

УДК 549.514.53 : 54-162.32 : 543.422.25

**А.Б. Брик, Е.А. Калиниченко, А.А. Кульчицкая,
А.М. Калиниченко, Е.А. Пашенко, Ю.В. Карданец**

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семененко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail : abrik@igmof.gov.ua

ФОРМЫ КРЕМНЕЗЕМА И ПРОТОНСОДЕРЖАЩИЕ ГРУППИРОВКИ В ОПАЛЕ ПО ДАННЫМ ЯМР

С помощью методов *MAS* ЯМР ^1H и ^{29}Si исследованы распределение молекул H_2O и OH -групп и конфигурации кремнезема в образцах обыкновенного (~3,9 мас. % воды) и благородного (~7,9 мас. % воды) опала из Екатерининского рудопроявления (Приазовье, Украина). Показано, что оба вида опала сформированы наноглобулами кремнезема в одинаковой конфигурации Q^4 кристобалитового типа, однако формы нахождения в них протонов существенно различаются. Кроме того, в широких порах обыкновенного опала находится кремнезем в дефектной конфигурации Q^3 . В обыкновенном опале на поверхности открытых пор и аморфного кремнезема в порах расположен слой молекул H_2O , адсорбированных на поверхностных SiOH -группах. Молекулы H_2O (≥ 60 % общего количества протонов) удаляются из опала при 150 °С. Большая часть SiOH -групп (~20 % протонов) и, предположительно, карбоксильные группы (~7 % протонов) на поверхности разрушаются при 150–250 °С, изолированные поверхностные SiOH -группы (~1 % протонов) — при 550 °С. После отжига при 650 °С остаются SiOH -группы (~6 % протонов), локализованные на дефектах силикатной матрицы. При регидратации на воздухе обыкновенного опала, прогретого при 150 °С, H -содержащий слой на поверхности пористой структуры в объеме образца в значительной степени восстанавливается. В благородном опале молекулы H_2O содержатся преимущественно в закрытых окта- и тетраэдрических наноразмерных пустотах, образующихся при кубической упаковке вторичных глобул. Состояние молекул воды в таких пустотах подобно таковому в газовой-жидких включениях в кварце. В относительно открытых порах содержатся молекулы H_2O (~15 % протонов), удаляющиеся при 150 °С, на поверхности таких пор возможно наличие незначительного количества SiOH -групп. Молекулы H_2O из закрытых октаэдрических (~43 % протонов) и тетраэдрических (~33 % протонов) пустот удаляются при 550 и 650 °С соответственно. После отжига при 650 °С остаются молекулы H_2O (~10 % протонов) в закрытых микропорах между первичными глобулами. Сетка водородных связей между молекулами H_2O в октаэдрических пустотах подобна таковой в объемной воде, в тетраэдрических пустотах и микропорах — таковой в воде возле поверхности кварца.

Введение. К опалу относят природные твердые скопления гидратированного кремнезема $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, разнообразные по цвету и прозрачности — от бесцветных, стекловатых до непрозрачных молочно-белых [1, 2, 7, 10–13]. В зависимости от строения выделяют две разновидности — обыкновенный (*common opal*) и благородный (*precious* или *noble opal*) опал [2, 7, 10]. Для благородного опала характерен радужный отблеск вследствие дифракции падающих лучей белого света. Опал оптически

изотропен и в большинстве рентгеноаморфен (*A-opal*). Иногда в его структуре присутствуют элементы кристобалита (*C-opal*) или смеси кристобалита и тридимита (*CT-opal*) [1, 2, 10–13].

A-опал представляет собой агломераты почти сферических частиц аморфного кремнезема диаметром 150–450 нм (вторичных глобул) [1, 2, 13]. Эти частицы образованы концентрическими слоями сферических наночастиц диаметром 50–10 нм (первичных глобул), которые наслаиваются вокруг центрального ядра диаметром ~50 нм. Размеры пор между первичными глобулами не превышают 1–2 нм, между вторичными глобулами — на один—два

© А.Б. БРИК, Е.А. КАЛИНИЧЕНКО,
А.А. КУЛЬЧИЦКАЯ, А.М. КАЛИНИЧЕНКО,
Е.А. ПАШЕНКО, Ю.В. КАРДАНЕЦ, 2012

порядка больше. Вторичные глобулы в обыкновенном опале разного размера и упакованы беспорядочно, в благородном — одинакового размера и упакованы по принципу плотнейшей кубической, иногда гексагональной, упаковки. В порах между вторичными глобулами могут находиться аморфный кремнезем, вода, воздух или летучие компоненты [1, 2, 4, 13]. Если поры между глобулами заполнены кремнеземом или водой частично, дифракционный эффект проявляется сильнее.

Вода захватывается в структуру опала при формировании глобул кремнезема: обыкновенный опал содержит 1—4, благородный — 6—10 мас. % воды [1, 3, 11]. Молекулы H_2O могут быть адсорбированы на силанольных ($SiOH$ -) группах поверхности кремнезема или удерживаться в закрытых порах подобно газовой-жидким включениям. В опале могут присутствовать углеродсодержащие группы разного типа, адсорбированные или хемосорбированные на поверхности кремнезема [1].

Хотя природа воды в опале длительное время исследуется с применением разных методов, в том числе метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [1, 10—12 и др.], однако детали строения опала, его фазовый состав, формы вхождения воды в структуру и влияние этих факторов на особенности светопреломления изучены недостаточно. Наличие и локализация OH -групп в опале разных типов остается дискуссионным вопросом [1, 4, 11].

