опалы обладают столбчатой или тонкополосчатой структурой до волокнистой или дендритной. У природных образцов такие структуры встречаются очень редко.

В проходящем свете при микроскопическом исследовании во всех опалах на фоне светлой розовато-желтоватой основной массы видны участки со светло-розовой, зеленовато-голубой и желтой окраской. Исследование игры цвета в синтетических и природных опалах при большом увеличении показывает их четкое различие. Цветовые участки в синтетических опалах имеют зональное строение, в то время как в природных однородные [Tombs, 1975].

По данным Эплера [Epler, 1975], белый синтетический благородный опал в проходящем свете при больших увеличениях показывает строение из довольно больших (0,13 мм) правильно ограниченных блоков в виде «брусчатки», которой нет у природных опалов. Наличие этой структуры не оказывает влияния на игру красок опала. Ее возникновение связывается с прокаливанием опала.

Электронно-микроскопическое исследование, проведенное П. Даррахом и А. Гаскиным [Darragh, Gaskin, 1966], показало, что в синтетических опалах Гильсона укладка частиц кремнезема своеобразна и в природных благородных опалах она встречается очень редко.

Поведение синтетического опала Гильсона в ультрафиолетовых лучах отлично от поведения природного опала [Tombs, 1975].

**Характеристика синтетических опалов Слокума.** Синтетический опал Слокума (так называемый «Слокумстоун») по внешнему виду не отличается от красивейших образцов природного благородного опала, в то же время по некоторым своим свойствам он превосходит природные аналоги. При ближайшем исследовании специалист может отличить эту имитацию. Черный синтетический опал возбуждает подозрение своими несколько неестественными коричневатыми оттенками основной мас-

сы, на фоне которой возникают цветковые 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 (размерами от 0,1 до 0,3 см), беспорядочно распределенные внутри стекловатого вещества (матрицы).

Блеск «слокумстоунов» 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 следующие 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 не дегидратируется. Благодаря пониженному содержанию воды, большей плотности, отсутствию дефектов и посторонних включений, а также высокой твердости «слокумстоуны» менее подвержены разрушению, растрескиванию и лучше 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 фаз, чередующихся друг с другом. Обе фазы содержат Na, Si, Ca, Mg и (Al), но одна из них содержит дополнительно Mn, а другая больше Na и Al.

**Другие синтетические благородные опалы.** Полученные нами синтетические благородные опалы внешне близки к природным опалам. Они прозрачны или полупрозрачны. В отраженном свете дают яркую игру зелено-голубоватых, зелено-желтых и зелено-красных тонов. В проходящем свете они оранжево-желтые, розово-красные, голубовато-зеленые.

В горизонтальной плоскости образцов можно наблюдать играющие цветковые радиальные лучи, в вертикальной плоскости — горизонтальные очень тонкие, иногда разноиграющие

слои, поперек которых идет цветовая игра в виде тонких волосявидных полосок. Если при высаживании частиц кремнезема с помощью центрифугирования в суспензию добавляется крошка размером 0,1—0,5 см опалесцирующего материала, то игра конечного синтетического продукта становится более разнообразной и образцы имеют брекчированную структуру, как и образцы «слокумстоуна».

Показатели преломления образцов синтетического опала зависят от температур прокаливания и потому имеют разные значения — от 1,45 до 1,46. Твердость, замеренная по микротвердому, несколько ниже, чем у природных опалов и находится в интервале 5,0—5,5. Излом раковистый. Блеск неполированного материала близок к стеклянному. К языку не липнет.

При микроскопическом исследовании структуры, подобные тем, что найдены в синтетических опалах Гильсона, не наблюдались. Обычно синтезированные авторами опалы в проходящем свете имеют розовато-желтоватый оттенок. Изотропны.

Исследование морфологии синтетических благородных опалов на сканирующем электронном микроскопе показало наличие множества пор разных размеров и «усыхающих» структур в горизонтальном и вертикальном разрезах, в последнем отмечается также полосчатость. Природные благородные опалы в отличие от синтетических более однородны, менее трещиноваты.

ИК-анализы опалесцирующего материала с диаметром частиц в интервале 2000—3000 Å, как прокаленного при 900°C, так и непрокаленного, приведены на рис. 20 в сравнении с природным опалом и силикагелем. Из сопоставления видно, что опалесцирующий материал и силикагель идентичны друг другу. Общая картина данных ИКС близка к таковой природного материала.

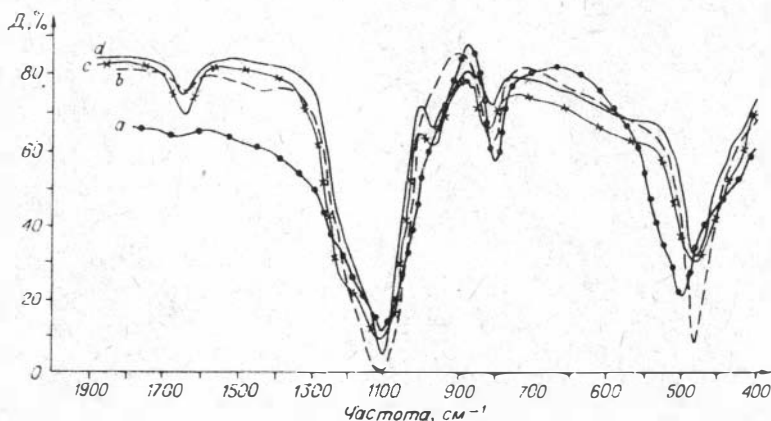


Рис. 20. ИК-спектры природного благородного опала (а), силикагеля (с), непрокаленного опалесцирующего материала (d), прокаленного при 900°C опалесцирующего материала (b).

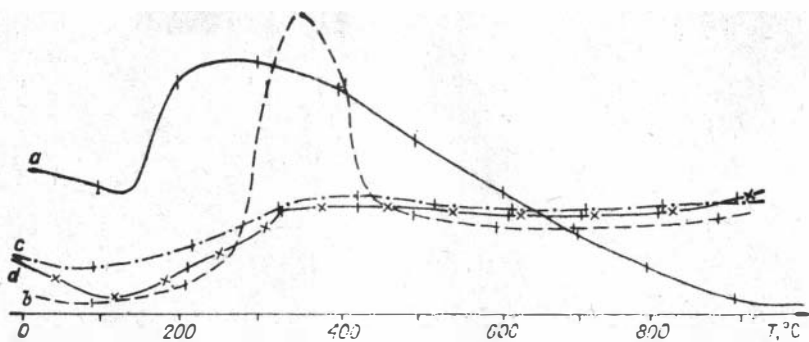


Рис. 21. Кривые ДТ-анализа опалесцирующих материалов: *a* — выдержанных в течение года; *b* — свежеприготовленных; *c* — прокаленных *d* — пропитанных кремнеземом.

Однако имеются и некоторые различия. Большая интенсивность адсорбционного пика прокаленного опалесцирующего материала в длинноволновой области (от 300 до 650  $\text{см}^{-1}$ ) указывает на лучшую упорядоченность его структуры по сравнению с другими материалами. В области 1450  $\text{см}^{-1}$  в отдельных образцах, даже прокаленных при 1000°C в течение 2,5 ч, наблюдается связь С—О.

