

© Потапов В. В. *, Камашев Д. В. **

Синтез благородного опала в гидротермальном растворе

* Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Россия, 683002, Петропавловск-Камчатский, Северо-восточное шоссе, 30, а/я 56

** Институт геологии УрО РАН, Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Результаты изучения нуклеации ортокремниевой кислоты и роста коллоидных частиц кремнезема в гидротермальном растворе сопоставлены с данными по образованию надмолекулярных матриц благородного опала. Проведена серия экспериментов по образованию упорядоченных надмолекулярных структур в модельном растворе осаждением коллоидных частиц кремнезема, полученных гидролизом тетраэтоксисилана в органическом растворителе. Изучено влияние концентрации компонентов, размера частиц, pH и температуры модельного раствора на тип упаковки сферических частиц в надмолекулярную структуру. Результаты экспериментов можно использовать для выяснения механизмов образования благородного опала и разработки методов получения трехмерных нанокомпозитов.

Введение. Образование коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе происходит в результате нуклеации и поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты, поступивших в гидротермальный раствор в ходе его химического взаимодействия с алюмосиликатными минералами пород в недрах гидротермальных систем при повышенных температуре и давлении [1–3].

Общее содержание C_t (моль/кг) кремния в слабоминерализованном растворе при химическом взаимодействии с породами можно оценить по растворимости α -кварца в чистой воде [4]

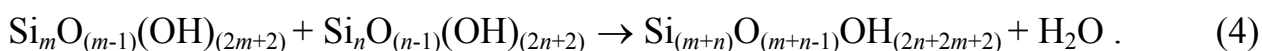
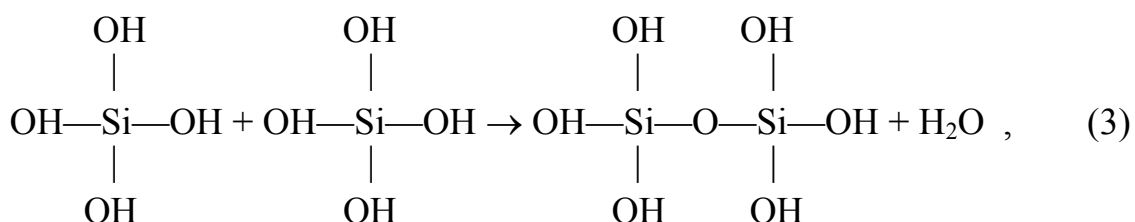
$$\lg(C_t) = -1.468 + 252.9/T - 3.217 \cdot 10^5/T^2. \quad (1)$$

В результате восходящей фильтрации в трещиновато-пористых породах гидротермальных месторождений или при подъеме в продуктивных скважинах геотермальных электрических станций (ГеоЭС) давление и температура раствора снижаются. При этом происходит разделение раствора на паровую и жидкую фазы. Вследствие этого водный раствор становится пересыщенным относительно растворимости аморфного кремнезема C_e (моль/кг), зависимость

которой от абсолютной температуры T для чистой воды подчиняется следующему уравнению [5]:

$$\lg(C_e) = -0.1185 - 1.126 \cdot 10^3/T + 2.3305 \cdot 10^5/T^2 - 3.6784 \cdot 10^7/T^3, \quad (2)$$

Состояние мономерной ортокремниевой кислоты в пересыщенном водном растворе нестабильно. Пересыщение раствора вызывает нуклеацию и поликонденсацию молекул кремнекислоты по силанольным группам, образование силоксановых связей и частичную дегидратацию согласно следующим реакциям [6]:



Результаты исследования физико-химических характеристик коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе необходимы для совершенствования модели минералообразования в гидротермальных системах [7], а также для разработки технологии извлечения и утилизации кремнезема гидротермального теплоносителя [1–3]. В данной статье представлены экспериментальные данные, которые могут быть использованы для изучения механизма образования благородного опала и разработки методов получения трехмерных нанокомпози- тов.

Нуклеация и полимеризация молекул ортокремниевой кислоты с образованием коллоидных частиц. На основе классических представлений о нуклеации разработали модель [8], согласно которой пересыщение $S_M(T)$, равное C_s/C_e (C_s – концентрация ортокремниевой кислоты), и pH – это основные факторы, определяющие скорость нуклеации I_N^0 кремниевой кислоты в водном растворе,

$$I_N^0 = Q_{LP} \cdot Z \cdot (R_{md} \cdot A_{cr} \cdot N_A \cdot M_{Si}^{-1}) \cdot \exp(-\Delta F_{cr}/k \cdot T) , \quad (5)$$

где ΔF_{cr} – изменение свободной энергии, связанное с образованием ядра критического радиуса R_{cr} и коэффициентом σ_{sw} поверхностного натяжения на грани-

це кремнезем–вода, A_{cr} – площадь поверхности ядра критического радиуса, $A_{cr} = 4 \cdot \pi \cdot R_{cr}^2$, $R_{md}(\text{pH}, T)$ – скорость молекулярного отложения SiO_2 на твердой поверхности [$\text{г} \cdot (\text{см}^2 \cdot \text{мин})^{-1}$], k – постоянная Больцмана, M_{Si} – молекулярная масса SiO_2 , N_A – число Авогадро, Q_{LP} – фактор Лозэ–Паунда, $Q_{LP} = 3.34 \cdot 10^{25} \text{ кг}^{-1}$, Z – фактор Зельдовича. Зависимости ΔF_{cr} , R_{md} и Z от температуры и pH раствора определяются набором аналитических функций либо их интегралов, приведенных в [8].