Несколько разновидностей CT -опала из Екатериновского рудопоявления в Приазовье (Украина) были частично исследованы ранее с помощью методов пиролизной газохроматографии и ЯМР [3, 4]. Установлено, что количество воды, выделяющейся при нагреве до $650\text{ }^\circ\text{C}$ из обыкновенного и благородного опала, существенно различается: 1,5—2,5 и 4,5—6,3 мас. % соответственно [3]. По количеству нелетучих примесей эти разновидности практически не одинаковы, но из обыкновенного опала выделяется заметно больше летучих соединений (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 и др.), что было объяснено наличием в пористой структуре углеродсодержащих соединений [4]. Исследования с помощью метода ЯМР [3] показали, что состояние воды в обыкновенном опале подобно таковому в силикагеле (молекулы H_2O адсорбированы на $SiOH$ -группах на поверхности широких пор), в благородном опале — состоянию воды жидких включений

в кварце. Большая часть воды в исследованном благородном опале (~80 %) захвачена в закрытых порах разного размера и удаляется при отжиге от 200 до $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Целью данной работы было определение форм вхождения протонов и конфигурации кремнезема в структуре обыкновенного и благородного опала.

Объекты и методика исследования. Были исследованы образцы CT -опала из Екатериновского рудопоявления в Приазовье (Украина): обыкновенный (обр. 1) и благородный (обр. 2), слагающие прожилки и миндалины в песчаниках над корой выветривания гранитов каменноугольского комплекса [5]. Опал обыкновенный — молочно-белый, в штуфах непрозрачный, фарфоровидный. Благородный опал слегка просвечивает, голубоватый, локально проявляет радужный эффект. При нагревании до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ из образцов обыкновенного и благородного опала выделяется 3,9 и 7,9 мас. % воды соответственно [3].

Для сопоставления были зарегистрированы спектры *magic angle spinning* (MAS) ЯМР 1H и ^{29}Si синтетического силикагеля марки КСМ (обр. 3) и природного кварца (обр. 4).

Образцы ступенчато прогревали в течение 30 мин в атмосфере воздуха в температурном интервале $T = 150$ — $650\text{ }^\circ\text{C}$. Для исследования закономерностей регидратации обыкновенного опала образец прогревали при $150\text{ }^\circ\text{C}$, регидратировали в течение 7 и 14 сут, прогревали при $400\text{ }^\circ\text{C}$ и регидратировали в течение 7 сут. Регидратация проходила в комнатных условиях. Прогретые образцы охлаждали в закрытых кюветах до комнатной температуры, после чего проводили их исследование.

Исследования образцов проведены с помощью методов стационарного ЯМР и ЯМР высокого разрешения (MAS ЯМР) на ядрах 1H и ^{29}Si . Спектры ЯМР зарегистрированы на импульсном ЯМР-спектрометре *AVANCE-400* (*Bruker*) при комнатной температуре и разных режимах разрешения. Частота вращения образцов 5 кГц. Химические сдвиги δ и ширину линий на половине высоты $\Delta\nu_{1/2}$ измеряли в миллионных долях (м. д. (ppm)) относительно тетраметилсилана (ТМС).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Спектры MAS ЯМР ^{29}Si исследованных образцов приведены на рис. 1. В спектре обыкновенного опала присутствуют две компоненты на $\delta_1 = -102$ ($\Delta\nu_{1/2} = 10$ м. д.) и $\delta_2 =$

$= -111,2$ м. д. ($\Delta\nu_{1/2} = 5,3$ м. д.) с соотношением значений интенсивности $I_2 : I_1 = 4 : 1$. Спектр благородного опала представлен одной компонентой на $\delta = -111,5$ м. д. ($\Delta\nu_{1/2} = 5,3$ м. д.), силикагеля — немного асимметричной компонентой на $\delta \sim -105$ м. д. ($\Delta\nu_{1/2} \sim 17,0$ м. д.).

Резонанс на $\delta = -102$ м. д. в спектрах MAS ЯМР ^{29}Si и $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ CP/MAS (кросс-поляризации) опала характерен для кремнезема в конфигурации Q^3 , регистрируемой при наличии в структуре воды [12]. Предполагается, что SiO_4 -тетраэдры в конфигурации Q^3 представляют собой структурные дефекты в тетраэдрическом каркасе: SiO_4 -тетраэдр соединен с тремя тетраэдрами (вместо четырех), связанных с водородом, наиболее вероятно, в терминальных SiOH-группах на поверхности или дефектах структуры.

Сигнал MAS ЯМР ^{29}Si и $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ CP/MAS на $\delta \sim -111$ м. д. был отнесен к Q^4 конфигурации кристобалитового типа, слабее связанной с водородом, в которой ядра ^{29}Si взаимодействуют с протонами адсорбированных молекул H_2O или более удаленных SiOH-групп [12].

Сопоставление параметров полученных спектров с известными данными [10–12] показывает, что исследованные образцы обыкновенного и благородного опала представляют собой СТ-опал. Это совпадает с результатами рентгенофазового анализа [5].

В обыкновенном опале кремнезем присутствует в конфигурациях двух типов — Q^3 и Q^4 (при значительном преобладании последней), в благородном опале — в конфигурации Q^4 . Одинаковые химические сдвиги сигналов ЯМР ^{29}Si , обусловленных конфигурацией Q^4 , указывают на одинаковую структуру кремнезема, формирующего глобулы исследованных образцов опала.

В спектрах некоторых образцов обыкновенного опала из Екатерининского месторождения полосы Q^3 отсутствуют, что может быть обусловлено особенностями их состава [3].

В силикагеле, исходя из полученных данных, кремнезем находится в конфигурации, близкой к Q^3 , или в смеси конфигураций Q^3 и Q^4 .

Спектры MAS ЯМР ^1H исследованных образцов, зарегистрированные при высоком разрешении, заметно различаются (рис. 2, 3). В спектре обыкновенного опала наблюдаются три компоненты на $\delta_1 \approx 2,1$; $\delta_2 = 5,9$ и $\delta_3 = 8,9$ м. д. с шириной линий $\Delta\nu_{1/2} = 1,0$; $1,3$ и $\approx 1,0$ м. д.