Дифференциально термическое исследование опалесцирующих образцов, имеющих сферы порядка 2000—3000 Å в диаметре и незаполненных кремнеземом II генерации показало наличие одного эндотермического пика в области 100—160°C с максимумом при 130°C и экзотермического эффекта в области 160—500°C с расплывчатым максимумом при 220—300°C (рис. 21, *a*). Эндотермический эффект связан с дегидратацией, а экзотермический с выгоранием органических веществ, которые адсорбируются на сферах в ходе их получения. На это указывает тот факт, что прокаленный при 900°C в течение 3 ч опалесцирующий материал уже не дает экзотермического эффекта в этой области (рис. 21, *c*). Исследование материала, с тем же размером сфер, заполненного кремнеземом II генерации, полученного гидролизом тетраэтоксисилана, показывает наличие очень слабого расширенного эндотермического эффекта в области 70—200°C с максимумом около 100°C и резкого экзотермического пика в области 250—430°C с максимумом при 350°C (рис. 21, *b*).

Термогравиметрические кривые опалесцирующих материалов, не заполненных кремнеземом II генерации, показывают резкое уменьшение веса (до 8%) в интервале температур 80—180°C и постепенное уменьшение при дальнейшем нагреве (рис. 22, *a*). Кривые опалесцирующих материалов, заполненных кремнеземом II генерации, показывают основную потерю веса (до 10%) в интервале температур от 100 до 400°C. Общая потеря веса



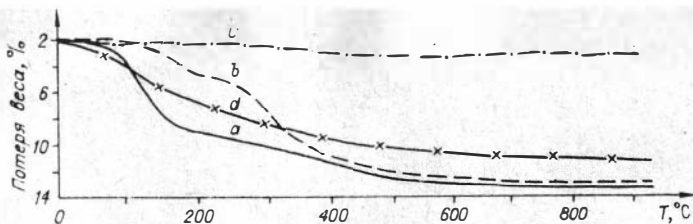


Рис. 22. Кривые ТГ-анализа опалесцирующих материалов (обозначения соответствуют таковым на рис. 21).

в образцах опалесцирующего материала достигает 10—12%. Какое соотношение воды и органического материала без специальных исследований, сказать невозможно. Сравнение результатов дифференциального термического и термогравиметрического анализов не заполненного и заполненного кремнеземом II генерации опаловых материалов показывает, что дегидратация протекает согласно картине, описанной Дж. Сегнитом с соавторами [Segnit e. a., 1965].

### Г л а в а III

## ГЕНЕЗИС БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА ПО ГЕОЛОГИЧЕСКИМ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Разновидности обыкновенных опалов широко развиты среди осадочных пород и часто образуют крупные скопления. Месторождения благородных опалов встречаются очень редко из-за весьма специфических условий их образования. Благородные опалы известны в гидротермальных образованиях (эндогенные) и в древних корках выветривания (экзогенные).

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА

**Гидротермальные месторождения.** Большого практического значения не имеют и вызывают скорее чисто геологический интерес в генетическом отношении. Эти месторождения связаны с мезокайнозойскими эффузивными и туфогенными породами основного, среднего и кислого состава, измененными в результате поствулканических гидротермальных процессов. 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 жилков от 1 до 10 см. С благородным опалом ассоциируют обыкновенный опал, халцедон, пирит, марказит, антимонит, гипс, цеолиты, 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, Симоника), СССР (Восточные Карпаты), Забайкалье, в Гондурасе, Мексике (Керетаро), в США (Харт-Маунтин, Рейнбоу-Ридж) и в Австралии (Спрингшуэ, Роки-Бридж).

Гидротермальный благородный опал образуется в результате отложения кремнезема из пересыщенных гидротермальных растворов в приповерхностных условиях. Выпадение кремнезема здесь связывается с уменьшением его растворимости вследствие понижения температуры растворов, которая, вероятно, 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 оставалось до последнего времени неизученным.

**Месторождения древних кор выветривания.** Месторождения благородного опала, связанные с древними корами выветривания, находятся в Австралии, где кора выветривания широко развита на изверженных, метаморфических и осадочных породах. В коре выветривания осадочных пород мелового и третичного возраста, представляющих собой морские и лагунные терригенные кварцево-глинистые отложения, найдены многочисленные месторождения и проявления благородного опала. Основные опаловые месторождения Австралии расположены в сухих внутренних районах (рис. 23), где минерал встречается в субгоризонтальных полосчатых критейских глинистых сланцах и в тонких бентонитовых слоях.

Австралийскими геологами в коре выветривания на месторождениях благородного опала выделено три зоны: нижняя, представленная серыми и белыми каолиновыми глинами, постепенно замещающими материнские породы; средняя, окрашенная окислами железа в красные и желтые тона, сложена каолиновым материалом, верхняя зона — силифицированные породы мощностью до 20 м. В низах зоны это фарфоровидные породы, выше они становятся грубозернистыми, приобретают сфероидальную структуру и несут следы переотложения кремнезема. Суммарная мощность коры выветривания колеблется от 6 до 60 м. Скопления опала находятся в самых низах коры в сравнительно слабо выветренных материнских породах — серых и буроватых глинах монтмориллонитового состава; а

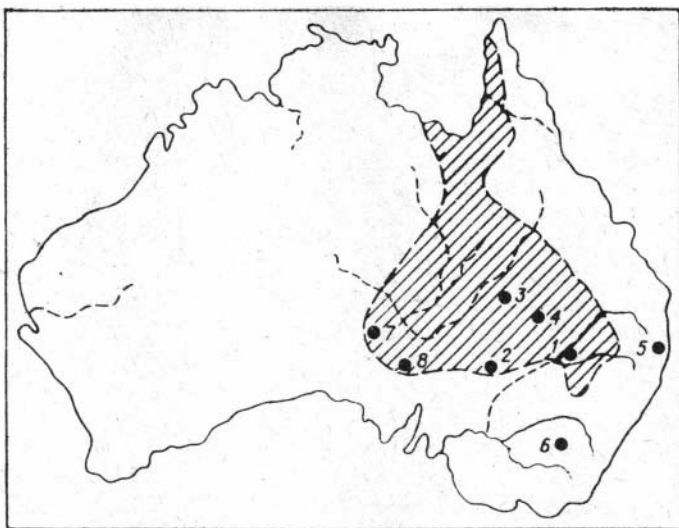


Рис. 23. Обзорная карта месторождений благородного опала Австралии.

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

также в глинистых и известковых песчаниках с прослоями гипса и кварцевых конгломератов, и лишь на некоторых месторождениях они располагаются в бледноокрашенной каолиновой зоне. Схематический разрез месторождений опалов Австралии представлен на рис. 24.

Установлено [Darragh e. a., 1966], что опал отлагался в поверхностных условиях под покровом пород мощностью от 5 до 40 м в течение третичного периода при климатических условиях, сходных с нынешними. За миллионы лет сухой климат ограничил горизонт грунтовых вод опаловых месторождений четко обозначенными формационными плотинами, такими как бентонитовые слои.