Максимальная скорость нуклеации I_N^0 , выраженная уравнением (5), достигается через некоторое время, превышающее время индукции τ_{in} , необходимое для роста и формирования стабильной популяции частиц с размерами, близкими к критическому. Значение I_N^0 соответствует скорости нуклеации частиц с радиусом, несколько превышающим критический, и количеством молекул SiO_2 , равным $n = n_{cr} + 0.5/Z$. Временная зависимость $I_N(t)$ имеет вид [8]

$$I_N(t) = I_N^0 \cdot (1 - e^{-t/\tau_{in}}), \quad (6)$$

где τ_{in} – время индукции выражается формулой [8]

$$\tau_{in} = 1.08 \cdot 10^{-6} \cdot (6 \cdot R_{md})^{-1} \cdot (Q_{LP} \cdot Z \cdot R_{cr}^2 \cdot \exp(-\Delta F_{cr}/k \cdot T))^{-0.25}. \quad (7)$$

Моделирование нуклеации ортокремниевой кислоты на основе уравнений (1, 2, 5–7) позволили установить зависимость критического радиуса, скорости нуклеации, времени индукции от температуры и pH раствора (табл. 1, 2). Расчеты показали, что значения критического радиуса R_{cr} при условиях, характерных для гидротермального раствора Мутновского месторождения (pH = 8.7, $C_t = 700 \text{ мг/кг}$) увеличиваются от 0.3 до 2.3 нм с ростом температуры от 20 до 153 °C (табл. 1). Рост температуры и снижение pH раствора одинаковым образом влияет на время индукции, концентрацию и конечный размер частиц (табл. 1, 2): с ростом температуры уменьшается скорость нуклеации I_N и увеличивается время индукции τ_{in} , снижается концентрация частиц N_p и увеличивается конечный средний радиус частиц R_f . В общем случае скорость процессов нуклеации и роста частиц, конечный размер частиц и их концентрация зависят от температуры, pH раствора и размеров и количества ядер, присутствующих в растворе до начала нуклеации.

После завершения полимеризации часть кремния продолжает оставаться в виде молекул ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 в равновесии с коллоидным кремнеземом. Концентрация кремнекислоты близка к растворимости C_e аморфного кремнезема при данной температуре раствора. Кроме коллоидных частиц и молекул кремнекислоты H_4SiO_4 в растворе присутствует небольшое количество ионов кремниевых кислот (H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_3^- и т.д.) и молекулы поликремниевых кислот. Как следует из результатов [9], при температуре 20–180 °С и $\text{pH} = 7.0\text{--}9.2$ доля димеров по отношению к ортокремниевой кислоте, концентрация которой близка к растворимости $C_e(T)$, не превышает 1.0 %, доля тримеров 0.1 %, тетрамеров и низкомолекулярных циклических полимеров (до 6 единиц SiO_2) < 0.1 %. Доля ионов H_3SiO_4^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ при этих условиях не превышает 14.0 %.

Кинетику реакции полимеризации кремнекислоты изучали при температуре 20 °С и pH от 5.0 до 9.4 в растворах скважин Мутновского месторождения. Концентрации основных компонентов в растворе имели следующие характерные значения (мг/кг): $\text{Na}^+ - 239.4$, $\text{K}^+ - 42.0$, $\text{NH}_4^+ - 1.1$, $\text{Ca}^{2+} - 1.6$, $\text{Mg}^{2+} - 0.72$, $\text{Li}^+ - 0.71$, $\text{Fe}^{2+} - 0.1$, $\text{Al}^{3+} - 0.27$, $\text{Cl}^- - 198.5$, $\text{SO}_4^{2-} - 192.1$, $\text{HS}^- - 5.0$, $\text{HCO}_3^- - 81.0$, $\text{CO}_3^{2-} - 19.9$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 106.9$, $\text{SiO}_2 - 680.0$, $\text{pH} = 9.2$; минерализация $M_h = 1638.9$ мг/кг, ионная сила раствора $I_s = 0.01422$ моль/кг.

В экспериментах получены следующие значения пересыщения S_m (мг/кг), равного $(C_s - C_e)$, при 20 °С, $\text{pH} = 8.4$ и различных длительностях реакции полимеризации (t_p): $t_p = 0$ ч – $S_m = 229.9$ мг/кг, 1.0 ч – 139.3 мг/кг, 2.0 ч – 73.7 мг/кг, 3.0 ч – 41.2 мг/кг, 4.0 ч – 29.9 мг/кг, 5.0 ч – 22.4 мг/кг, 24.0 ч – 6.8 мг/кг.

Математическая обработка экспериментальных данных показала, что зависимость $\ln S_m(t_p)$ близка к линейной. Таким образом установлено, что реакция полимеризации ортокремниевой кислоты в гидротермальном растворе является реакцией первого порядка и константа скорости реакции полимеризации k_p при 20 °С равна 0.485 ч^{-1} :

$$S_m(t_p) = S_0 \cdot \exp(-k_p \cdot t_p) , \quad (8)$$

где S_0 определяется начальным условием $S_0 = S_m(t_p = 0)$. Снижение pH подкислением раствора приводило к уменьшению константы k_p . При pH = 5.0 значительные изменения концентрации C_s происходили только через 5–7 сут после начала реакции.

Размеры коллоидных частиц кремнезема в гидротермальном растворе. Размеры коллоидных частиц кремнезема, сформировавшихся в гидротермальном растворе в ходе нуклеации и полимеризации, и коэффициенты диффузии измеряли методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС). Эксперименты были выполнены на фотонном корреляционном спектрометре класса PhotoCor Complex. Длина волны излучения He-Ne лазера $\lambda_f = 633$ нм.

Программное обеспечение приборного комплекса позволяет обрабатывать сигналы, поступившие в систему счета фотонов, накапливать измерения корреляционной функции в разных точках, строить графики корреляционной функции. На основе математического аппарата теории квазиупругого рассеивания монохроматического света на отдельных центрах программа рассчитывает по значениям корреляционной функции время корреляции, коэффициент диффузии частиц определенного размера, которые участвуют в рассеивании света, определяет концентрацию частиц с размерами в определенном интервале и вычисляет их средний размер. Связь между коэффициентом диффузии D сферической частицы и радиусом r задается уравнением Стокса–Эйнштейна

$$D = k \cdot T / (6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot r) , \quad (9)$$

где μ – динамическая вязкость раствора.