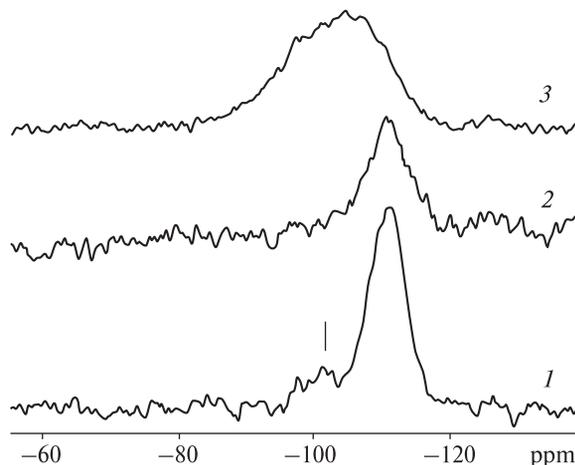


Рис. 1. Спектры MAS ЯМР ^{29}Si обыкновенного опала (1), благородного опала (2), силикагеля (3). Вертикальной линией отмечена компонента, соответствующая конфигурации Q^3

Fig. 1. The ^{29}Si MAS NMR spectra of studied samples of common opal (1), precious opal (2) and silica-gel (3). The Q^3 configuration component is marked by the vertical line

соответственно, при соотношении значений интенсивности между компонентами $I_1 : I_2 : I_3 = 5 : 9 : 1$ (рис. 2). В компоненте 1 разделяются две составляющие на $\approx 1,9$ и $\approx 2,3$ м. д. После отжига при $T = 150$ °C в спектре остается компонента примерно на δ_1 , в которой выделяются три составляющие примерно на $1,9$; $2,3$ и $2,7$ м. д., и слабоинтенсивная компонента на δ_2 . После отжига при $T = 300$ °C интенсивности составляющих компоненты примерно на δ_1 заметно снижаются, компонента на δ_2 практически исчезает.

Спектр MAS ЯМР ^1H силикагеля (рис. 3) содержит две компоненты на $\delta_1 \approx 2,1$ (из двух составляющих примерно на $1,9$ и $2,3$ м. д.) и $\delta_2 = 5,8$ м. д. с шириной линий $\Delta\nu_{1/2} = 1,0$ и $1,3$ м. д., аналогичных таковым в спектре обыкновенного опала. Соотношение значений интенсивности компонент заметно отличается: $I_1 : I_2 = 1 : 15$.

Учитывая литературные данные для силикагеля [14], можно сделать вывод, что компоненты на δ_1 и δ_2 в спектре обыкновенного опала обусловлены протонами SiOH-групп и протонами адсорбированных на них молекул H_2O соответственно. При прогреве до $T = 150$ °C молекулы H_2O удаляются из структуры (компонента на δ_2 почти исчезает), поверхностные SiOH-группы частично разрушаются (интенсивность компоненты на δ_1 снижается).

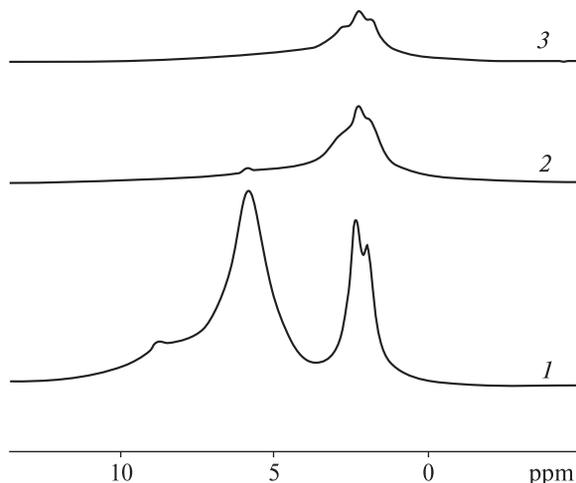


Рис. 2. Спектры MAS ЯМР ^1H обыкновенного опала (обр. 1): исходный образец (1), прогретый при $T = 150$ (2) и 300 °C (3)

Fig. 2. The ^1H MAS NMR spectra of common opal (sample 1): initial sample (1) and after heating at $T = 150$ (2) and 300 °C (3)

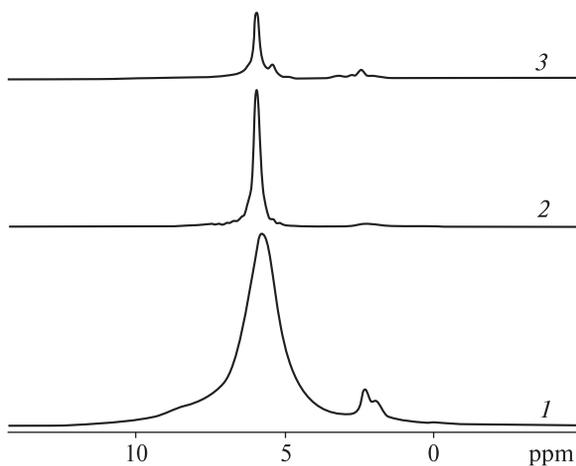


Рис. 3. Спектры MAS ЯМР ^1H исследованных образцов: 1 — силикагель, 2 — благородный опал, 3 — кварц

По данным пиролизной газохроматографии, в обыкновенном опале Екатериновского месторождения предполагалось наличие карбоксильных (COOH-), метильных (CH_3-), карбонатных и бикарбонатных групп [4]. Сигналы ЯМР ^1H от протонов CH_3 -групп в зависимости от структурного окружения обычно расположены в диапазоне 1,5—6 м. д. (относительно ТМС) [8]. Учитывая эти данные, можно предположить, что в обыкновенном опале присутствует некоторое количество CH_3 -групп, обуславливающих соответствующий вклад в сигнал MAS ЯМР ^1H в таком диапазоне. На

это может указывать и снижение интенсивности компоненты примерно на δ_1 , и наличие слабоинтенсивной компоненты на δ_2 после отжига при 150 °C (рис. 2), поскольку большинство CH_3 -групп в зависимости от окружения разрушаются при $T \leq 150$ °C [8]. Кроме того, протоны органических групп могут обуславливать и компоненту примерно на 2,7 м. д., исходя из заметного снижения ее интенсивности после прогрева при 300 °C (рис. 2) и отсутствия в спектре силикагеля (рис. 3).