Опал обычно встречается в полостях, образованных в месте пересечения бентонитовых слоев с вышележащими пористыми породами, в виде пластин, в трещинах и пустотах выщелачивания. Пустоты образуются по всей массе пород 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 и согласно со слоистостью, но на многих месторождениях простираются вкрест слоистости и проникают на небольшие расстояния в перекрывающие и подстилающие породы. Там, где тре-

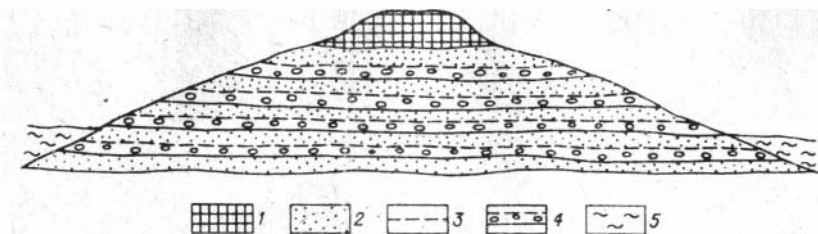


Рис. 24. Схематический разрез месторождений благородного опала Австралии.

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

щины в пористых породах заполнены опалом, поры породы также обычно заполнены обычным опаловым кремнеземом и редко благородным опалом. Когда встречается много опала в бентоните, окружающие осадочные породы, как правило, не окремнены.

Обычно на месторождениях благородных опалов широко распространены жилы гипса и алунита. Они располагаются выше уровня опала на верхних частях бентонитовых слоев и опал может содержать в себе эти минералы или включаться в них.

#### ИСТОЧНИКИ КРЕМНЕЗЕМА И ФОРМЫ ЕГО ПЕРЕНОСА В ПРИРОДЕ

По данным Дж. Джонса и Е. Сегнита [Jones, Segnit, 1966], имеются два возможных источника кремнезема для благородного опала, образованного в коре выветривания. Первый источник — это извлечение кремнезема из аморфного или кристаллитового кремнезема, присутствующего в песчаных глинах, залегающих на опаловом уровне [Robertson, 1963], 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 иллюстрируют эксперименты по разложению биотита разбавленной серной кислотой. При этом биотит разлагается с удалением всех катионов за исключением аморфного кремнезема. Электронно-микроскопические исследования этого материала показали, что он сложен из мелких сфер около  $500 \text{ \AA}$  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 удержаться в суспензии в течение долгого времени и (хотя часть может растворяться, давая насыщенный раствор) при соответствующих условиях может выноситься на опаловый уровень.

По заключению П. Дарраха и других [Darragh e. a., 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 дают кремнезем опаловых разновидностей. Аморфные кремнистые образования и частицы вулканического пепла наблюдаются в некоторых слоях вмещающих пород.

Кремнезем для опала должен был выноситься на его настоящий опаловый уровень или в виде истинного раствора, или в виде водного коллоида. Аморфный кремнезем имеет более высокую растворимость в природных водах, чем кварц, и на его растворимость влияет изменение рН в интервале 2—9 [Krauskopf, 1956]. В воде, по данным П. Дарраха и других [Darragh e. a., 1966], может растворяться до 100 частей на миллион кремнезема из массы пород при 20—25°С в нейтральных и слабощелочных условиях. Кроме того, Д. Вайт и другие [White e. a., 1956] установили, что кремнезем в истинных растворах не полимеризуется и не осаждается, особенно при высоких значениях рН, пока не достигается большая степень пересыщения. Поэтому возможно, что кремнезем был вынесен на опаловый уровень истинными щелочными растворами. Такие растворы могут мигрировать по горизонтам к слоям, где из-за испарения воды через покрывающие породы растворы концентрируются до точки отложения коллоидного кремнезема.

С другой стороны, кремнезем может выноситься на опаловый уровень в виде золя или геля и тогда золевые или гелевые частицы должны быть отфильтрованы слоями пород, лежащих ниже опалового уровня и действующих как полупроницаемая мембрана. Таким образом, различные виды переноса кремнезема вызывают различный механизм образования опала. Один из них можно назвать, на наш взгляд, фильтрационным (или мембранным механизмом), другой — механизмом выпаривания. Первый достаточно подробно описан Дж. Джонсом и Е. Сегнитом [Jones, Segnit, 1966], второй — П. Даррахом и другими [Darragh e. a., 1966]. Имеет смысл остановиться на подробном анализе их взглядов.

#### ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОПАЛА

**Отложение опала.** По мнению Дж. Джонса и Е. Сегнита [Jones, Segnit, 1966], отложение опала происходит в узкой зоне, содержащей открытые трещины, или в поровом конгломерате,

расположенном между непроницаемой нижележащей глиной и более проницаемой песчаной глиной. Раствор кремнезема может просачиваться вниз до настоящего уровня, заполняя поры и трещины. Если на этой стадии сферы выросли до их окончательного размера, то они могут быть отфильтрованы нижележащей глиной, действующей как полупроницаемая мембрана. Вода может медленно всасываться глиной, но относительно большие сферы кремнезема не могут пройти внутрь мелких пор слоя глины. Поры и открытые трещины постепенно заполняются сферами, которые укладываются совместно и занимают весь свободный объем. Доказательством этого служат особенности, с которыми опал заполняет узкие жилы в глинe. Иногда наблюдается расщепление параллельно сторонам горизонтальных жил. В идеальном случае слой благородного опала находится между двумя слоями обыкновенного опала равной толщины.

Такая жилка опала образуется в течение неоднократного протока воды, обогащенной кремнеземом. Золь, который имеет невысокое содержание кремнезема, будет заполнять трещину, а глина с обеих сторон должна адсорбировать воду. Стенки трещины действуют как полупроницаемая мембрана, и отфильтрованные сферы кремнезема нарастают в виде упакованных слоев геля на каждой стенке. За определенное время слои геля окончательно заполняют трещину.

Границы жил имеют склонность превращаться в обыкновенный опал путем дальнейшего отложения кремнезема в пространство между сферами и прохождения воды через ранее отложившийся гель. Более быстрое отложение кремнезема в виде сфер при окончательном заполнении жилы может привести в конце концов к слою благородного опала в ее центре. Где жила не горизонтальна, играющие слои в опале почти горизонтальны, потому что трещина заполняется снизу вверх. Этот механизм объясняет частое отсутствие усадки, которая характерна для опала, и заполнение опалом всего свободного объема при осаждении в жилах или в конгломерате, а также замещение раковин и других органических остатков.

Многие данные по наблюдениям за природными опалами дали возможность П. Даррагу и другим [Darragh e. a., 1966] предположить, что опал образуется при медленном испарении грунтовых вод в очень ограниченных локализованных участках, находящихся под покрывающим слоем пород, которые изолируют систему от сезонных колебаний. Основному уровню свойственно располагаться в верхней сырой зоне бентонитового слоя под покровом пористого глинистого сланца, где создаются условия, которые позволяют стабилизировать концентрацию грунтовых вод путем выпаривания. Вода испаряется с поверхности жидкости в пустотах со скоростью, ограниченной градиентом давления пара или проницаемостью покрывающей по-

роды, но поверхность удерживается на постоянном уровне при током раствора из грунтовых вод соседних участков.

