

СТВОРЕННЯ СИНТЕТИЧНИХ АНАЛОГІВ ПРИРОДНОГО ОПАЛУ

Розроблено методи синтезу наночастинок діоксиду кремнію та утворення опалоподібних структур методом гравітаційного осадження. За допомогою методу дифракції рентгенівських променів встановлено, що синтетичні аналоги подібні до природного опалу, а саме є аморфними, про що свідчить гало при куті $2\theta = 23^\circ$. Використання методу ЯМР показало, що спектри ЯМР ^1H та ^{29}Si синтезованих зразків подібні до спектрів ЯМР природних опалів. Досліджувані зразки діоксиду кремнію містять кремній різної конфігурації: зразок I – практично один типу (Q_4), зразок III – три типи ($Q_2 - Q_4$), зразок IV – два типи (Q_3 та Q_4). Отже, в зразках I і IV будова діоксиду кремнію наближена до будови природного опалу. Розмір сферичних часточок діоксиду кремнію у зразках синтетичного опалу розрахований за формулою Стокса відповідно до швидкості їх осадження. Втрати води протягом сушіння зразків близько 10 %.

Ключові слова: опал, опалесценція, іризація, рентгенівська дифракція, ядерний магнітний резонанс.

Вступ. Назва «опал» у перекладі із санскритського «упалас» означає «коштовний камінь» [1]. Існують інші назви цього мінералу і його різновидів: царський опал, арлекін, джиразоль, жиразоль, гідрофан, гіаліт. Опал належить до групи дорогоцінних каменів. Мінерал крихкий, його густина 1,9—2,3 г/см³, твердість за шкалою Мооса 5—6,5, блиск скляний.

Опал — твердий природний гідрогель діоксиду кремнію (аморфний кремнезем) зі змінним вмістом води, залягає в зонах з відносно середньою температурою, утворюється з розчину кремнезему, який, полімеризуючись, зберігає у своєму складі невелику кількість води, спостерігається в ущелинах ледь не всіх різновидів скель [2]. Зазвичай, опал знаходять разом з лімонітом, пісковиками, ріолітом і базальтами. Утворюється в умовах повільного осадження сферичних часточок аморфного кремнезему з водних розчинів. У природі такі умови виникають, коли у вивітрілих породах, найчастіше вулканічної природи, тривалий час зберігається порожнина, що містить чистий розчин кремнезему, який повільно випаровується протягом декількох тисяч років [3]. З часом, особливо за нагрівання, опал може втрачати воду, що зумовлює його помутніння і розтріскування. Для опалу аморфного типу кількість зв'язаної води сягає 20 %. Хімічно зв'язана

вода, за даними Р. Айлера [4], представлена гідроксильними групами у вигляді одиничних або парних груп.

Благородний опал добувають у кількох районах світу; раніше центром його добування була Угорщина, у наш час — передусім Австралія, хоча великі його запаси знайдені й в інших місцях.

Під електронним мікроскопом опал має доволі щільну упаковку субмікроскопічних однакових сферичних утворень — кульок (глобул) діоксиду кремнію, розмір яких можна порівняти з довжиною світлових хвиль; глобули утворюють правильну просторову структуру (правильні порожнини між ними) в масі гелю діоксиду кремнію. Таке їх розміщення зумовлює опалесценцію — гру кольорів видимого спектра, від фіолетового до червоного, мінливу з поворотом каменю, що пов'язано з дифракцією світла під час його проходження через порожнини між сферичними утвореннями або з відбиттям від глобул й інтерференцією світла чи внаслідок відбиття і розкладання світла від найтонших численних тріщин [5]. У неблагородних опалів упакування глобул нерегулярне, іризація відсутня, тобто «гра забарвлення» є псевдохроматичною, не збігається із власним забарвленням мінералу. Гра кольору залежить від величини глобул діоксиду кремнію: за діаметра 300 нм проявляються всі кольори спектра, 200 нм — переважають зелені, блакитно-фіолетові тони, 150 нм — блакитні і фіолетові, за менших розмірів — тільки фіолетові кольори. За наявності найдрібніших включень оксидів заліза, титану, сполук нікелю та інших опал має темне забарвлення. Деякі його різновиди складаються частково із сферичних часточок, простір між ними заповнений пористим або волокнистим агрегатом діоксиду кремнію [6]. Такі опали часто прозорі, але «гри кольору» немає. Існують різновиди, які із зануренням у воду змінюють свій колір, він відновлюється знову на повітрі, що пов'язано з пористою будовою мінералу.