Сигнал ЯМР ^1H от протонов COOH -групп обычно расположен на $\delta \sim 10$ —12 м. д. (относительно ТМС), но может смещаться в низкочастотную область [8]. Можно предположить, что компонента на δ_3 в спектре обыкновенного опала обусловлена протонами таких групп, а небольшое низкочастотное смещение — тем, что эти группы находятся на пористой поверхности в объеме образца, в локальном окружении молекул H_2O , SiOH- и C- содержащих групп.

Учитывая соотношение значений интенсивности компонент в спектре ЯМР ^1H , можно сделать вывод, что ~ 66 % протонов в обыкновенном опале находятся в адсорбированных молекулах H_2O , остальные — в силанольных (~ 27 %), метильных и карбоксильных (~ 7 %) группах на поверхности кремнезема.

Спектр благородного опала (рис. 3, кривая 2) состоит из узкой компоненты на $\delta = 5,9$ с $\Delta\nu_{1/2} = 0,26$ м. д. и слабоинтенсивной компоненты на $\delta \approx 2,3$ м. д.

Аналогичный вид имеет спектр кварца (рис. 3, кривая 3), обусловленный протонами молекул H_2O в газовой-жидких включениях. Компонента на $\delta \approx 5,1$ м. д. обусловлена молекулами H_2O в КВг, поскольку для регистрации спектра образец растирали с этим соединением. Слабоинтенсивная компонента на $\delta \approx 2,3$ м. д. может быть обусловлена протонами SiOH- групп на поверхности раскрытых включений или образующимися на поверхности кварца при истирании.

Спектры стационарного ЯМР ^1H обыкновенного опала (соответствуют спектрам MAS ЯМР ^1H , рис. 2) и благородного опала (рис. 4) были использованы для определения количества протонов, оставшихся в структуре после прогрева в диапазоне $T = 150$ — 650 °C (рис. 5).

Следует отметить, что спектр ЯМР ^1H обыкновенного опала состоит из двух компонент на $\delta_1 = 2,0$ и $\delta_2 = 5,0$ м. д. с одинаковыми

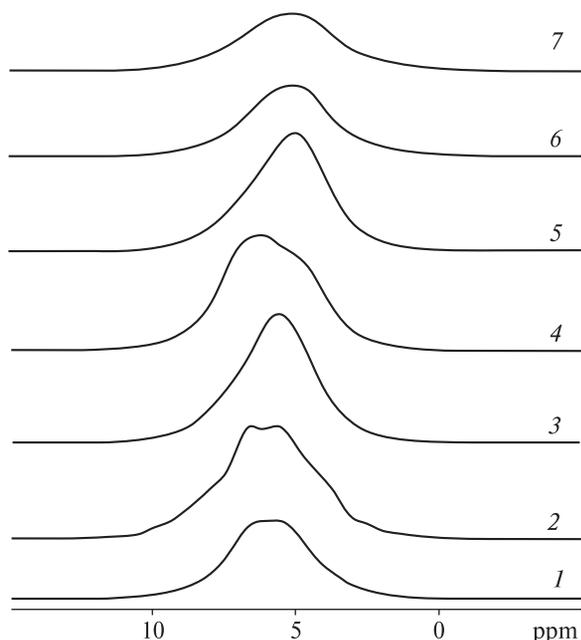


Рис. 4. Спектры стационарного ЯМР ^1H благородного опала (обр. 2): исходный образец (1), прогретый при $T = 150$ (2), 250 (3), 350 (4), 450 (5), 550 (6) и 650 °C (7)

Fig. 4. The ^1H NMR spectra of precious opal (sample 2): initial sample (1) and after heating at $T = 150$ (2), 250 (3), 350 (4), 450 (5), 550 (6) and 650 °C (7)

$\Delta\nu_{1/2} = 3,5$ м. д. и соотношением значений интенсивности $I_1 : I_2 = 3 : 5$. Примерно на δ_1 и δ_2 расположены и компоненты в спектре МАС ЯМР ^1H этого образца (рис. 2, кривая 1). Это указывает на то, что химический сдвиг определяется изотропной частью константы экранирования, т. е. протоны приблизительно равномерно распределены в объеме образца.

Форма линии в спектре ЯМР ^1H благородного опала после прогрева заметно меняется (рис. 4), что отражает изменения состояния протонов в структуре. После прогрева при 150 °C проявляется несколько компонент, при 250 °C — линия одиночная, более узкая, уширение в низкочастотную область исчезает. Отжиг при 350 °C приводит к расщеплению линии на две компоненты, низкочастотная из которых исчезает после прогрева при 450 °C. Дальнейший прогрев приводит к тому, что линия становится симметричной, ее положение и форма не меняются, интенсивность снижается.