Как видим, механизм концентрации в этой модели основан на наличии свободной водной поверхности, с которой пар уходит постепенно. Как только водяной пар оставляет водную поверхность и через проницаемые покрывающие породы мигрирует в атмосферу, образуются первичные небольшие коллоидные частицы кремнезема, поскольку остаточный раствор становится концентрированным. Частицы растут до  $400 \text{ \AA}$  в диаметре и оседают, давая зону с плотностью очень жидкого геля на дне полости. Эта зона высокой концентрации первичных частиц действует как исходная среда для образования вторичных коллоидных частиц. Первичные частицы, превращаясь во вторичные, постепенно замещаются свежими диффундирующими через жидкий гель по мере выпаривания. Если вторичные частицы кремнезема представляют собой хорошо образованные однородные сферы тех размеров, которые необходимы для дифракции световых лучей, то возникают благородные опалы.

**Механизм роста сферических частиц и их строение.** Электроно-микроскопические исследования протравленной поверхности опала показывают, что сферы, слагающие структуру благородного опала, вторичны и образуются из первичных частиц  $300\text{--}400 \text{ \AA}$  в диаметре. В хорошо развитых вторичных сферах ядро окружено концентрическими зонами первичных частиц. Опал с зеленой и голубовато-фиолетовой игрой обычно имеет структуру сфер из двух концентрированных зон вокруг малого ядра. Опал, играющий красным цветом, сложен сферами более  $2500 \text{ \AA}$  в диаметре, которые могут иметь до трех зон вокруг небольших ядер.

Рост сфер кремнезема — сложное явление; в основном рост происходит путем поверхностного нарастания (реакция конденсации) и агрегации [Darragh e. a., 1966; Iler, 1965; Jones, Segnit, 1966]. Во время концентрации растворов образуются макромолекулы путем конденсации мелких полианионов при реакциях с освобождением воды. Эти макромолекулы агрегируются и начинают объединяться при дальнейшей реакции, образуя вначале сферические гелевые частицы (в связи с особенностью укладки полимеризованных молекул кремнезема), и легко достигают размеров  $300\text{--}400 \text{ \AA}$  в диаметре. Сферы кремнезема имеют тенденцию становиться монодисперсными, возможно, потому, что снабжаются питанием с постоянной скоростью. Как только частицы превышают  $400 \text{ \AA}$ , основным механизмом роста становится агрегация, и небольшие частицы, образованные при реакции конденсации, включаются в большие сферы до того, как достигнут значительных размеров. Это превращение может экспериментально демонстрироваться поведением

золя кремнезема в течение долгого периода без подачи питания. При таких условиях золь из частиц размером  $100 \text{ \AA}$ , стоящий в течение нескольких месяцев при комнатной температуре, становится суспензией «вторичных» сферических агрегатов  $1500\text{—}2000 \text{ \AA}$  в диаметре.

Совершенство вторичных сфер определяется, по мнению П. Дарраха и других [Darragh e. a., 1966], плотностью окружающего геля. Более совершенные сферические образования, вероятно, развивались в жидкой среде, которая дает большую свободу движению первичных частиц, в то время как частицы обычного опала образуются в более плотном концентрированном геле.

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 опалобразующих систем является то, что сферы формируются и упорядочиваются в спокойной среде, и поэтому предполагается, что вторичные сферы опала растут в гелевой 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 полости. В этих плотно упакованных структурах дальнейший рост сфер путем нарастания первичных частиц невозможен.

По всей вероятности, плотность первичного геля определяла не только совершенство сфер, но и их размеры. Очень жидкая среда способствовала раннему осаждению относительно небольших частиц, приводя к образованию структуры опала, дающего только фиолетовую игру. Более плотная среда сохраняла сферы до тех пор, пока размеры не достигали характеристик опала с зеленой или красной игрой. Среда, приводящая к образованию обыкновенного опала, была, вероятно, настолько плотной, что не могло произойти дифференцированное высаживание частиц. Конечный материал, таким образом, становился полидисперсным, не давал дифракционную игру.

Согласно этому механизму развития частиц, должно существовать постоянное колебание в плотности первичной среды, пока откладывается материал. В большинстве опалов структуры образуются в виде вертикальных псевдокристаллов, указывая на постепенные переходы в размерах частиц. Обычно сферы уменьшаются по мере перехода от основания псевдокристалла до его вершины, а цвета видимой игры изменяются от красной у основания до зеленой на вершине, тем самым указывая, что первичная среда становилась менее плотной по мере того,



как происходило высаживание сфер. Это подтверждает мнение, что сферы были образованы при медленной перестройке первичного геля, а скорость питания новых первичных частиц была недостаточной, чтобы сохранятьгель постоянной плотности. Переход от больших к меньшим сферам не всегда виден, и в действительности наблюдаются некоторые обратные примеры, особенно в тонких вертикальных прожилках в «матрице» опала. В этом случае частицы, дифрагирующие красный цвет, удерживаются в верхних частях вертикальных жил, возможно, из-за того, что первичная среда была суше и более плотной, чем среда в нижних слоях. Эти наблюдения дают возможность предположить, что первичная среда имела такую плотность, которую имеет свежий 0,1%-ный золь кремнезема.

Остается вопрос — почему однородные сферические частицы аморфного кремнезема могут укладываться совместно в правильные слои. По Р. Айлеру [Peg, 1965], изменения, которые происходят спонтанно в системе вода — кремнезем, стремятся уменьшить поверхность раздела. Минимальная поверхность раздела достигается при соприкосновении таких частиц с выделением воды в области контакта. Образование точек контакта представляет первую стадию в уменьшении всей поверхности раздела в системе кремнезем — вода. Причем каждая сфера имеет наибольшее число контактов с окружающими сферами. Заряженные частицы, которые намного меньше или больше, чем средние, не входят в растущий односторонний слой псевдокристалла. Их вхождение термодинамически менее предпочтительно. Если коллоидная частица с поверхности не удерживается в нескольких точках связи, то она будет отторгнута поверхностью псевдокристалла, который имеет тот же заряд. Это аналогично тому случаю, когда ионы калия не внедряются в структуру растущего кристалла NaCl. Таким образом, сферы одного размера имеют тенденцию вхождения в данный растущий псевдокристалл.

**Процесс цементации.** Сначала вторичные сферы в природе как и в синтетическом опаловом кремнеземе, по мнению П. Дарраха и других [Darragh e. a., 1966], а также мягкие первичные частицы удерживаются относительно слабыми связями. Сферы становятся тяжелее и плотнее при высушивании, особенно если в выпариваемой жидкости присутствует остаточный кремнезем. В природных опалах структура, по-видимому, остается мягкой и нецементированной в течение длительного времени до отвердевания. В результате высушивания последующие генерации различных слоев в то же время механически деформируются, но пока еще в мягких условиях.