Гра кольору благородного опалу проявляється не в усьому об'ємі індивіда, спостерігається у вигляді іризуючих точок, плям, іскор, що спалахують з поворотом каменю. Основна маса опалу просвічується або напівпрозора, має білий, червонувато-оранжевий і чорний колір. Відповідно розрізняють білі, вогнені й чорні опали. Білі опали є найпоширенішими. Найвище цінують чорні опали з ефектною грою в синьо-зелених тонах, що поєднуються з бронзово-червоними і пурпурними.

Опал біогенного походження складає скелети діатомей, радіолярій та губок. Діатомові водорості, або діатомеї, здатні поглинати розчинний діоксид кремнію із води за дуже низьких його концентрацій. За даними Р. Калверта [7], існує понад 10 000 різновидів діатомей; деякі з них живуть у прісній, інші — в солоній воді. Майже в усіх різновидах зовнішні стінки виповнені діоксидом кремнію. Розміри радіолярій від декількох десятків мікрометрів до 1—3 мм. Їх мінеральний скелет складений на 98 % з аморфного $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ з незначними домішками магнію, кальцію, алюмінію та натрію. Скелет радіолярій — виключно внутрішній

Р. Сивер [8] зазначив, що основний механізм утворення покладів діоксиду кремнію має біохімічний характер. За осадження діоксиду кремнію відповідають різноманітні організми. Приблизно на дві третини його осадки складаються із діатомей, на одну третину — із радіолярій і губок. Мінерали діоксиду кремнію, наприклад яшма і халцедон, імовірно, є продуктами перетворення дуже давніх діатомових відкладів.

Процес отримання часточок за методом Штобера–Фінка–Бона ґрунтується на реакції гідролізу алкоксилів $\text{Si}(\text{OC}_x\text{H}_{2x+1})_4$ у водно-спиртовому роз-

чині за наявності аміаку як каталізатора процесів гідролізу і конденсації. Вже через 5 хв розчин мутніє, що свідчить про початок реакції конденсації, а через 30 хв часточки діоксиду кремнію досягають своїх кінцевих розмірів. Кінцеву реакцію гідролізу можна записати у вигляді $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

В. Штобер і співавтори [9] досліджували вплив різних концентрацій води, аміаку та ефіру на швидкість реакції, морфологію отриманих часточок діоксиду кремнію, їх розміри та однорідність. Установлено, що збільшення концентрації аміаку за інших сталих зумовлює збільшення розмірів часточок діоксиду кремнію і впливає на морфологію, і, отже утворення правильних сфер. Розмір часточок прямо залежить від кількості води в системі. Зазначені автори виявили, що в ході реакції утворюються доволі однорідні часточки діоксиду кремнію, в середньому тільки 5 % загальної їх кількості мають відхилення від середнього діаметра не більше ніж 8 %. Наведена методика була модифікована в нашій роботі, зокрема, була використана різна концентрація розчину аміаку з метою отримання сферичних частинок діоксиду кремнію потрібного розміру.

Мета роботи — синтезувати аналоги природного благородного опалу та дослідити їх властивості методами дифракції рентгенівських променів та ядерного магнітного резонансу (ЯМР).

Об'єкти і методика дослідження. Були синтезовані й досліджені 5 зразків з опалоподібною структурою (0, I—IV). Для отримання зразків змішували відповідно 298,8; 298,8; 100; 298,8 та 149,4 мл 98%-го розчину етилового спирту та 170; 170; 2,2; 85 та 21,3 мл 25%-го розчину аміаку в стакані об'ємом 600 мл. Отриманий розчин перемішували за допомогою мішалки і додавали відповідно 31,2; 31,2; 2,2; 31,2 і 15,6 мл концентрованого тетраетоксисилану. Суспензію перемішували протягом 1 год, після чого лишали в спокої, для того щоб сферичні часточки осіли. Після їх осідання зливали надосадову рідину і сушили осад за кімнатної температури.

Швидкість осідання сферичних часточок була різною, мм/год: зразок 0 — 0,85; зразок I — 0,55; зразок III — 0,3. У зразку IV явного осідання не було помічено, суспензія розділилася на три фракції. Розмір сферичних часточок діоксиду кремнію, розрахований за формулою Стокса [10] відповідно до швидкості їх осадження, становив, нм: зразок 0 — 565; зразок I — 450; зразок III — 345.