В табл. 1 представлены результаты измерения в одной из проб гидротермального раствора в виде зависимости амплитуды рассеивания монохроматического лазерного света с длиной волны 633.0 нм S_{am} от радиуса частиц r . Амплитуда рассеивания S_{am} пропорциональна количеству частиц с радиусами в соответствующем диапазоне величин. Математическая обработка данных по рассеиванию света проведена для частиц с радиусами от 1.0 до 10 000 нм. Средний радиус R_{poly} , определенный как радиус, при котором достигается максимум ам-

плитуды рассеивания S_{am} , для частиц указанной пробы раствора был 11.09 ± 0.18 нм (табл. 3). Коэффициент диффузии, соответствующий такому радиусу, согласно уравнению (9) равен $D = (1.92 \pm 0.03) \cdot 10^{-7}$ см²/с (табл. 3).

Основная масса частиц имеет размеры от 1.0 до 50.0 нм (табл. 3), за пределами этого диапазона амплитуда S_{am} заметно уменьшается. Количество частиц с радиусами свыше 100.0–200.0 нм относительно мало. Исследования, выполненные методом ФКС в других пробах гидротермального раствора, подтвердили этот вывод. Средний радиус частиц в гидротермальном растворе, по данным ФКС принимает значения от 7.0 до 25.0 нм [1].

Образование из гидротермального раствора надмолекулярных структур благородного опала, состоящих из частиц размером порядка сотен нанометров, возможно, идет двумя путями: 1) синтез происходит в условиях повышенной температуры, чему соответствует больший размер первичных частиц кремнезема, формирующихся в результате нуклеации и полимеризации; в этом случае рост температуры приводит к снижению скорости нуклеации, уменьшению концентрации частиц и увеличению их среднего радиуса; 2) в гидротермальном растворе может происходить образование комплексов (агрегатов) первичных частиц сферической формы; при этом размеры агрегатов значительно превосходят размеры первичных частиц.

Одним из свидетельств возможности образования комплексов коллоидных частиц кремнезема в потоке гидротермального раствора вблизи стальной поверхности трубопровода являются снимки твердых отложений, полученные методом электронной микроскопии [10] (рис. 1). Изображения получены последовательно в различные моменты времени и отражают стадии процесса роста твердых отложений из потока раствора на поверхности трубопровода. Уже на первой стадии процесса, когда на поверхности трубопровода происходит закрепление сферических частиц, которые впоследствии становятся одиночными центрами роста комплексов, диаметр частиц достигает 1 мкм = 1000 нм (рис. 1, а). На второй стадии за счет роста первичных центров образуются комплексы с диаметрами порядка 5 мкм (рис. 1, б), которые на третьей стадии ук-

рупняются и срастаются между собой с образованием агрегатов размерами порядка десятков микрон, заполняющие пустоты на поверхности и формирующие сплошной слой твердых отложений (рис. 1, в). Диаметр частиц, прикреплявшихся к поверхности трубопровода на первой стадии, был гораздо больше, чем диаметр коллоидных частиц кремнезема после завершения нуклеации и полимеризации в гидротермальном растворе (табл. 3). Следовательно, при течении раствора вблизи поверхности проводящего канала может происходить агрегация частиц с образованием сферических комплексов с диаметрами от нескольких сотен до тысячи нанометров. Возможно, вблизи поверхности канала изменяется соотношение между силами электростатического отталкивания и молекулярного притяжения, что нарушает устойчивость частиц и приводит к их объединению.

Гидролиз тетраэтоксисилана и методика получения монодисперсных частиц кремнезема. Для изучения механизмов и условий образования в гидротермальном растворе надмолекулярных кристаллических структур благородного опала с размерами частиц несколько сот нанометров нами выполнены эксперименты с монодисперсными сферическими частицами кремнезема (МСЧК), полученными по методу [11] при гидролизе эфира ортокремниевой кислоты (тетраэтоксисилана, ТЭОС) в органическом растворителе с использованием стабилизатора – аммиака.

С целью увеличения числа наборов средних диаметров монодисперсных частиц кремнезема и повышения степени их монодисперсности внутри каждого набора нами были проведены эксперименты, направленные на выявление оптимальных условий синтеза, а также на совершенствование методов подготовки тетраэтоксисилана. С этой целью эксперимент был проведен при различных температурах (10, 20 °C), значениях pH (7.5–10) и соотношениях компонентов системы $C_2H_5OH-NH_3-H_2O$ (табл. 4). В результате исследования полученных золей кремнезема была предложена комбинированная методика подготовки ТЭОС к реакции гидролиза, основанная на комбинации методик [12] и [13].

Высокие требования к чистоте исходных реагентов заставили обратить особое внимание на процесс их очистки. Необходимый в качестве стабилизатора аммиак «осч» (ГОСТ 24147-80) применялся в виде водного раствора с плотностью $\rho_{\text{NH}_4\text{OH}} = (0.909 \pm 0.001) \text{ кг/дм}^3$, что соответствует $(24.4 \pm 0.3) \text{ мас. \%}$ содержания основного вещества.

Исходный этиловый спирт был высушен над безводным сульфатом меди и перегнан дважды в интервале температур $78\text{--}79^\circ\text{C}$ при температуре кипения чистого вещества 78.33°C . Плотность полученного спирта $\rho_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = (0.801 \pm 0.001) \text{ кг/дм}^3$ соответствует $(97.5 \pm 0.3) \text{ мас. \%}$ содержания этанола.