Затвердевание структуры под действием дальнейшего осаждения кремнезема и деформация сфер в течение высыхания дают степень прозрачности, требуемую для проявления оптического дифракционного эффекта в опале, но качество игры сильно зависит от степени заполнения пустот между сферами. Если бы

сферы были деформированы и сжаты совершенно или почти все оптические нарушения были бы устранены при отложении межпространственного кремнезема, игра цветов была бы слабой или вовсе отсутствовала.

### ГЕНЕЗИС БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА В СВЕТЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

Синтез благородного опала может помочь в раскрытии некоторых вопросов генезиса благородных опалов или подтвердить имеющиеся суждения о происхождении его. Процесс образования опалов, как показывают некоторые способы его синтеза, а также геологические наблюдения, регулируется скоростями притока растворов кремнезема и скоростями их испарения. При этом возможны три случая: 1) скорость испарения раствора кремнезема больше скорости его притока; 2) скорость притока больше скорости испарения; 3) скорость испарения равна скорости притока.

Совершенно очевидно, что в первом случае кремнезем будет отлагаться в порах пород и в трещинах, не успев образовать сфер кремнезема, либо образуя очень мелкие частицы, поскольку быстро достигается высокая концентрация кремнезема. Мелкие частицы высаживаются в беспорядочную структуру, образуя аморфный кремнезем. Образование благородного опала в этом случае исключено.

Второй случай дает возможность образования частиц кремнезема любого размера. Размеры выросших частиц при этом будут регулироваться исходной концентрацией кремнезема в притекающем растворе и скоростью испарения. Если скорость испарения велика (но она все же меньше скорости притока) и исходная концентрация кремнезема в растворе достаточна, то образуется густой золь кремнезема и растут несколько меньшие частицы; при меньшей исходной концентрации раствора растут более крупные частицы более идеальной формы. При наличии спокойной тектонической обстановки частицы из раствора оседают на дно пустот, трещин в правильную кубическую структуру с образованием благородного опала. Более крупные частицы осадут скорее, чем мелкие, поэтому благородный опал будет иметь зональность по размерам сфер кремнезема и, следовательно, в цветовой игре. Как отмечалось выше, в природе наблюдаются такие отложения благородного опала, которые у основания имеют игру в красных тонах, а в верхней части — в зеленых.

Пространство между сферами при этом процессе образования благородного опала заполняется сразу при их высаживании, так как раствор кремнезема консервируется между частицами и при высыхании цементирует их. Этот процесс образования опала несколько напоминает его искусственное получение вышариванием раствора кремнезема. В природе подоб-

ный механизм образования благородных опалов вероятно может реализоваться в нижних частях опалоносных горизонтов.

В третьем случае, когда скорость испарения раствора кремнезема близка или равна скорости его подачи, на поверхности пустот, трещин и пор может возникать тонкая поверхностная пленка раствора кремнезема. С пленки идет процесс испарения воды и это самая динамическая и энергетически выгодная область зарождения сфер кремнезема. Именно пленка способствует росту частиц кремнезема, так как здесь создается высокая концентрация  $\text{SiO}_2$ .

Пленка способствует также равномерному монослойному распределению сфер благодаря силам поверхностного натяжения. По мере испарения раствора и увеличения концентрации  $\text{SiO}_2$  в пленке раствора идет образование зародышей и их последующее разрастание (рис. 25) до тех пор, пока частицы не соприкоснутся друг с другом. При соприкосновении частиц возникают капиллярные силы, поднимающие уровень раствора выше первого слоя, и процесс повторяется.

Параллельно с образованием сфер второго слоя идет частичное заполнение пространства между частицами нижнего. Таким образом, если не считать микропроцесса, процессы цементации и образования сфер параллельны. По мере образования слоев сфер и их цементации последующие растворы кремнезема становятся все более и более разбавленными. Если в высококонцентрированном растворе зарождается большое число сфер, то размеры их соответственно меньше, в более разбавленных — сферы крупнее и более правильные, поэтому и размеры частиц будут увеличиваться по мере удаления слоев от основания. Таким образом, полученный опал будет показывать игру цветов от зеленой у основания до красной в верхней части, что также наблюдается в природных псевдокристаллах благород-

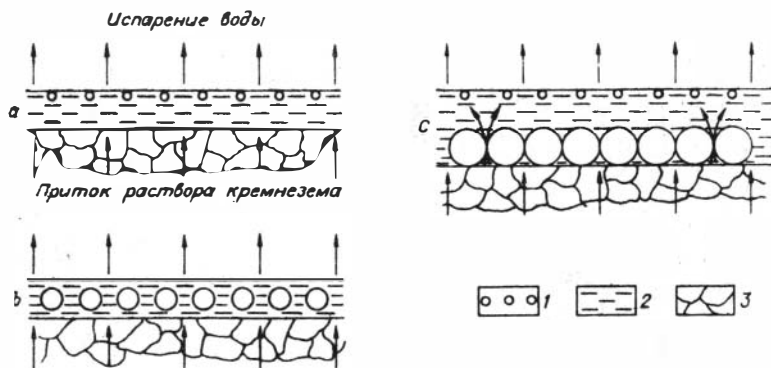


Рис. 25. Схема образования опала по пленочному механизму.

а — зарождение сфер кремнезема в пленке раствора кремнезема; б — дорастание и высаживание сфер; в — высаживание первого слоя сфер и зарождение сфер второго слоя.  
 1 — сферы кремнезема; 2 — раствор кремнезема в пленке; 3 — вмещающая порода, подающая раствор кремнезема.

ного опала. Размеры сфер, а следовательно, и игра опала будут регулироваться исходной концентрацией кремнезема в растворе, а также скоростями испарения и притока; чем они выше, тем меньше размеры сфер и наоборот. По нашему мнению, этот механизм может приводить к образованию благородного опала и он имеет место в зоне контакта глинистых пород с вышележащими осадками, где, как правило, и наблюдаются скопления благородных опалов. Этот же пленочный механизм, на наш взгляд, работает при замещении кремнеземом органических материалов, поскольку только этим механизмом можно объяснить четкое и тонкое повторение первичной структуры органики.

Как описано выше, золи кремнезема очень неустойчивы и легко могут перейти в гель, либо частицы кремнезема осаждаются при достижении 1500—2000 Å в диаметре. Чтобы избежать этого и дать возможность вырасти частицам до нужных размеров, необходимо стабилизировать золь кремнезема. Для этого в эксперименте пользуются щелочными основаниями, при стабилизации разбавленных золь ионами аммония и его замещенных форм (Ryznar, 1946), ионами аминов и органическими азотсодержащими основаниями [Bechtold, Snyder, 1951]. Последние стабилизируют кремнезем при высоких концентрациях, что, вероятно, является одной из причин, почему опал охотно развивается по органическим материалам. Другие причины — катализирующее действие ионов аммония в образовании сфер кремнезема и ускоряющее действие на процесс опалообразования повышения температур в результате разложения органики. Природные опалообразующие растворы благодаря наличию в них как органических, так и неорганических примесей могут быть, таким образом, устойчивы на протяжении длительного времени (на протяжении роста частиц кремнезема) и иметь щелочную реакцию до нейтральной или слабोकислой (pH от 11 до 5).