Результати та їх обговорення. Метод дифракції рентгенівських променів. За даними рентгенографічних досліджень природні опали можна розділити на дві групи: кристалічні і рентгеноаморфні [11]. Опали зазвичай являють собою суміш аморфного і кристалічного діоксиду кремнію, ступінь кристалічності якого змінюється залежно від походження. Кристалічні фази визначають як кристобаліт і тридиміт. Благородні опали, за даними статті [12], на більшості рентгенограм аморфні і рідко проявляють структуру кристобаліту й тридиміту. При цьому рентгеноаморфність, як правило, властива благородним опалам осадового походження, а опали із вулканічних порід характеризуються структурою кристобаліту і тридиміту [13].

Фазовий склад синтезованих зразків досліджували за методом дифракції рентгенівських променів (рис. 1). Обидва зразки є рентгеноаморфними, про що свідчить гало приблизно при куті $2\theta \approx 23^\circ$, що відповідає літературним даним [14], подібно до глобул діоксиду кремнію у складі природного благородного опалу. (Рентгенограми зразків 0 та IV аналогічні.)

Метод ядерного магнітного резонансу. Синтезовані продукти були досліджені за методами стаціонарного ЯМР (^1H) і високого розділення (MAS

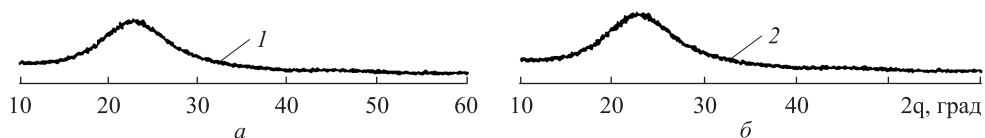


Рис. 1. Рентгенограми синтетичних зразків I (1) і III (2)

Fig. 1. X-ray powder diffraction of synthetic samples of I (1) and III (2)

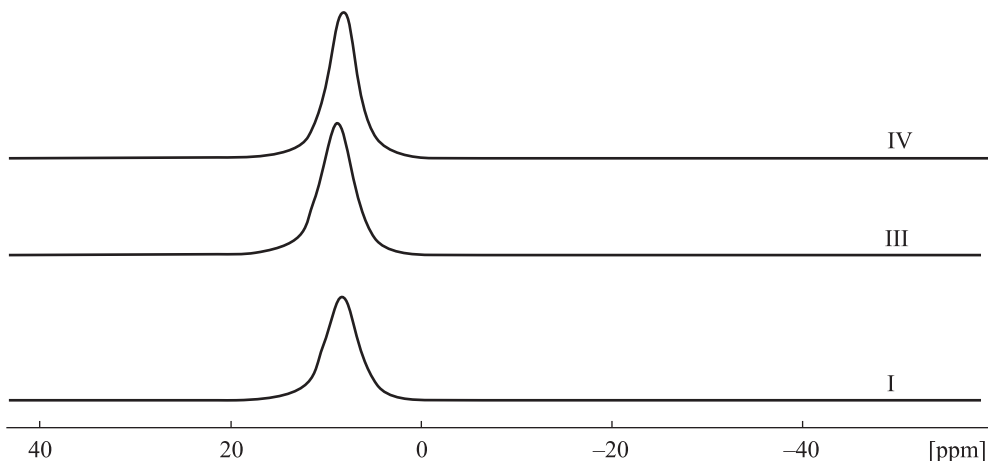


Рис. 2. Спектри ЯМР ^1H зразків I, III та IV синтезованих опалоподібних структур

Fig. 2. Spectra of NMR ^1H of the synthesized opaline structures: samples of I, III and IV