Тетраэтоксисилан вначале дважды перегнали в температурном интервале $166\text{--}174^\circ\text{C}$, а затем подвергали фракционной перегонке, в результате которой были получены две фракции $166\text{--}168^\circ\text{C}$ и $168\text{--}174^\circ\text{C}$. Предварительно очищенный подобным образом ТЭОС был обработан $0.5 \text{ \%}$ -м водным раствором аммиака в течение 20 мин с соотношением эфир : водный раствор аммиака = $5 : 1$, а затем водой в таком же объемном соотношении.

Получены золи кремнезема, содержащие наборы монодисперсных частиц со средними диаметрами от 200 до 600 нм, без применения многоступенчатого доращивания частиц. Широкий интервал размеров частиц кремнезема связан, по нашему мнению, с тем фактом что, в результате реакции предварительного гидролиза происходит образование промежуточных соединений (гидроксиди-силоксанов), дальнейший гидролиз которых и приводит к образованию более монодисперсных частиц кремнезема.

Таким образом, предложенная нами комбинированная методика синтеза надмолекулярных структур кремнезема позволяет получать монодисперсные частицы диаметром от 200 до 600 нм в интервале соотношений концентраций компонентов $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O}$, равных (мас. %) $(91.0\text{--}68.8) : (1.4\text{--}7.1) : (7.3\text{--}24.1)$ при концентрации ТЭОС 0.28 моль/дм^3 .

Результаты экспериментов по получению надмолекулярных структур кремнезема при различных параметрах модельного раствора. Следующим

после получения монодисперсных золей этапом синтеза надмолекулярных структур является их осаждение в упорядоченную матрицу. Осаждение частиц размерами от 100 до 1000 нм подчиняется уравнению Стокса

$$W_{oc} = \frac{d^2 g(c_i - c)}{18\mu}, \quad (10)$$

где d – диаметр частицы (м), g – ускорение свободного падения (м/с^2), ρ_i – плотность твердой частицы (кг/м^3), ρ – плотность среды (кг/м^3), μ – вязкость среды ($\text{Н}\cdot\text{с/м}^2$).

Осаждение частиц кремнезема проводили в длинных (800 мм) стеклянных трубках с внутренним сечением 1 мм с измерением глубины продвижения границы дисперсионная среда – коллоидный раствор во времени. Полученные результаты в сравнении с рассчитанными теоретически представлены в табл. 5.

В экспериментах по осаждению немонадисперсных частиц нами было отмечено разделение суспензии на страты, проявляющееся с определенной периодичностью в зависимости от соотношения компонентов системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ что, очевидно, указывает на дискретность размеров формирующихся частиц кремнезема. Сравнение экспериментальных и рассчитанных теоретически значений скоростей осаждения показывает, что в случае относительно малых (менее 600 нм) размеров частиц скорости их осаждения значительно ниже расчетных.

С одной стороны, снижение скорости осаждения может являться результатом образования в сгущенной суспензии различных плоских агрегатов из сферических частиц, поскольку для маленьких сфер кремнезема и соответствующих им низких концентрациях, потенциал определяющих ионов и силы электростатического отталкивания относительно малы. Увеличение размеров частиц и соответствующее этому, как показали эксперименты, увеличение рН раствора препятствует агрегации, вследствие чего экспериментальные скорости осаждения приближаются к расчетным.

Анализ формирующихся надмолекулярных структур в зависимости от скорости осаждения МСЧК показал, что оптимальной скоростью осаждения монодисперсных частиц кремнезема, при которой происходит образование упорядо-

ченных опаловых матриц, является значение не более 10 мм в сутки, превышение которой приводит к нарушениям в структуре (рис. 2). В связи с осаждением дисперсной фазы в зоне роста надмолекулярного кристалла (более 48 мас. %), что увеличивает дефектность образующейся матрицы.

Известно, что сферические частицы кремнезема являются вторичными образованиями [14] и, в свою очередь, состоят из частиц меньшего размера. В то же время полученные нами результаты по осаждению свидетельствуют о наличии еще одного уровня агрегации. Таким образом, на основании имеющихся и полученных экспериментальных данных предложена иерархическая модель образования сферической частицы кремнезема (рис. 3). Согласно этой модели, образующиеся в результате конденсации разветвленные полимерные цепочки полисилоксанов за счет стремления поверхностной энергии к минимуму сворачиваются в первичные сферические частицы кремнезема диаметром 2.5–3.0 нм. Агрегация подобных первичных частиц приводит к образованию вторичных сфер диаметром 10–50 нм, дальнейшая агрегация которых приводит к образованию крупных сферических частиц кремнезема (200–600 нм), из которых, в свою очередь, складывается надмолекулярная структура. Наблюдаемый интервал размеров вторичных и конечных сфер кремнезема обеспечивается влиянием концентрации исходных компонентов системы на размер первичного зародыша.

Таким образом, тот факт, что размеры частиц не образуют непрерывного ряда и имеют дискретный характер, а также имеют значительно более низкие относительно расчетных скорости осаждения, объясняется иерархической структурой агрегатов аморфных сферических образований. Зависимость размеров коллоидных частиц от концентрации компонентов реакции была предложена в [15] и представляет собой параболу. Полученные нами зависимости размеров образующихся частиц кремнезема от концентрации воды в системе (как одного из участников реакции гидролиза) носят периодический характер, что отличается от зависимости в [15], особенно в области низких концентраций (рис. 4).

Это, на наш взгляд, связано с тем, что в процессе иерархической агрегации значения размеров конечных сфер кремнезема не могут образовывать непрерывного ряда, что наблюдается экспериментально. Однако общий характер зависимости вполне сопоставим с предложенной в [15], которая обладает тонкой периодической (колебательной) структурой, что особенно сильно проявляется в области низких концентраций и размеров частиц. Это связано, по видимому, с маленьким шагом дискретности (размер первичного зародыша порядка 2.5 нм) вследствие чего она нивелируется в области сферических частиц кремнезема больших размеров.