В механизмах образования опала следует обратить внимание на то, что опал по мере своего роста становится регулятором подачи раствора кремнезема, поэтому три выше описанных случая могут сменять друг друга. Возможно, этим и объясняется переход обычных форм опала в благородные или наличие прожилков благородного опала в обычном.

Для образования благородных опалов, согласно рассмотренному механизму, следовательно, необходимы: 1) наличие физико-химических условий переноса растворов кремнезема; 2) соответствующая пористость пород, которая способствует прохождению истинных растворов кремнезема, но задерживает золевые частицы; 3) определенная скорость испарения кремневых растворов, скорость их подачи и определенное соотношение этих скоростей друг с другом; 4) наличие спокойных тектонических условий.

Поскольку подобные условия одновременно встречаются очень редко, образование благородных опалов — довольно редкое явление в природе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В предлагаемой монографии обобщен как литературный, так и оригинальный материал, касающийся образования благородных опалов в лабораторных и естественных условиях. На базе этого материала рассмотрены общие физико-химические условия синтеза и генезиса благородных опалов. Этот анализ приводит к следующим общим выводам.

1. Для образования благородных опалов необходимы условия, способствующие полимеризации кремнезема с обеспечением одновременно высокой устойчивости его золей. Такие условия могут быть реализованы в синтезе либо путем выпаривания раствора кремнезема в щелочных условиях, либо путем гидролиза органического производного кремнезема (тетраэтоксисилана). Эти условия должны быть справедливы и для природного опалообразования.

2. Экспериментальный материал показывает, что процесс образования благородных опалов в природе регулируется соотношением скоростей испарения и притока растворов кремнезема. В связи с этим очевидно, что для возникновения благородных опалов необходима такая геологическая обстановка, где бы эти условия соблюдались. В природе эти условия реализуются в районах с жарким климатом при наличии водонепроницаемых пород (разного рода глин), залегающих под относительно пористыми водопроницаемыми горизонтами (песчаники, алевролиты, конгломераты).

3. Геологический и экспериментальный материал показывает, что процесс образования благородного опала в природе очень длительный и для того, чтобы он прошел до конца с образованием яркоиграющего материала, необходимы спокойные тектонические условия.

4. Область образования благородных опалов находится в интервале температур от комнатных (15—20°C) до 150°C; рН растворов, следует полагать, также не остается постоянным во времени и колеблется от слабо щелочных (рН 8—9) в период образования сфер до слабокислых (рН 6—5) в период цементации.

В связи с вышеизложенными выводами можно выделить следующие районы, перспективные на благородный опал: Средняя Азия, Казахстан, Забайкалье, Украина, Монголия.

Монография освещает лишь узловые моменты проблемы опалов в объеме, интересном в первую очередь минералагам, и еще не подводит окончательный итог исследованиям этого интересного камня. Несмотря на то, что ответ на вопрос — что же представляют из себя природный и синтетический благородные опалы и каковы их основные свойства — уже получен, остается много интереснейших физико-химических аспектов его исследования с привлечением новейших методов и аппара-

туры. Такая работа может быть важна не только с минералогической точки зрения, но и с физико-химической, поскольку регулярная структура опала может найти широкое применение в химической технологии и физических исследованиях. Поэтому можно ожидать появления через какое-то время другого исследования, посвященного специально физико-химическим свойствам природного и синтетического опалов.

Монография дает представление о путях и методах получения благородного опала в таком объеме, который принят в обобщенных работах. И несмотря на то, что обнаружение месторождений в полупустынных областях страны или районах проявления гидротермальной деятельности в осадочно-вулканических толщах может иметь серьезное экономическое значение, будущее несомненно принадлежит синтезу благородного опала. Разработка метода синтеза, образно говоря, идентична открытию месторождения с нескончаемыми запасами.

## ЛИТЕРАТУРА

- Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1959. 288 с.
- Бажант В., Хваловский Б., Ратоуски И. Силиконы. М., Госхимиздат, 1960. 709 с.
- Балакирев В. Г., Бутузов В. П., Гусельников Ю. В., Цинобер Л. И. Исследования благородного опала методом электронной микроскопии.— В кн.: Проблемы кристаллологии. М., Изд-во МГУ, 1971.
- Балакирев В. Г., Цинобер Л. И., Коваленко В. С., Свириденко А. Ф., Аеров Г. Д. Электронно-микроскопическое исследование кристобалит-тридимитовых опалов.— Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 4.
- Богданова В. И. Реакция между силикат- и молибдат-ионами как способ оценки полимерности кремнекислот.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1970, вып. 5, № 12, с. 89—92.
- Богданова В. И. Влияние различных факторов на деполимеризацию и полимеризацию растворенных кремнекислот.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1970, вып. 2, № 4, с. 82—84.
- Богданова В. И., Лизалек Н. А. Некоторые данные о форме нахождения кремнезема в природных водах.— В кн.: Проблемы бокситов Сибири. Новосибирск, 1971, с. 157—160.
- Богданова В. И. Изучение полимеризации кремния после растворения некоторых цеолитов в соляной кислоте.— Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск, 1972, т. VII.
- Богданова В. И. Наличие полимеров в природной и водопроводной водах и в приготовленных растворах с концентрацией  $\text{SiO}_2$  5—570 мг/л.— В кн.: Эксперимент. исследов. по минералогии (1972—1973). Новосибирск, 1974, с. 183—187.
- Богданова В. И., Предеина Л. М. О состоянии растворенных кремнекислот и их количественном определении.— В кн.: Физико-химические условия процессов минералообразования по теоретическим и экспериментальным данным. Новосибирск, 1976, с. 177—180.
- Веселовский В. С., Селяев И. А. Влияние поверхностного натяжения интормицеллярной жидкости на формирование структуры силикагеля.— Физическая химия, 1935, т. VI, вып. 9, с. 1171.
- Высоцкий З. З. Очерк истории химии дисперсных кремнезёмов (2-я половина 18 — начало 19 в). Киев, Наукова думка, 1971. 189 с.
- Гаев И. А., Гаева Н. М. Черный опал из Каменного Бугра в районе Славгорода Днепропетровской области.— В кн.: Вопросы региональной и генетической минералогии. Киев, Наукова думка, 1977.