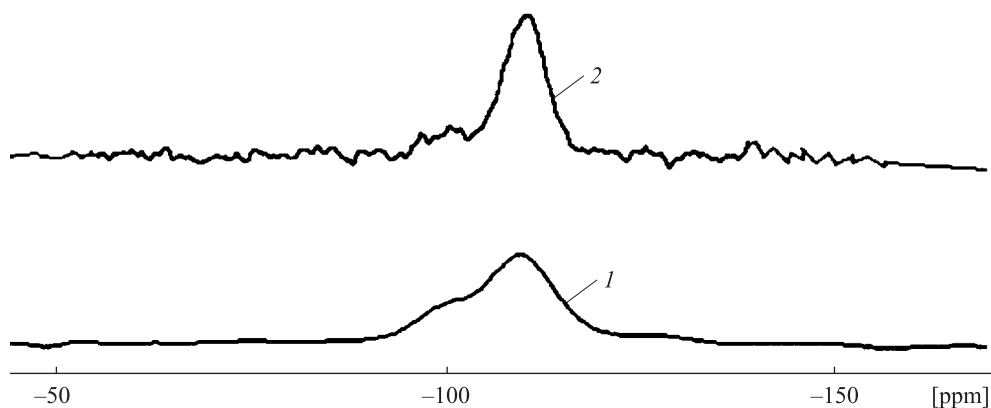


Рис. 3. Спектри ЯМР ^{29}Si : 1 — зразок 0; 2 — природний опал

Fig. 3. Spectra of NMR of ^{29}Si : 1 — a sample 0; 2 — natural opal

ЯМР) на ядрах ^{29}Si (рис. 2, 3). Спектри були записані на імпульсному ЯМР-спектрометрі з Фур'є-перетворенням AVANCE 400 (Bruker). Хімічний зсув δ вимірювали в мільйонних частках (ppm) відносно тетраметилсилану (ТМС). Ширину лінії $\Delta\nu_{1/2}$ визначали на половині висоти. Спектри ЯМР на ядрах ^1H та ^{29}Si синтезованих структур подібні до спектрів ЯМР природних опалів.

Зіставлення отриманих спектрів виявило їх подібність до спектрів природних опалів [15]. Аналіз спектрів (рис. 4) показав, що у зразку I кремній

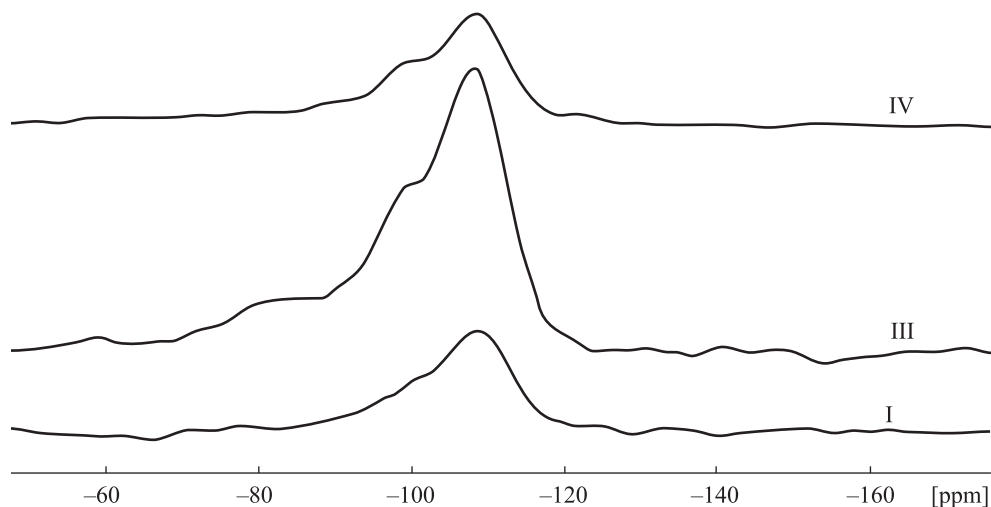
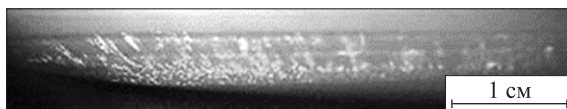


Рис. 4. Спектри MAS ЯМР ^{29}Si зразків I—IV

Fig. 4. Spectra of MAS NMR ^{29}Si of samples I-IV

Рис. 5. Стакан з осадом кремнезему. Зразок IV

Fig. 5. Image the sample of IV



наявний у конфігурації Q_4 ($\delta = -109$ ppm), у зразку III — у конфігураціях трьох типів: Q_2 ($\delta \approx -90$ ppm), Q_3 ($\delta \approx -104$ ppm) та Q_4 , у зразку IV — двох типів (Q_3 і Q_4). Резонанс ^1H у зразку I $\delta = -6$ ppm, у зразку III $\delta = -4$ ppm, у зразку IV $\delta = -6$ ppm.