Учитывая данные о составе разновидностей опала из Екатерининского месторождения [3, 4], можно сделать вывод, что протоны молекул H_2O обуславливают сигнал в спектре ЯМР

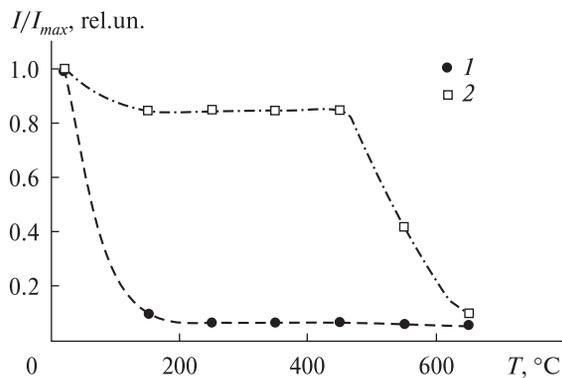


Рис. 5. Относительное количество протонов, оставшихся в структуре обыкновенного (1) и благородного (2) опала после прогрева при указанных значениях температуры, по данным интенсивности линий ЯМР ^1H , по суммарной интенсивности сигнала в спектрах исходных образцов

Fig. 5. The amount of protons remained in structures of common (1) and precious (2) opal after heating, by intensities of bands in ^1H NMR spectra in relative to the total intensity of bands in spectra of initial samples

^1H благородного опала и вносят значительный вклад в сигнал в спектре обыкновенного опала. Таким образом, температурные зависимости количества протонов, оставшихся в структуре после отжига (рис. 5), указывают на существенно различные процессы дегидратации исследованных образцов.

Основное количество протонов удаляется из обыкновенного опала при $T = 150$ °C (рис. 2 и 5, кривая 1). Внешний вид образца после потери воды не меняется. Дегидратация благородного опала существенно отличается (рис. 4 и 5, кривая 2). Снижение интенсивности линии ЯМР ^1H после прогрева при $T = 150$ °C указывает на наличие слабосвязанных молекул H_2O в структуре (~15 % протонов). При дальнейшем прогреве интенсивность линии до $T = 450$ °C практически не меняется, при 550 и 650 °C — существенно снижается. Под действием такой температуры благородный опал заметно разрушается с образованием многочисленных трещин. После прогрева при 650 °C в обыкновенном и благородном опале остается небольшое количество протонов: ~6 и 10 % от общего количества соответственно.

Регидратация обыкновенного опала. В спектре МАС ЯМР ^1H обыкновенного опала, зарегистрированном при более низком разрешении, сигналы на δ_1 не разделяются, хотя низкочастотная составляющая проявляется (рис. 6). После прогрева при $T = 150$ °C две высоко-

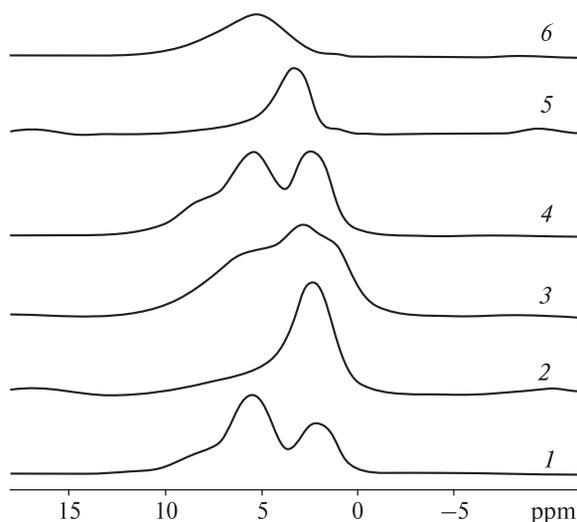


Рис. 6. Спектры MAS ЯМР ^1H обыкновенного опала: исходный образец (1), прогретый при $T = 150^\circ\text{C}$ (2) и регидратированный в течение 7 (3) и 14 (4) сут, затем прогретый при $T = 400^\circ\text{C}$ (5) и регидратированный в течение 7 сут (6)

Fig. 6. The ^1H MAS NMR spectra of common opal: initial sample (1), after heating at $T = 150^\circ\text{C}$ (2) and rehydrating during 7 (3) and 14 (4) days, then after heating at $T = 400^\circ\text{C}$ (5) and rehydrating during 7 days (6). Rehydrating proceeds at usual conditions

частотные компоненты исчезают, низкочастотная смещается на $\delta = 2,4$ м. д. Исчезает и высокочастотная компонента в спектре MAS ЯМР ^{29}Si на $\delta = -101,6$ м. д. (рис. 7).

Регидратация образца на воздухе в течение 7 сут приводит к заметным изменениям спектров. В спектре ЯМР ^1H проявляются три компонента на $\delta \sim 2,0; 2,9$ и $5,4$ м. д. (рис. 6), в спектре ЯМР ^{29}Si — вторая компонента на $\delta \sim -104$ м. д. (рис. 7). После дальнейшей регидратации этого образца (в течение 14 сут) спектры ЯМР ^1H частично восстанавливаются — присутствуют три компонента на тех δ , что и в спектре исходного образца, при снижении интенсивности высокочастотных компонент. Низкочастотная составляющая компоненты на δ_1 малозаметна. Спектры ЯМР ^{29}Si восстанавливаются практически полностью.