Согласно имеющимся в настоящее время данным по структурным исследованиям природного благородного опала установлено, что его образование происходит в щелочных ($\text{pH} > 7$) средах [16], а наиболее характерным типом структурирования сферических частиц кремнезема в опаловую матрицу является их упорядочение по принципу плотнейших упаковок. Эксперименты показали наличие прямой зависимости типа упаковки от концентрации воды, ионов аммония и размеров частиц кремнезема. Подобная зависимость является следствием различных скоростей осаждения частиц кремнезема и значений pH среды (рис. 5). Действительно, при высоких значениях pH среды осаждения мы имеем оседающие сферические частицы кремнезема, окруженные плотной оболочкой противоионов, что вызывает их электростатическое отталкивание от поверхности аналогично заряженных глобул, находящихся в надмолекулярной структуре. Как следствие мы имеем максимальное заполнение пространства по принципу плотнейшей упаковки.

Ситуация меняется при низких значениях pH и маленьких размерах (менее 400 нм) частиц кремнезема, что приводит к снижению концентрации противоионов и, следовательно, силы их электростатического отталкивания. При медленном осаждении данных частиц на поверхность надмолекулярной структуры, между ними и частицами на поверхности могут образовываться связи, препятствующие осаждению частиц в наиболее выгодных позициях, что приводит к снижению коэффициента заполнения пространства частицами.

Согласно полученным данным, тип упаковки сферических частиц в опаловых матрицах зависит от pH золя и размеров сфер кремнезема (рис. 5). При pH 7.5–8.0 реализуется преимущественно примитивная кубическая упаковка частиц. Повышение pH до 8.5–9.0 приводит к образованию гексагональной упаковки при соответствующем увеличении размеров частиц. При более высоких значениях pH формируется плотнейшая упаковка, характерная для природного благородного опала. Полученные нами данные с учетом ограничений, связанных с условиями проведения синтеза, могут быть использованы для определения кислотно-щелочных условий формирования благородного опала в природе.

Зависимости формы и организации частиц от концентрации аммиака в системе и от температуры реакции синтеза отражены на рис. 6.

Заключение. Согласно результатам моделирования нуклеации молекул ортокремниевой кислоты процессы образования и роста коллоидных частиц кремнезема в гидротермальном растворе активно развиваются при температуре ниже 120–150 °C, при 150–170 °C длительность процессов возрастает. При температуре выше 170–180 °C коллоидные частицы кремнезема не образуются.

Как показали результаты моделирования нуклеации ортокремниевой кислоты и измерения методом фотонной корреляционной спектроскопии радиусы основной части коллоидных частиц кремнезема в пробах гидротермального раствора после завершения нуклеации и роста распределены в диапазоне 1.0–50.0 нм, средние радиусы $R = 7.0\text{--}25.0$ нм. Эти размеры частиц гораздо меньше размеров частиц, из которых составлены надмолекулярные структуры благородного опала. По нашему мнению, это указывает на формирование агрегатов из первичных частиц в ходе гидротермального минералообразования опала. Одним из возможных объяснений образования агрегатов коллоидных частиц является нарушение устойчивости частиц вблизи поверхности проводящего канала при течении гидротермального раствора.

Оптимальная скорость осаждения частиц кремнеземом, необходимая для упаковки монодисперсных сферических частиц кремнезема в надмолекулярную

структуру составляет значения до 10 мм/сут, при более высоких скоростях происходит нарушение упорядоченной структуры, что связано, по нашему мнению, с высоким содержанием дисперсной фазы в зоне роста надмолекулярного кристалла.

Тип упаковки сферических частиц в структуру зависит от pH золя и размеров сфер кремнезема. При pH 7.5–8.0 реализуется преимущественно примитивная кубическая упаковка частиц. Повышение pH до 8.5–9.0 и приводит к образованию примитивной гексагональной упаковки. Дальнейшее увеличение $\text{pH} > 9$ дает плотнейшую упаковку, характерную для природного благородного опала.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. *Потанов В. В.* Коллоидный кремнезем в гидротермальном растворе. Владивосток: Дальнаука, 2003. 216 с.
2. *Потанов В. В.* Осаждение аморфного кремнезема из высокотемпературного гидротермального раствора // Физ. и хим. стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 101–111.
3. *Потанов В. В.* Механизм образования твердых отложений аморфного кремнезема из гидротермального раствора // Физ. и хим. стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 112–121.
4. *Crerar D. A., Anderson G. M.* Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions // Chem. Geol. 1971. V. 8. P. 107–122.
5. *Marshall W. L.* Amorphous silica solubilities. I. Behaviour in aqueous sodium nitrate solutions: 25–300 °C, 0–6 molal // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. P. 907–913.
6. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М: Мир, 1982. Ч. 1, 2. 1127 с.
7. *Чухров Ф. В.* Коллоиды в земной коре. М.: Изд. АН СССР, 1955. 671 с.
8. *Weres O., Yee A., Tsao L.* Kinetics of silica polymerization // J. Coll. Interf. Sci. 1981. V. 84. N 2. P. 379–402.

9. *Rothbaum H. P., Rohde A. G.* Kinetics of silica polymerization and deposition from dilute solutions between 5 and 180 °C // *J. Coll. Interf. Sci.* 1979. V. 71. N 3. P. 533–559.
10. *Henley R. W., Brown K. L.* A practical guide to the thermodynamics of geothermal fluids and hydrothermal ore deposits // *Reviews in Economic geology. Geology and geochemistry of epithermal systems.* 1985. V 2. P. 25–44.
11. *Stober W., Fink A., Bohn E.* Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Coll. Interf. Sci.* 1968. V. 26. P. 62–69.
12. *Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалумов Б. З.* О распределении примесей между фазами при глубокой очистке тетраэтоксисилана раствором аммиака // *ЖПХ.* 1977. № 7. С. 1625–1627.
13. *Самойлович С. М.* Методика подготовки тетраэтоксисилана к реакции гидролиза. Автореф. канд. дис. М.: МГУ, 1999. 18 с.
14. *Davydov V. Y., Golubev V. G., Kartenko N. F.* et al. Fabrication and structural studies of opal-III nitride nanocomposites // *Nanotechnology.* 2000. N 11. P. 291–294.
15. *Веймарн П. П.* Коллоидное состояние как общее свойство вещества // *Ж. Русск. физ.-хим. общ.,* 1906. Т. 38.
16. *Калинин Д. В., Сердобинцева В. В.* Генезис и поисковые критерии месторождений благородного опала // *Геология и геофизика.* 2002. Т. 44. № 4. С. 340–347.