Гравіметричні дослідження. З метою визначення кількості адсорбованої води зразки синтезованих опалоподібних структур 0, I й III висушували протягом 5 год у термостаті за температури 120°C . Через кожну годину зразки зважували. Дослідження показали, що вже через 1 год після інкубації зразків у термостаті за температури 120°C вони втрачають близько 10 % маси через втрати води. Подальша інкубація в термостаті не приводить до її значних втрат. Зроблено висновок, що під час сушіння до постійної маси кількість води, що втрачається, становить близько 10 % для всіх синтезованих зразків.

У процесі прожарювання таких самих синтезованих зразків у муфельній пічці за температури 250°C протягом 1 год зразки втрачають близько 10 % маси через випарювання води.

Під час інкубації протягом 16 год за температури 12°C висушені зразки сорбують воду з повітря, при цьому приріст маси становить близько 5 % маси зразка. За повторного висушування цих зразків до постійної маси при 120°C кількість десорбованої води становила близько 5 % загальної маси зразка, тобто кількість води сорбованої та десорбованої відповідає кількості, яка характерна для природних опалів.

Візуальні дослідження. За грою кольорів опалу можна приблизно оцінити розмір глобул кремнезему, що його складає. Гра кольору пов'язана зі сферами діоксиду кремнію, що утворюють впорядковану кубічну або гексагональну щільну упаковку. Правильність розмірів сфер та їх впорядкованість визначають якість опалу.

Колір синтезованого зразка змінюється залежно від кута падіння променів світла. Гра кольору зразка природного опалу дуже близька. Спостерігаються яскраві кольори — малиновий, жовтий, зелений. Це засвідчує, що розмір часточок близький до розміру часточок кремнезему в природному опалі і становить 300—400 нм. На рис. 5 гра кольору подібна до такої природного благородного опалу, що вказує на періодичну та щільну структуру.

У синтезованих зразках 0, I і III спостерігається гра кольорів, але вони не дуже яскраві та візуально їх важко побачити. Це засвідчує, що розміри глобул кремнезему мають великий діапазон і їх структура недостатньо впорядкована.

Висновки. Розроблено методику синтезу та створено синтетичні аналоги природного благородного опалу. Технологія синтезу зразків відрізняється одна від одної, а саме різним співвідношенням ТЕОС до розчину аміаку.

Методом рентгенівської дифракції виявлено, що створені зразки є рентгеноаморфними, про що свідчить гало приблизно при куті $2\theta \approx 23^\circ$. Методом ЯМР показано, що спектри ЯМР ^1H та ^{29}Si синтезованих зразків подібні до спектрів ЯМР природного благородного опалу. Діоксид кремнію цих зразків має різну конфігурацію: зразок I практично одного типу (Q_4), зразок III — трьох типів (Q_2 , Q_3 і Q_4), зразок IV — двох типів (Q_3 та Q_4). Аморфні глобули кремнезему, що утворюють впорядковану структуру або щільну упаковку зумовлюють дифракційні кольори в широкому інтервалі спектра. Особливістю опалу є іризація — радужна гра кольору, що змінюється з кожним поворотом каменя. Причина її — явище відбивання й інтерференції світла на періодичних структурах утвореними глобулами діоксиду кремнію. Синтетичні аналоги, а саме зразки I та IV, найбільш наближені до природного опалу.

За допомогою гравіметричного аналізу розраховано кількість води, яку втрачають зразки протягом 5 год сушіння у термостаті за температури 120°C . Зроблено висновок, що за сушіння до постійної маси втрати води становлять близько 10 % для всіх синтезованих зразків.

Методом візуальних досліджень показано, що сферичні часточки діоксиду кремнію мають щільну упаковку, яка притаманна періодичній структурі природних опалів. Колір синтезованого зразка змінюється залежно від кута падіння променів світла і дуже близький до гри кольорів природного благородного опалу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ферсман А.Е. Рассказы о самоцветах. — Л.: Лениздат, 1954. — 227 с.
2. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцев Л.К. Благородные опалы. — Новосибирск: Наука, 1987. — 184 с.
3. Connah T.H., Hubble J.D. Laterites // J. Geol. Soc. Australia. — 1960. — Vol. 7. — P. 373—386.
4. Айлер Р. Химия кремнезема. — М.: Мир, 1982. — 1127 с.
5. Sanders J.V. Colour of precious opal // Nature. — 1964. — Vol. 204, N 4964. — P. 1151—1153.
6. Pense J. Elektronenmikroskopische Untersuchungen and Calcedon und Edelopal // Zeitsch. Deutsch. Ges. Edelsteinkunde. — 1964. — N 50. — P. 25.
7. Calvert R. Diatomaceous Earth. — New York: Chemical Catalog Co., 1930.
8. Siever R. The silica budget in the sedimentary cycle // Amer. Mineral. — 1957. — Vol. 42. — P. 821—841.
9. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // Colloid and Interface Sci. — 1968. — Vol. 26. — P. 62—69.