Изменения в спектрах после прогрева при 400°C регидратированного образца аналогичны таковым после прогрева исходного образца при 150°C (рис. 6 и 7, кривые 5 и 2 соответственно). Интенсивность компоненты, оставшейся в спектре ЯМР ^1H , снижается, она смещается в высокочастотную область (на $\delta \approx 3,0$ м. д., рис. 6). Закономерности последующей регидратации этого образца другие — в

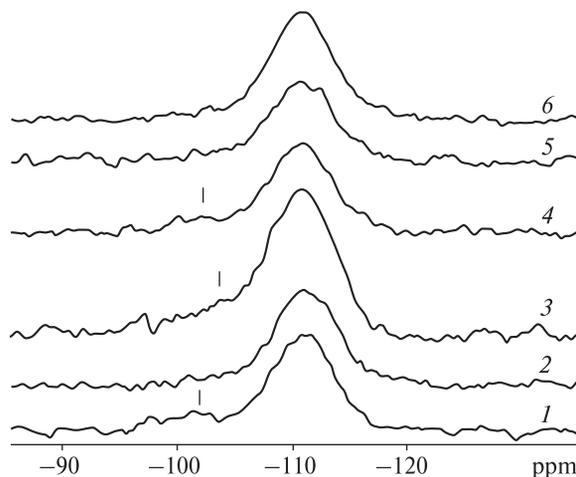


Рис. 7. Спектры MAS ЯМР ^{29}Si обыкновенного опала. Условные обозначения кривых соответствуют таковым на рис. 6. Вертикальными линиями отмечены компоненты, соответствующие конфигурации Q^3

Fig. 7. The ^{29}Si MAS NMR spectra of common opal. The notations of the curves are the same as in Fig. 6. The Q^3 configuration components are marked by the vertical lines

спектре ЯМР ^1H появляется одна широкая линия на $\delta \sim 5,4$ м. д., в отличие от частичного восстановления спектра образца в результате регидратации после прогрева при 150°C (рис. 6).

Обсуждение результатов. Исходя из полученных данных, локализация протонов в исследованных образцах опала существенно различна.

По данным ЯМР ^1H , из обыкновенного опала при $T = 150^\circ\text{C}$ удаляется $\approx 90\%$ протонов (рис. 5, кривая 1). Соотношение количества протонов в молекулах H_2O и SiOH -группах ($\sim 2 : 1$, рис. 2, кривая 1) показывает, что при этом разрушается и часть SiOH -групп, прежде всего, образующих водородные связи [1]. Снижение температуры дегидроксиляции может быть обусловлено примесями, в частности ионами щелочных металлов [1].

Исходя из данных для силикагеля [1, 14], SiOH -группы в обыкновенном опале находятся в разном структурном окружении. Вероятнее всего, линии $\approx 1,9$ и, частично, $\approx 2,3$ м. д. в спектре MAS ЯМР ^1H обусловлены протонами SiOH -групп на поверхности микропор и аморфного кремнезема в порах соответственно. На это указывает существенное снижение интенсивности этих линий в процессе прогрева при 150°C (рис. 2) и отсутствие низкочастотной составляющей после регидратации, хотя слой SiOH -групп восстанавливается почти полностью (рис. 6, кривая 3, компонента примерно на δ_1).

Учитывая влияние структуры и состава кремнезема на температуру разрушения SiOH-групп разного типа [1], при $T = 150\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ в обыкновенном опале разрушаются поверхностные SiOH-группы, образующие между собой водородные связи. При $550\text{ }^\circ\text{C}$ разрушаются изолированные поверхностные SiOH-группы ($\sim 1\%$ протонов), по-видимому, из разных структурных областей. После прогрева при $650\text{ }^\circ\text{C}$ остаются SiOH-группы, локализованные на дефектах в силикатной матрице.

Сигнал MAS ЯМР ^1H на δ_2 обусловлен протонами адсорбированных молекул H_2O , в определенной степени фиксированными в структуре, исходя из ширины линии в спектрах обыкновенного опала и силикагеля. Параметры этой компоненты соответствуют таковым в спектрах ЯМР ^1H обыкновенного опала, исследованного ранее [3].

Соотношение значений интенсивности компонент на δ_1 и δ_2 показывает, что строение адсорбированного слоя в обыкновенном опале и силикагеле (~ 1 и $7,5$ молекул H_2O на одну SiOH-группу соответственно) различно. По-видимому, в обыкновенном опале молекулы H_2O формируют адсорбированный слой со слабыми водородными связями, в отличие от силикагеля, где образуется несколько слоев адсорбированных молекул H_2O с развитой сеткой водородных связей [14].

Спектры MAS ЯМР ^1H и ^{29}Si обыкновенного опала, зарегистрированные после дегидратации и регидратации, подтверждают полученные данные и позволяют в определенной мере отслеживать изменения, происходящие при таких процессах в структуре обыкновенного опала.

Конфигурация Q^3 проявляется в спектре MAS ЯМР ^{29}Si обыкновенного опала при наличии адсорбированных молекул H_2O и исчезает после их удаления при $150\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 7 и 6, кривые 2). Исчезновение этой конфигурации после дегидратации образца и появление после регидратации можно объяснить, предположив, что локальный участок структуры кремнезема в конфигурации Q^3 имеет вид $\text{SiO}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ [12]. Соответственно, компонента Q^3 в спектре ЯМР ^{29}Si ($\delta_1 = -101,6$ м. д.) обусловлена взаимодействием ядер атомов ^{29}Si с протонами молекул H_2O , адсорбированными на поверхностных SiOH-группах.

Изменение формы спектра MAS ЯМР ^1H на начальном этапе регидратации (в течение

7 сут — рис. 6, кривая 3), вероятнее всего, обусловлено образованием изолированных SiOH-групп на поверхности широких пор при небольшом количестве адсорбированных молекул H_2O [7]. Протоны таких групп должны быть менее экранированы, чем SiOH-группы, образующие между собой водородные связи [9], чем можно объяснить интенсивный сигнал на $\delta \sim 2,9$ м. д.

В ходе дальнейшей регидратации слой SiOH-групп на поверхности аморфного кремнезема и широких пор восстанавливается почти полностью, в микропорах — незначительно (рис. 6, кривая 4, низкочастотная составляющая компоненты на δ_1 почти не проявляется). Хотя отжиг при $150\text{ }^\circ\text{C}$ не влияет на кремнеземную матрицу образца, по-видимому, диффузия молекул H_2O в микропоры уже затруднена.