Т а б л и ц а 1

Результаты численного моделирования процесса нуклеации в гидротермальном растворе при различных температурах (рН = 8.7, $C_t = 700$ мг/кг)

$t_s, ^\circ\text{C}$	S_N	$\sigma_{sw} \cdot 10^{-3},$ Дж/м ²	$R_{cr},$ Нм	$\tau_{in},$ мин	$I_N,$ ядер/кг·с	$R_f,$ нм	$N_p,$ см ⁻³	$R_{md},$ кг/м ² ·с
20	5.952	24.46	0.30	2.66	$2.00 \cdot 10^{21}$	0.44	$5.76 \cdot 10^{15}$	$5.07 \cdot 10^{-10}$
50	3.374	20.45	0.34	0.55	$9.65 \cdot 10^{21}$	0.49	$3.40 \cdot 10^{15}$	$2.41 \cdot 10^{-9}$
75	2.336	17.14	0.38	0.41	$1.25 \cdot 10^{22}$	0.55	$2.17 \cdot 10^{15}$	$3.32 \cdot 10^{-9}$
100	1.726	13.84	0.44	0.69	$6.40 \cdot 10^{21}$	0.65	$1.25 \cdot 10^{15}$	$2.09 \cdot 10^{-9}$
120	1.402	11.24	0.55	1.402	$207 \cdot 10^{21}$	0.80	$5.47 \cdot 10^{14}$	$1.18 \cdot 10^{-9}$
140	1.167	8.64	0.88	5.79	$7.67 \cdot 10^{19}$	1.19	$6.40 \cdot 10^{13}$	$5.35 \cdot 10^{-10}$
150	1.072	7.31	1.62	97.85	$5.84 \cdot 10^{15}$	200	$8.85 \cdot 10^{11}$	$2.91 \cdot 10^{-10}$
153	1.046	6.91	2.34	3966.8	$6.72 \cdot 10^9$	7.00	$5.20 \cdot 10^9$	$1.99 \cdot 10^{-10}$

Т а б л и ц а 2

Результаты численного моделирования процесса нуклеации в гидротермальном растворе при различных рН, температура 20 °С, $C_t = 700$ мг/кг

рН	$\sigma_{sw} \cdot 10^{-3}$, Дж/м ²	R_{cr} , нм	τ_{in} , мин	I_N , ядер/кг·с	R_f , нм	N_p , см ⁻³	R_{md} , кг/м ² ·с
8.7	24.26	0.30	2.66	$2.00 \cdot 10^{21}$	0.44	$5.76 \cdot 10^{15}$	$5.07 \cdot 10^{-10}$
8.0	37.84	0.47	17.32	$2.87 \cdot 10^{18}$	0.60	$4.18 \cdot 10^{14}$	$3.70 \cdot 10^{-10}$
7.5	43.59	0.54	88.14	$1.78 \cdot 10^{16}$	0.71	$8.48 \cdot 10^{13}$	$2.30 \cdot 10^{-10}$
7.0	46.79	0.58	368.36	$3.99 \cdot 10^{14}$	0.89	$2.83 \cdot 10^{13}$	$1.21 \cdot 10^{-10}$
6.0	48.96	0.614	3967.22	$6.05 \cdot 10^{12}$	1.20	$1.11 \cdot 10^{13}$	$2.06 \cdot 10^{-11}$
5.0	49.27	0.618	39162.0	$4.67 \cdot 10^{11}$	1.26	$9.55 \cdot 10^{12}$	$2.29 \cdot 10^{-12}$

Т а б л и ц а 3

**Результаты измерений методом ФКС в пробе гидротермального рас-
твора скважины Мутновского месторождения**

r , нм	Средний радиус для интервала, нм	S_{am}	r , нм	Средний радиус для интервала, нм	S_{am}
1.0–1.44	1.22	0.0222322	83.17–120.22	101.69	0.0270527
1.44–2.089	1.76	0.0335038	120.226–173.78	147.00	0.0169228
2.0893–3.01995	2.55	0.0479776	173.78–251.189	212.48	0.00925547
3.019–4.365	3.69	0.0649203	251.189–363.078	307.13	0.00361224
4.365–6.309	5.33	0.0820874	363.078–524.807	443.94	0.0
6.309–9.12	7.71	0.0956918	524.807–758.578	641.69	0.0
9.12–13.18	11.15	0.101794	758.578–1096.48	927.52	0.0
13.18–19.05	16.11	0.0986029	1096.48–1584.89	1340.68	0.0
19.05–27.54	23.29	0.0875023	1584.89–2290.87	1937.88	0.0
27.54–39.81	33.67	0.0718849	2290.87–3311.3	2801.08	0.0
39.81–57.54	48.67	0.0552209	3311.3–4786.3	4048.8	0.0
57.544–83.176	70.36	0.0398972	4786.3–10000.0	7393.15	0.0

Т а б л и ц а 4

Исходные концентрации компонентов системы:

ТЭОС–C₂H₅OH–NH₃–H₂O при C(ТЭОС) = 0.280 ± 0.016 моль/дм³

Компоненты	Номер пробы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Концентрации компонентов, моль/дм ³								
C _{C₂H₅OH}	16.0±	15.9±	15.8±	15.5±	15.3±	15.2±	15.1±	15.0±	14.9±
	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
C _{NH₄OH}	0.030	0.050	0.100	0.125	0.150	0.190	0.200	0.250	0.285
	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.006	0.006
C(H ₂ O),	1.50±	1.75±	1.90±	2.00±	2.35±	2.50±	2.75±	2.90±	3.00±
	0.21	0.13	0.10	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09