10. *Физический энциклопедический словарь* // Ред. А.М. Прохоров. — М.: Сов. энцикл. — 1983. — 725 с.
11. *Забелин В.А.* Изучение кристаллической структуры кремнезема опалов и опалосодержащих пород // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1962. — Ч. 91, вып. 3 — С. 343—350.
12. *Jones J.B., Senders J.V., Segnit E.R.* Structure of opal // *Nature*. — 1964. — Vol. 204, N 4962. — P. 990.
13. *Darrah P.J., Sanders J.V.* The origin of colour of opal // *Gems and Gemmol.* — 1965. — Vol. 11, N 10. — P. 291—298.
14. *Stuard J.A., Geoffrey E.H., Erian H.C.* A solid state ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of opal and other hydrous silicas // *Amer. Mineralogist.* — 1991. — Vol. 76. — P. 1863—1871.
15. *Graetsch H., Gies H., Topalovic I.* NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals // *Phys. Chem Minerals.* — 1994. — Vol. 21. — P. 166—175.

Надійшла 20.03.2013

Ю.В. Карданец, Н.А. Дудченко, А.Б. Брик, А.М. Калиниченко

СОЗДАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ ПРИРОДНОГО ОПАЛА

Разработаны методы синтеза наночастиц диоксида кремния и образования опалоподобных структур методом гравитационного осаждения. С помощью метода дифракции рентгеновских лучей установлено, что синтетические аналоги подобны естественному опалу, а именно являются аморфными, о чем свидетельствует гало при угле $2\theta = 23^\circ$. Использование метода ЯМР показало, что спектры ЯМР ^1H та ^{29}Si синтезированных образцов подобны спектрам ЯМР естественных опалов. Исследуемые образцы диоксида кремния содержат кремний разной конфигурации: в обр. I — практически одного типа (Q_4), в обр. III — трех типов (Q_2 — Q_4), в обр. IV — двух типов (Q_3 и Q_4). В обр. I и IV строение диоксида кремния подобно строению естественного опала. Размер сферических частиц диоксида кремния в образцах синтетического опала рассчитан по формуле Стокса соответственно скорости их осаждения и составил: 565 нм для образца 0; 450 нм для образца I; 345 нм для образца III. Потери воды в течение сушки образцов около 10 %.

Ключевые слова: опал, ядерный магнитный резонанс, синтетические аналоги, дифракция рентгеновских лучей, опаловидная структура.

Yu. V. Kardanets, N. O. Dudchenko, O. B. Brik, A. M. Kalinichenko

CREATING SYNTHETIC ANALOGUES OF THE NATURAL OPAL

The authors describe the procedure of silica nanoparticles synthesis with further formation of opaline structures. Silica nanoparticles were obtained by tetraethoxysilane hydrolysis in ethanol-water mixture, catalysed by ammonia. Formation of opaline structures was carried out by sedimentation technique. The method of X-ray diffraction shows that created synthetic analogues are similar to natural opal, namely, they are amorphous. This is evidenced by the halo at an angle of $2\theta = 23^\circ$. ^1H and ^{29}Si NMR spectra of synthesized samples are similar to the NMR spectra of natural opal. It was shown that synthesized samples are formed by silicon dioxide of different configurations: sample I consists of silicon dioxide of almost one type of silicon configuration — Q_4 , sample III consists of silicon of three configurations — Q_2 , Q_3 and Q_4 , sample IV consists of silicon of two configurations — Q_3 and Q_4 . This indicates that samples I and IV are structurally close to natural opal. The size of spherical silicon dioxide particles in the structure of synthetic opaline structures, calculated by Stokes equation, was 568 nm for sample 0, 450 nm for sample I and 345 nm for sample III. The water content that has been lost during the drying of the samples was 10.2 % for the sample 0, 11.7 % for sample I and 11.6 % for the sample III. Obtained structures possess the play of colour.

Key words: opal, nuclear magnetic resonance, synthetic analogues, X-ray diffraction, opal-like structure.