- Герасимовский В. И.** Опал, содержащий щелочи.— Вопросы минер. геохим. и петрологии, 1946, с. 115.
- Гигагшвили Г. М., Коложный В. А.** Черные опалы из пегматитов Воьлини, содержащие органическое вещество.— Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 5, с. 1154—1157.
- Гурвич Л. Г.** Научные основы переработки нефти. 3-е изд. М.—Л., Гостехиздат, 1940. 249 с.
- Дорфман Н. Д., Соколов А. П., Гусев В. Н.** Исследование структуры и характера воды в некоторых опалах.— Труды минер. музея им. А. Е. Ферсмана, 1971, вып. 20, с. 88—95.
- Забелин В. А.** Изучение кристаллической структуры кремнезема опалов и опалосодержащих пород.— Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 1962, ч. 91, вып. 3, с. 343—350.
- Кабанова Е. С.** Материалы по растворению минералов кремнезема в водных растворах.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 3. М., 1960.
- Казицын Ю. В.** Новый минерал — алюминиисто-щелочной опал-бобковит.— В кн.: Кристаллография. Л., Изд-во ЛГУ, 1955, вып. 4.
- Костылева Е. Е.** Опал.— В кн.: Минералы. Т. II, вып. II. М., Наука, 1965.
- Краускопф К. Б.** Геохимия кремнезема в среде осадкообразования.— В кн.: Геохимия литогенеза. М., ИЛ, 1963, с. 210—231.
- Михайлов Г. М., Лундин А. Г., Габуда С. П.** Состояние воды в опале.— Труды Сиб. технологич. ин-та, Красноярск, 1963, сб. XXXVI.
- Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.** Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев, Наукова думка, 1973. 198 с.
- Нехорошев А. В.** О процессах цементации (твердения) в системах кремнезем — вода и глина — вода.— Докл. АН СССР, 1965, т. 160, № 2.
- Окамото Г., Окура Т., Гото К.** Свойства кремнезема в воде.— В кн.: Геохимия литогенеза, М., ИЛ, 1963, с. 196—208.
- Остриков М. С., Дибров Г. Д.** О деформациях и разрушении силикагеля под влиянием капиллярных сил, развивающихся в процессах увлажнения и высыхания.— В кн.: Физико-хим. механика дисперсных структур. М., Наука, 1966, с. 5—11.
- Остриков М. С., Ростовцева И. В., Дибров Г. Д., Данилова Е. П.** Влияние сил капиллярной контракции на механические свойства и структуру высыхающих тел.— Коллоид. журн., 1960, т. 22, вып. 4.
- Семенов Е. И., Казакова М. Е.** Циркониевые опалы из щелочных пегматитов.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 7, с. 96—99.
- Сливко М. М., Павлишин В. И.** О находке в пегматитах Воьлини опалов, содержащих органическое вещество.— Минер. сб. Львовского ун-та, 1967, вып. 1, с. 100—103.
- Стойнова М.** Кашалонг от спирка Железни Врата Къружалийско.— Годишн. Вышш. минно-геол. ин-т, 1966—1967, 1971, св. 5, № 13.
- Чекин С. С., Беляев И. С.** Месторождения и генезис благородного опала.— В кн.: Драгоценные и цветные камни как полезное ископаемое. М., Наука, 1973, с. 111—126.
- Шейнфайн Р. Ю., Стась О. П.** Влияние длительности хранения ксерогеля кремнекислоты на его адсорбционные свойства.— Журн. прикл. хим., 1969, т. 42, № 10, с. 2363.
- Эдельштейн И. И.** Празопалы из коры выветривания ультраосновных пород.— Вестник Львовского политехнич. ин-та, 1965, № 5, с. 46—52.
- Эйтель В.** Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1962. 1052 с.
- Allen L. S.** Colloidal silica aquasols. British Patent 1 835 420, 1952.
- Ball R. A.** Opal from Coolgardie, Western Australia.— The Austr. Gemmol., 1975, v. 12, N 6, p. 171—173.
- Balthis J. H.** Silica Sols from finely divided Si.— U. S. Patent 2 614 994—2 614 995, 1952.
- 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.— U. S. Patent 2 574 902, 1951.

- Bossi A., Leofanti G., Moretti E., Giordano N.** Morphological and structural effect of sodium hydroxide added to silica.— *Jour. Mat. Sci.*, 1973, v. 8, N 8, p. 1101—1109.
- Carman P. C.** Constitution of colloidal silica.— *Trans. Faraday Soc.*, 1940, v. 36, p. 964—973.
- Clayton N. A.** Classification and nomenclature of precious opal.— *Austr. Gemmol.*, 1975, v. 12, N 5, p. 152.
- Cole S. H., Monroe E. A.** Electron microscope studies of the structure of opal.— *Jour. Appl. Phys.*, 1967, v. 38, N 4, p. 1872.
- Darragh P. J., Sanders J. V.** The origin of colour in 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 synthetic precious opal.— *Jour. Gemmol.*, 1975, v. 14, N 5, p. 215—223.
- Darragh P. J., Perdrix J. L.** Precious opal—developments toward synthesis.— *The Austr. Gemmol.*, 1973, v. 11, N 11, p. 17.
- Darragh P. J., Gaskin A. J., Sanders J. V.** Opals.— *Sci. Amer.*, 1976, v. 234, N 4, p. 84—95.
- Eppler W. F.** Synthetischer Alexandrit und synthetischer Opal.— *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 1974, v. 23, N 4, p. 290—293.
- Eppler W. F.** Synthetischer Opal.— *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 1975, v. 24, N 1.
- Flörke O. W., Jones J. B., Segnit E. R.** Opal-CT crystals.— *N. Jahrbuch. f. Miner. Monatsh.*, 1975, H. 8, p. 369—377.
- Flörke O. W.** Untersuchungen an amorphen und mikrokristallinen  $\text{SiO}_2$ .— *Chem. Erde*, 1962, Bd. 22, p. 91—110.
- Flörke O. W., Jones J. B., Segnit E. R.** The genesis of hyalite.— *N. Jahrbuch. Miner. Monatsh.*, 1973, H. 2, 82—89.
- Frondel C.** Dana's system mineralogy. VIII, Silica miner. N. Y., 1962, v. 3.
- Gaskin A. J., Darragh P. J.** Opaline materials and method of preparation. U. S. Patent 3 497 367, 1970.
- Giuseppetti G., Veniale F.** Relazioni tra natura dell'acqua, morfologia e struttura degli opali (Nota I) — *Rend. Soc. Ital. miner. e petrol.*, 1967, v. 23, N 1, p. 83—87.
- 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.
- 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.
- Hashimoto H., Naiki T., Igaru M., Umizu S.** Electron microscopic observations on the crystallization processes of  $\text{SiO}_2$  glass.— *Jour. Electron-microscopy*, 1964, v. 3, p. 101—106.
- Henin S.** Conditions for formation of argillaceous minerals by experimental means at low temperatures.— *Compt. Rend.*, v. 236, p. 517—519.
- Holmes H. N., Anderson J. A.** New type of silica gel.— *Ind. Eng. Chem.*, 1925, v. 17, p. 280.
- Holmes H. N., Sullivan R. W., Metcalf N. W.** Increasing the internal volume of silica gels by moist heat treatment.— *Ind. Eng. Chem.*, 1926, v. 18, p. 386.
- Horning S. C., Shey C. W.** Silica sols stabilized with amines.— U. S. Patent 2 601 291, 1952.
- Haung W. H., Vogler D. L.** Dissolutions of opal in water and 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.