Номер пробы										
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Концентрации компонентов, моль/дм ³										
14.8±	14.5±	14.4±	14.2±	14.0±	13.5±	13.0±	12.7±	11.5±	7.40±	3.20±
0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.12	0.06
0.320	0.400	0.480	0.500	0.650	0.800	0.950	1.15	1.60	3.15	4.75
±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
0.017	0.011	0.013	0.015	0.018	0.025	0.027	0.03	0.05	0.05	0.11
3.40±	3.80±	4.40±	4.80±	5.40±	6.40±	7.40±	8.60±	11.4±	21.6±	31.8±
0.10	0.15	0.18	0.19	0.20	0.26	0.27	0.3	0.6	0.5	1.1

Т а б л и ц а 5

Средние значения скоростей осаждения $W_{\text{ср}}$ сферических частиц

	Номера проб									
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	Средние скорости осаждения, мм/сут									
Рассчитанные по уравнению Стокса	2.07	2.15	4.21	7.36	10.9	12.9	24.9	23.4	24.9	27.5
Экспериментальные	0.27	0.25	0.50	1.78	2.71	4.96	5.47	7.62	21.4	–



Рис.1. Снимки поверхности твердых отложений кремнезема скважины BR22 месторождения Вайракей (Новая Зеландия) отложения в виде отдельных частиц на начальной стадии течения раствора (*а*), отложения на следующей стадии после начала образования комплексов частиц (*б*), отложения на заключительной стадии после заполнения пустот (*в*).

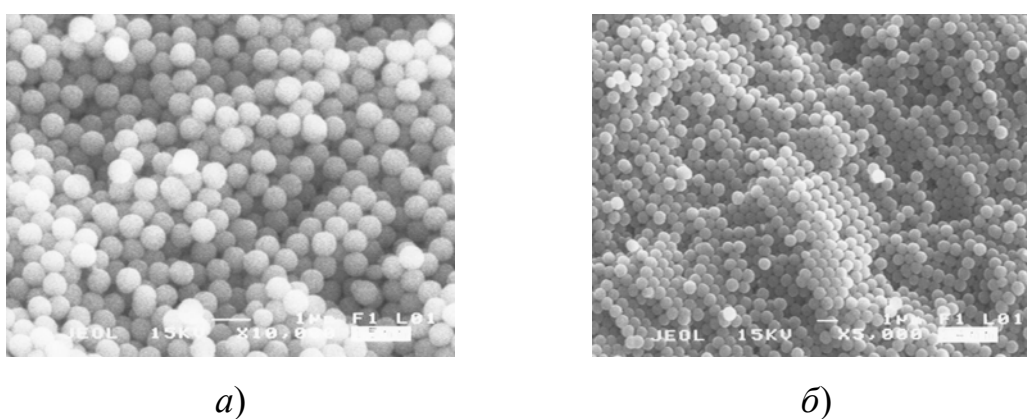


Рис. 2. Пример надмолекулярной структуры, сформировавшейся в условиях высоких «пересыщений» ($W_{oc} > 10$ мм/сут), вследствие «больших» размеров частиц – (*а*) и «маленьких» ($W_{oc} < 10$ мм/сут) – (*б*).

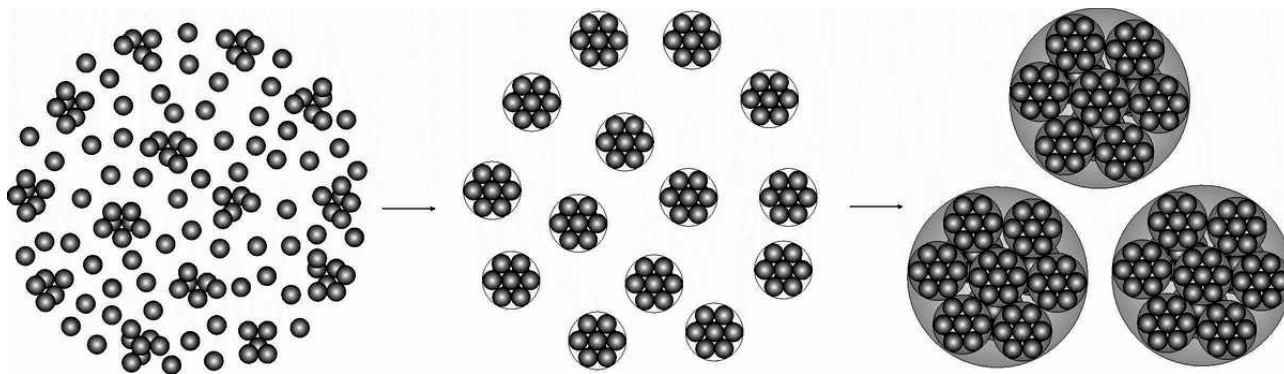


Рис. 3. Схема образования сферических частиц кремнезема по принципу иерархической агрегации.

