

УДК 548.5

ПРИРОДА СИЛ, ДЕЙСТВУЮЩИХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА, КАК ОСНОВНАЯ ПРИЧИНА МАКРОСТРУКТУРНОГО РАЗНООБРАЗИЯ МИНЕРАЛА

© 2003 г. Я. В. Кузнецова, Д. В. Калинин,
В. В. Сердобинцева, академик Н. В. Соболев

Поступило 04.11.2002 г.

Природные благородные опалы отличаются исключительным разнообразием рисунков цветовой игры (макроструктуры), обусловленной дифракцией белого света от различно ориентированных блоков, которые имеют регулярную внутреннюю структуру, состоящую из монодисперсных сферических частиц аморфного кремнезема (МСЧК). Подробное описание разновидностей благородного опала из месторождений Австралии приведено в [1]. В [2–8] показано, что благородные опалы возникают в результате надмолекулярной кристаллизации концентрированных суспензий структурных единиц (СЕ), представляющих собой заряженные МСЧК, окруженные двойным диффузионным облаком противоионов. В эксперименте рост надмолекулярных кристаллов (НК) (они воспринимаются как блоки) происходит в нижней части концентрированного слоя СЕ, получаемого путем седиментации СЕ [7, 8], при участии сил гравитационного сжатия за счет расположенного выше столба СЕ. Расчет высоты столба СЕ [8, 9] с учетом сил электростатического отталкивания ионных атмосфер СЕ (P_i), сил молекулярного притяжения масс МСЧК (P_m) и гравитационных сил (P_g), выступающих в качестве эквивалента сил молекулярного притяжения [10], подтвердил наблюдаемое в экспериментах уменьшение высоты столба СЕ при деионизации дисперсной среды и, соответственно, увеличение толщины ионной атмосферы (τ) при одновременном снижении ее плотности. Это заставляет предположить наличие не учтенной ранее четвертой силы, которая постепенно растет при деионизации и ведет к снижению необходимой доли участия гравитационных сил.

В предлагаемом сообщении изложены результаты новых исследований, позволяющие впервые

представить все основные силы, действующие в процессе надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала в рамках новой модели баланса сил в момент преодоления активационного барьера.

Из табл. 1 следует, что кристаллы, полученные при рН среды 10–10.5, обнаруживают пластическую деформацию и легко диспергируются на отдельные СЕ. Кристаллы, полученные при

Таблица 1. Различия в механических свойствах НК, механизме роста и макроструктурах благородного опала при различных рН дисперсной среды

Деионизированная среда, рН 7–7.5	Высокая концентрация электролита, рН 10.5–11
Хрупкое разрушение НК при механическом воздействии	Пластическая деформация отдельных кристаллов и макроструктуры в целом
При диспергировании распад структуры НК на блоки, кластеры и отдельные СЕ	При диспергировании распад структуры НК на СЕ
В свободном состоянии (без стесненных условий) НК устойчивы в дисперсной среде	В тех же условиях НК спонтанно диспергируются
Крупнокристаллические (до нескольких миллиметров) макроструктуры	Мелкокристаллические (<1.5 мм) макроструктуры
При кристаллизации в объеме – неправильные ячеистые макроструктуры и структуры с удлинёнными НК	При кристаллизации в объеме преимущественно правильные ячеистые макроструктуры
Взаимные прорастания НК связаны с элементами дендритного роста	Взаимные прорастания НК связаны с механизмом нормального роста
Двойники в НК не обнаруживаются	Полисинтетические двойники в НК
Наличие поверхности других фаз влияет на рост крупных НК (до нескольких сантиметров)	Наличие поверхности других фаз не влияет на размер НК

Институт минералогии и петрографии
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

pH ~7–7.5, подвергаются хрупкому разрушению на мелкие обломки вплоть до формирования вторичной суспензии, состоящей из кластеров [9], которые в отсутствие сил гравитационного сжатия СЕ в свободном состоянии являются устойчивыми и диспергируются слабо. Из этого можно сделать вывод о том, что по мере деионизации суспензии в надмолекулярных кристаллах нарастают силы связи между СЕ от крайне малых, которыми можно пренебречь (при pH ~10.5–11), до заметных, сопоставимых с гравитационными силами (при pH ~7–7.5).

Ранее в [4] отмечалось, что в процессе надмолекулярной кристаллизации в концентрированном слое возможно появление флуктуационно возникающих мгновенных диполей, которые индуцируют дипольный момент в соседних СЕ. Энергия взаимодействия U_d такого диполя с дипольным моментом $\mu \approx Qh$ (где Q – заряд поверхности МСЧК, h – расстояние возможного смещения МСЧК относительно центра СЕ в рамках ионной атмосферы с толщиной τ) с неполяризованной СЕ пропорциональна произведению поляризуемости СЕ α на μ^2 [11]. Величина α зависит в основном от отношения толщины ионной атмосферы τ к радиусу МСЧК (r). Поскольку $\tau = 1/\kappa$

(κ – параметр Дебая, равный $\sqrt{\frac{8\pi e^2 z^2 n}{\epsilon kT}}$, где z – валентность противоионов, e – заряд электрона, n – концентрация ионов, ϵ – диэлектрическая константа дисперсной среды, это отношение выражается как $1/\kappa r$, где κr является ключевым параметром при рассмотрении взаимодействия СЕ [12]. Поэтому выражение для U_d можно приближенно представить в виде

$$U_d = \frac{B}{\kappa r} (hQ)^2, \quad (1)$$

где B – коэффициент пропорциональности.