Сопоставление данных MAS ЯМР ^1H и ^{29}Si показывает, что в процессе регидратации обыкновенного опала, прогретого при $150\text{ }^\circ\text{C}$, слой поверхностных SiOH-групп формируется, однако слой адсорбированных молекул H_2O в атмосфере воздуха восстанавливается частично (интенсивность компоненты на δ_2 заметно снижается — рис. 6, кривые 1 и 4).

Соответствие в значительной мере спектров MAS ЯМР ^1H исходного и регидратированного после отжига при $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ образцов (рис. 6, кривые 1 и 4) согласуется с полученными ранее данными о наличии органических групп в обыкновенном опале [4]. Компонента на δ_3 (предположительно, обусловленная протонами COOH-групп) появляется в образце, регидратированном в течение 14 сут. Можно предположить, что COOH-группы образуются при взаимодействии молекул H_2O воздуха с углеродсодержащими группами, оставшимися на поверхности кремнезема. В образце, регидратированном после прогрева при $400\text{ }^\circ\text{C}$, эта компонента отсутствует (рис. 6), что можно объяснить удалением углеродсодержащих групп с кремнеземной поверхности и изменением пористой структуры кремнезема после такого прогрева, в том числе вследствие переформирования силоксановых связей ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) в ходе каталитического воздействия паров воды [1].

Компонента на $\delta \approx 3,0$ м. д. в спектре образца после отжига при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 6, кривая 5), вероятнее всего, обусловлена протонами остаточных SiOH-групп. Широкая компонента, появившаяся в спектре позже, после регидратации этого образца (рис. 6, кривая 6),

по-видимому, обусловлена молекулами H_2O , адсорбированными из воздуха на SiOH-группах, оставшимися после отжига и образованными во время регидратации. Компоненты, обусловленные протонами SiOH-групп в разных структурных областях, по-видимому, малоинтенсивны (вследствие малого количества таких групп) и не выделяются, по крайней мере, при использованном разрешении.

Полученные результаты соответствуют данным о модификации поверхности кремнезема карбоксильными группами после отжига при 250 °С [1] и данным о максимальном удалении карбоновых кислот из опала при 350 °С [4].

Формы вхождения протонов в структуру благородного опала существенно различны. Сигнал в спектре MAS ЯМР 1H благородного опала (рис. 3, кривая 2) обусловлен молекулами H_2O в флюидных включениях. Малая ширина ($\Delta\nu_{1/2} = 0,26$ м. д.) линии свидетельствует об интенсивном, как в объемной воде [9], обмене протонами между молекулами H_2O в исходном образце.

Слабоинтенсивный сигнал на $\delta \approx 2,3$ м. д. может быть обусловлен протонами незначительного количества органических и/или SiOH-групп, находящихся на поверхности относительно открытых пор и разрушающихся при $T \leq 250$ °С (низкочастотное уширение линии исчезает).

При 150 °С удаляются молекулы H_2O (≈ 15 % протонов), по-видимому, слабосвязанные в полужакрытых порах. Компонента от молекул H_2O , адсорбированных на SiOH-группах ($\Delta\nu_{1/2} = 1,0$ м. д.), отсутствует, что можно объяснить отсутствием кремнезема в конфигурации Q^3 [12]. Можно предположить, что молекулы H_2O в таких порах взаимодействуют с ионами поверхности и образуют структурированную сетку водородных связей (толщиной в несколько молекул H_2O). Время релаксации протонов в ней несколько ниже, чем в объемной воде, подобно молекулам H_2O возле кристаллической поверхности кварца в воде [1]. Некоторое уширение линии, обусловленное такими молекулами, в спектре исходного образца проявляться не будет из-за их небольшого количества.

Расщепление сигнала ЯМР 1H благородного опала на компоненты после прогрева при 150 и 350 °С свидетельствует о наличии пор разных размеров (рис. 4). Поры слабо соединены между собой, поскольку после прогрева

при 150 °С обмен протонами между оставшимися молекулами H_2O замедляется, при 250 °С — ускоряется (в спектре появляется одна более узкая линия). Расщепление сигнала на две компоненты после прогрева при 350 °С может указывать на частичное перераспределение молекул H_2O между порами разных размеров.

При 550 и 650 °С удаляются молекулы H_2O из закрытых пор (флюидных включений), вероятнее всего, разного размера. Эти процессы сопровождаются растрескиванием образца в результате переформирования силоксановых связей при высоком давлении и каталитическом действии пара воды [1]. Линия в спектре после прогрева при 550 °С немного уширяется, что указывает на более сильную связь оставшихся молекул H_2O со стенками пор и иное локальное окружение, хотя в основном свойства молекул H_2O в объемной воде сохраняются.

Сетка пор между вторичными глобулами кремнезема в благородном опале, по-видимому, подобна сетке окта- и тетраэдрических пустот, образующихся в плотнейшей кубической упаковке сфер. Октаэдрические пустоты имеют размер $\sim 0,415$ размера сферических глобул, тетраэдрические меньше октаэдрических в $\sim 1,8$ раза [6]. Учитывая данные ЯМР 1H благородного опала (рис. 5, кривая 2), можно сделать вывод, что в наноразмерных октаэдрических порах находится ~ 43 % молекул H_2O (удаляются при 550 °С), в тетраэдрических — 33 % (удаляются при 650 °С).