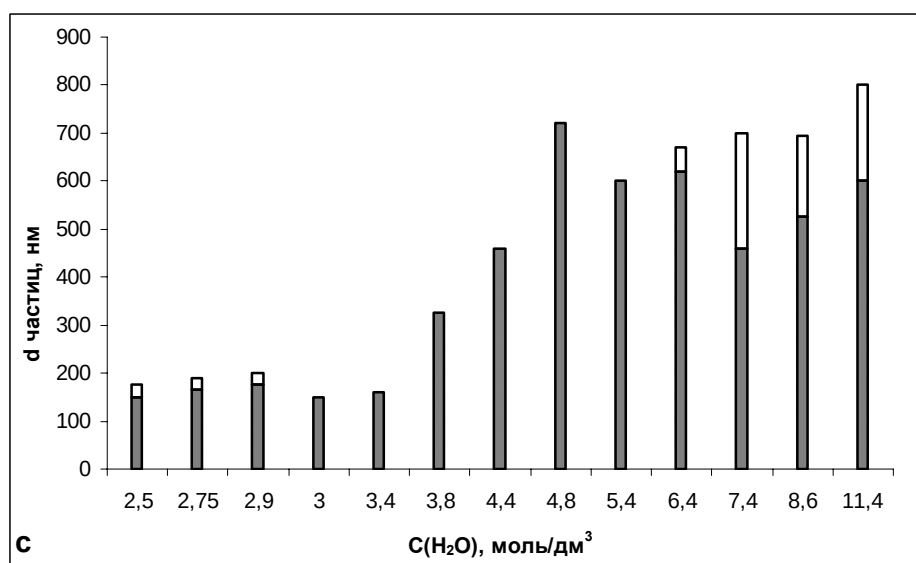


Рис. 4. Зависимость размеров сферических частиц кремнезема от содержания воды в системе.

Образцы, полученные при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием тетраэтоксисилана, подготовленного по предложенной нами комбинированной методике.

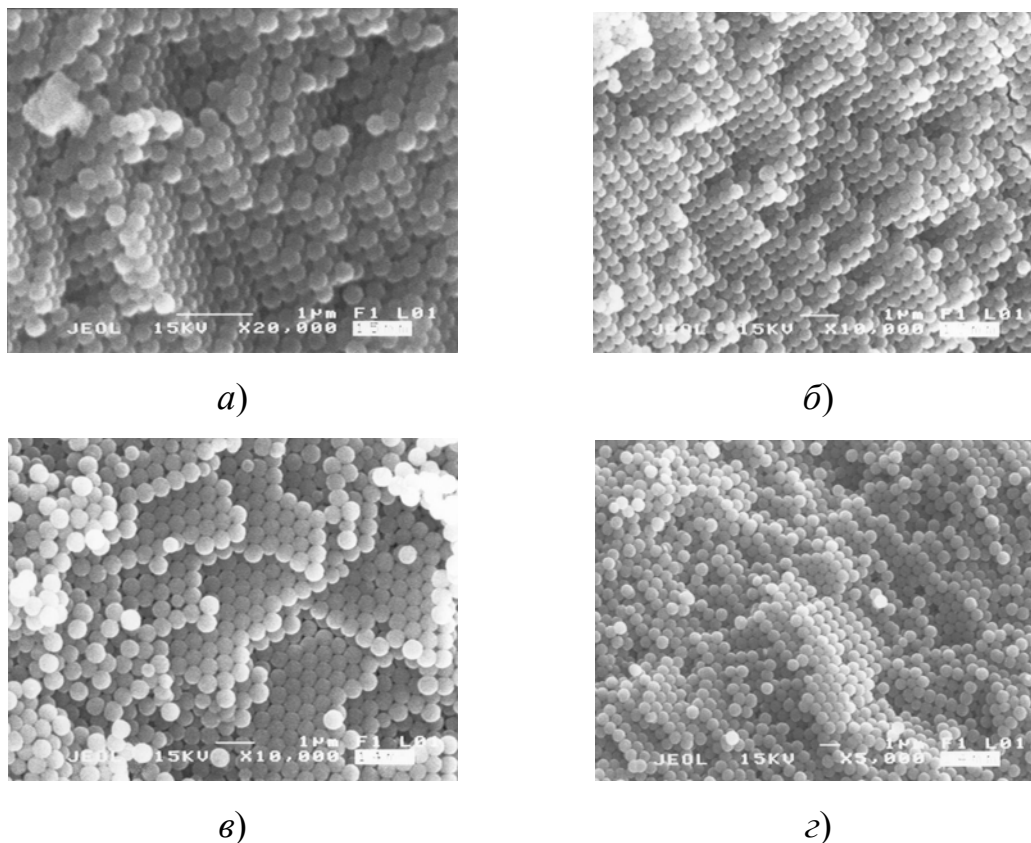


Рис. 5. Изменение типа упаковки сферических частиц кремнезема в надмолекулярную матрицу с увеличением концентрации ионов аммония и гидроксил ионов в системе и пересыщения в реакции гидролиза ТЭОС от кубической примитивной не плотнейшей (*а*, *б*), к примитивной гексагональной (*в*, *г*) и кубической гранецентрированной (серия 3).

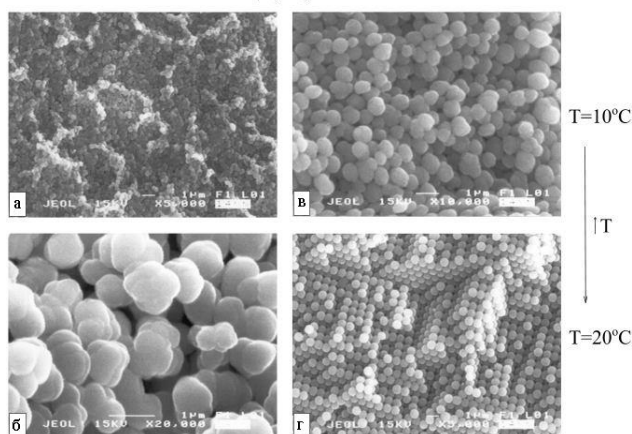
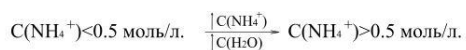


Рис. 6. Зависимость формы и организации частиц от концентрации аммиака в системе и температуры реакции синтеза.

Концентрация NH_4^+ (моль/л) и температура ($^{\circ}\text{C}$) соответственно: *а* – <0.5 и 10, *б* – <0.5 и 20, *в* – >0.5 и 10, *г* – >0.5 и 20.