- Iler R. K., Wolter F. J.** Concd. silica sols. U. S. Patent 2 631 134, 1953.
- Jephcott C. M., Johnston J. H.** Solubility of silica and alumina.— Arch. Ind. and Occupat. Med., 1950, N 1, p. 323—340.
- Jobins E. A., Statham P. M., Scarrat K.** Internal structures and identification of Gilson synthetic opals.— Jour. Gemmol., 1976, v. 15, N 2.
- 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., Sanders 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. Jour. Sci., 1966, v. 29, N 5.
- 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.— Jour. Geol. Soc. Austr., 1971, v. 18, N 1, p. 57—68.
- Jorgensen E. G.** Physiol. Plantarum., 1953, v. 6, p. 301—315.
- Kokta J.** Physicochemical properties of opal and their relation to artificially prepared amorphous silicic acids.— Rozpravy. Čecka Akad., 1930, v. 40, N 21, p. 26.
- Krauskopf K. B.** Dissolution and precipitation of silica at low temperatures.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1956, v. 10, p. 1—26.
- Lakhanpal M. L., Sud R. K., Puri B. R.** Influence of capillarity on the Boiling point of water.— Jour. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 160—161.
- Langer K., Flörke O. W.** Near infra-red absorption spectra (4000—9000  $\text{cm}^{-1}$ ) of opals and the role of «water» in these  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  minerals.— Fortschr. Miner., 1974, N 52, p. 17—51.
- Manegold E.** Stereometric identification of capillary systems.— Kolloid. Z., 1941, v. 96, p. 186.
- Mallard M. E.** Sur la lussatite, nouvelle variété minérale cristallisée de silice.— Bull. Soc. fr. Miner. Cristal., 1890, N 13, p. 63—66.
- 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. A25, part. 4, p. 578—580.
- Neiuwenburg C. D., Bluniedal H. B.** Rec. Trav. clum.— Reys Bas, 1930, v. 49, N 7—8, p. 857.
- Neundlinger K.** Silicic acid sols. U. S. Patent 1 835 420, 1931.
- Patrick W. A., Frezer J. C. W., Rush H.** Structural changes in amorphous material-silica gel.— Jour. Phys. Chem., 1927, v. 31, p. 1511—1520.
- Paul W., Valko E.** General colloid chemistry. XIX Constitution of silicic acid sols.— Kolloid. Z., 1926, v. 38, p. 289—300.
- Pense J.** Elektronenmikroskopische Unter Suchungen an Calcedon und Edeopal.— Zeits. Deutsch. Ces. Edelsteinkunde, 1964, N 50, p. 25.
- Plank C. J., Drake L. C.** Differences Reetween  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  gels (1) factors affecting the porous structure of these gees.— Jour. Colloid. Sci., 1947, v. 2, p. 399—412.
- Radczewski O. E., Richter H.** Investigation of silicic acid sols by means of electron microscope.— Kolloid. Z., 1941, N 96, p. 1—6.
- Rey T.** Ultrarotabsorption von  $\text{AlPO}_4$  und  $\text{SiO}_2$  in Abhängigkeit von Fehlordnung und Temperatur.— Z. Kristallogr., 1966, N 123, p. 266—314.
- Ries H. E.** Structure and sintering properties of cracking catalysts and related materials.— Advances in Catalysis, 1952, v. 4, p. 87—149.
- Robertson R. H.** S. Cement, Lime and Gravel. 1963, v. 4, 112 p.
- Rule J. M.** Stable  $\text{SiO}_2$  sols. U. S. Patent 2 577 485, 1951.
- Ryznar J. W.** Colloid Cemistry. N. Y., 1946, v. 6, 205 p.
- Sanders J. V.** Colour of precious opal.— Nature, 1964, v. 204, N 4964.
- Sanders J. V.** Structure of precious opals.— Electron Microscopy, 1966, v. 1, p. 37—40.

- Sanders J. V.** Microstructure and crystallinity of gem opals.— *Amer. Miner.*, 1975, v. 60, N 9—10, p. 749—757.
- Sanders J. V.** Microstructure of silica in gem opals.— 8-th Internat. Congress Electr. Microscopy. Canberra, 1974, v. 1, p. 512—513.
- Scarrat K.** Notes on Gilson Synthetic white opal.— *Jour. Gemmol.*, 1976, v. 15, N 2, p. 62—65.
- Schmetzer K., Berdesinski W., Krupp H.** Gruner Opal aus Tansania.— *Aufschluss.*, 1976, v. 27, N 11, p. 381—384.
- Schowalter M.** Slocum Stone — a new man-made material.— *Lapid. Jour.*, 1976, v. 30, N 6, p. 1370—1374.
- Segnit E. R., Stevens T. J., Jones J. B.** The role of water in opal.— *Jour. 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 behavior.— *Jour. Japan Soc. Powder and Powder Met.*, 1976, v. 23, N 4, p. 137—142.
- Smith D., Trower P. A.** Opals — a study of beauty.— *Eearth 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.— *Jour. Colloid. and Interface Sci.*, 1968, v. 26, p. 62—69.
- Taliaferro N. L.** Some properties of opal.— *Amer. Jour. Sci.*, 1935, ser. 5, v. 30, p. 450—474.
- Tombs G. A.** Notes on identification of Gilson synthetic opals.— *Austr. Gemmol.*, 1975, v. 12, N 6, p. 179—180.
- Trail H. S.** Silica gels. U. S. Patent 2 572 578, 1951.
- Treadwell W. D., Wieland W.** Silicic acid hydrates.— *Helv. Chim. Acta*, 1930, v. 13, p. 842—864.
- Treadwell W. D., König J. C.** Colloidal silicic acid.— *Helv. Chem. Acta*, 1933, v. 16, p. 468—478.
- Van Bemmelen J. M.** *Jour. anorg. allg. Chem.* 1897, v. 13, 223 p.
- Van Bemmelen J. M.** Nahere 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, p. 1.
- Weyl W. A.** A new approach to surface Chemistry and to heterogeneous catalysis. *Penna State Coll. Miner. Inds. Exp. Sta. Bull.* 1951.
- Weyl W. A.** Atomistic interpretation of the mechanism of solid state reactions and sintering.— *Ceram. Age*, 1952, v. 60, N 5, p. 28—38.
- White J. F.** Silica sols. U. S. Patent 2 375 738, 1945.
- White D. E., Brannock W. W., Murata K. J.** Silica and hot-spring waters.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1956, v. 10, p. 27—59.
- Zsigmondy R., Bachmann W., Stevenson K.** Appl. for Detg. v. p. isotherms of silicic acid gels.— *Z. Anorg. und allg. Chem.*, 1912, v. 75, p. 189.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава I. Минералогия опалов . . . . .</b>	<b>5</b>
Разновидности опалов. Благородный опал . . . . .	—
Физико-химические свойства опалов . . . . .	8
Вода в опалах . . . . .	11
Структура благородных опалов . . . . .	17
Дифракция света в благородных опалах . . . . .	18
<b>Глава II. Синтез благородных опалов и их исследование . . . . .</b>	<b>20</b>
Некоторые аспекты коллоидной химии кремнезема . . . . .	21
Методы синтеза благородных опалов . . . . .	34
Исследования синтетических благородных опалов . . . . .	43
<b>Глава III. Генезис благородного опала по геологическим и экспериментальным данным . . . . .</b>	<b>48</b>
Некоторые особенности месторождений благородного опала . . . . .	—
Источники кремнезема и формы его переноса в природе . . . . .	51
Общие особенности механизмов образования опала . . . . .	52
Генезис благородного опала в свете экспериментального материала . . . . .	57
Заключение . . . . .	60
Литература . . . . .	61