В пределе величина h стремится к τ . Если не учитывать перекрытие ионных атмосфер, расстояние между поверхностями взаимодействующих МСЧК (H) равно 2τ , и выражение (1) можно представить в виде

$$U_d = \frac{B}{\kappa r} \left(\frac{H}{2} Q\right)^2.$$

При переходе к силе взаимодействия диполя с неполяризованной СЕ (P_d) (дифференцируя выражение U_d по H) получим

$$P_d = \frac{BQ^2}{\kappa r} H. \quad (2)$$

Величина P_d нарастает по мере деионизации дисперсной среды вследствие роста τ и поляризуемости СЕ и является четвертой силой, действующей

при кристаллизации. В обобщенном виде уравнение баланса действующих сил, приведенное в [8] и [9], с учетом уравнения (2) имеет вид $P_g + P_m + P_d = P_i$:

$$\begin{aligned} \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0)gn + \frac{Ar}{12H^2} + \frac{BQ^2}{\kappa r} H = \\ = \frac{\epsilon\phi_0^2 r \kappa e^{-\kappa H}}{2 \cdot (1 + e^{-\kappa H})}, \end{aligned} \quad (3)$$

где ρ и ρ_0 – плотность частиц и дисперсной среды, g – ускорение силы тяжести, n – число СЕ в вертикальном столбе сечением в одну СЕ, A – постоянная Гамакера, ϕ_0 – потенциал поверхности МСЧК. Уравнение (3) позволяет оценивать перемены в соотношении сил, действующих при изменении величины κr , а также других параметров.

При высоких pH уравнение (3) сводится к виду $P_g + P_m = P_i$, тогда как в случае низких pH начинает действовать соотношение $P_m + P_d = P_i$. Суммарный дипольный момент возникающей регулярной структуры НК в последнем случае равен нулю, поскольку составляющие ее диполи СЕ ориентируются в пространстве таким образом, что их электрические поля взаимно нейтрализуют друг друга. Но это не означает исчезновения элементов полярной структуры НК, которая является по существу следствием перераспределения ионной плотности [13] и определяет природу сил связи между СЕ в НК при низких pH.

Уравнение (2) объясняет рост силы связи между СЕ в структуре НК при уменьшении концентрации электролита. Поскольку $H = \frac{2}{\kappa}$, то P_d об-

ратно пропорциональна κ^2 , а рост силы связи при изменении pH от 11 до 7 возможен более чем в 10 раз.

Сочетание указанных выше сил, действующих при надмолекулярной кристаллизации, и их изменение под воздействием внешних условий является основной причиной разнообразия макроструктур благородного опала как в природе, так и в эксперименте. Значительная поляризуемость СЕ при низких pH (значение κr около 1–2, $P_m + P_d = P_i$) приводит к появлению макроструктур со сложными прорастаниями удлинённых НК. Такие макроструктуры характерны, например, для благородных опалов из месторождения “Lightning Ridge”, расположенного на новых опалоносных территориях Австралии [1]. Для месторождений южных провинций Австралии “Andamooka” и “Coober Pedy” характерна повышенная засоленность вмещающих пород и пространственная ассоциация с солеными озерами [14]. Здесь концентрация индифферентных электролитов в процессе надмолекулярной кристаллизации суспензий была высокой (значение $\kappa r > 5$, $P_g + P_m = P_i$), и ма-

кросструктуры благородного опала слагаются полиэдрами близкого размера (арлекины, пинфайры). Помимо этого, в природных условиях и эксперименте возникает множество случаев с k около 3–4 и $P_g + P_m + P_d = P_i$, объясняющих появление промежуточных макроструктур.

Авторы благодарят С.В. Воселя за помощь в подготовке статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 00–05–65315).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *O'Leary B.* A Field Guide to Australian Opals. Adelaide; Sydney: Rigby, 1977.
2. *Калинин Д.В., Восель С.В., Сердобинцева В.В.* // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. С. 1116–1120.
3. *Сердобинцева В.В., Калинин Д.В.* // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. С. 188–193.
4. *Сердобинцева В.В., Калинин Д.В.* // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. С. 1298–1305.
5. *Калинин Д.В., Сердобинцева В.В.* // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. С. 1116–1124.
6. *Сердобинцева В.В., Калинин Д.В.* // Коллоидн. журн. 2001. Т. 63. С. 686–689.
7. *Сердобинцева В.В., Калинин Д.В.* // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. С. 1348–1353.
8. *Serdobintseva V.V., Okunev A.G., Kalinin D.V.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2002. V. 75. № 1. P. 69–74.
9. *Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Кузнецова Я.В.* // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. С. 1002–1008.
10. *Hatmaker H.C.* // Trans. Faraday Soc. 1940. № 36. P. 186–192.
11. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высш. шк. 1992.
12. *Кройт Г.Р.* Наука о коллоидах. М.: ИЛ, 1995. Т. 1.
13. *Дерягин Б.В.* Тр. III Всесоюз. конф. по коллоидной химии. М.: Изд-во АН СССР, 1956. С. 225–249.
14. *Jones J.B., Segnit E.R.* // Austral. J. Sci. 1966. V. 29. № 5. P. 129–133.