Исходя из параметров сигнала ЯМР 1H (рис. 3, 4), в благородном опале отсутствуют молекулы H_2O , адсорбированные на SiOH-группах, сетка водородных связей между молекулами H_2O в октаэдрических порах подобна таковой в объемной воде. Причина этого может быть и в гидрофобизации поверхности органическими группами (что обуславливает отсутствие связей молекул H_2O с ионами поверхности), и в выпуклой поверхности пор, образованных глобулами кремнезема [6], и в заметно большем объеме таких пор (вследствие этого влияние поверхности кремнезема на структуру воды в поре несущественно). Объем октаэдрических пор приблизительно в пять раз больше, чем тетраэдрических [6]. По-видимому, в некоторых вода отсутствует или занимает не весь объем поры.

После прогрева при 650 °С в благородном опале остается небольшое количество моле-

кул H_2O (рис. 5, кривая 2). Вероятнее всего, эти молекулы захвачены в узких ($\approx 1\text{--}2$ нм) закрытых микропорах между первичными глобулами [1].

Учитывая некоторое уширение линии ЯМР ^1H после прогрева при 550°C , можно предположить, что молекулы H_2O в тетраэдрических порах и в микропорах между первичными глобулами взаимодействуют с ионами поверхности и образуют сетку слабых водородных связей, подобную таковой возле поверхности кварца в воде [1]. Учитывая относительно малый размер таких пор и форму их поверхности [6], вероятнее всего, они заполнены водой полностью.

Таким образом, формы вхождения протонов и их структурное окружение в обычном и благородном опале существенно различны. Можно предположить, что упорядоченное распределение вторичных кремнеземных глобул и воды в порах между ними может обуславливать более эффективное светопреобразование благородного опала.

Эти результаты хорошо согласуются с полученными ранее результатами пиролизной газохроматографии [4] и исследований с применением метода ЯМР ^1H [3] образцов обычного и благородного опала из Екатерининского месторождения.

Выводы. 1. С помощью методов MAS ЯМР ^1H и ^{29}Si исследованы особенности структуры кремнеземной матрицы и формы вхождения протонов в структуру обычного и благородного опала Екатерининского рудопоявления.

2. Показано, что наноглобулы исследованных образцов обычного и благородного опала сформированы кремнеземом одинаковой структуры в конфигурации Q^4 кристобалитового типа. Кроме того, в обычном опале присутствует кремнезем в дефектной конфигурации Q^3 (вчетверо меньшем количестве), на поверхности широких пор и в виде аморфного кремнезема в порах.

3. Установлено, что в обычном опале присутствуют адсорбированные молекулы H_2O , SiOH-группы разных типов и, предположительно, некоторое количество углеродсодержащих групп, в том числе карбоксильных. Молекулы H_2O , адсорбированные на поверхностных SiOH-группах, удаляются из структуры при 150°C . При $150\text{--}250^\circ\text{C}$ разрушаются SiOH-группы на поверхности широких пор и аморфного кремнезема, а также часть органи-

ческих групп. При 550°C разрушаются изолированные SiOH-группы. После отжига при 650°C остаются SiOH-группы, захваченные силикатной матрицей в процессе ее формирования.

4. Во время регидратации обыкновенного опала, прогретого при 150°C , слой протонсодержащих групп, хемосорбированных на поверхности пористой структуры образца, восстанавливается значительно, а слой адсорбированных молекул H_2O — в меньшей степени. В результате регидратации опала, отожженного при 400°C , распределение протонов в структуре не восстанавливается, что объясняется частичным переформированием пористой структуры кремнеземной матрицы.

5. Установлено, что в благородном опале молекулы H_2O захвачены преимущественно в пустотах, состояние воды в которых подобно таковому в газовой-жидких включениях в кварце. Такими пустотами, по-видимому, служат наноразмерные окта- и тетраэдрические поры, образующиеся в плотнейшей кубической упаковке вторичных кремнеземных глобул. Молекулы H_2O из таких пор удаляются в температурном интервале $550\text{--}650^\circ\text{C}$. Предполагается, что упорядоченное распределение вторичных кремнеземных глобул и воды в порах между ними может обуславливать более эффективное светопреобразование исследованного типа благородного опала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезема : Пер. с англ. — М. : Мир, 1982. — Т. 2. — 712 с.
2. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы. — Новосибирск : Наука, 1987. — 184 с.
3. Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Калининченко А.М., Павлович В.И. О природе воды в опале // Минерал. журн. — 1995. — 17, № 1. — С. 56—71.
4. Кульчицкая Г.О., Возняк Д.К., Егорова Л.М. та ін. Про природу сполук вуглецю в опалі // Там же. — 1997. — 19, № 1. — С. 18—37.
5. Павлович В.И., Власюк С.А., Индутьный В.В. и др. Опал Екатерининского рудопоявления (Приазовье) / Там же. — 1993. — 15, № 4. — С. 5—17.
6. Современная кристаллография : В 4 т. / Б.К. Ванштейн, А.А. Чернов, Л.А. Шувалов. — М. : Наука, 1979. — Т. 2. — 358 с.
7. Солодова Ю.П., Андреев Э.Д., Грандчикова Б.Г. Определитель ювелирных и поделочных камней. — М. : Недра, 1985. — 226 с.
8. Терней А.Л. Современная органическая химия : Пер. с англ. — М. : Мир, 1981. — Т. 2. — 651 с.
9. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения : Пер. с англ. — М. : Мир, 1969. — Т. 2. — 468 с.

10. Adams S.I., Hawkes G.E., Curzon E.H. A solid state ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of opal and other hydrous silicas // Amer. Miner. — 1991. — **76**, No 11, 12. — P. 1863—1871.
11. De Jong B.H.W.S., Van Hoek J., Veeman W.S., Manson D.V. X-ray diffraction and ^{29}Si magic-angle-spinning NMR of opals: Incoherent long- and short-range order in opal-CT // Ibid. — 1987. — **72**, No 11, 12. — P. 1195—1205.
12. Graetch H., Gies H., Topalovic J. NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals // Phys. and Chem. Minerals. — 1997. — **24**, No 2. — P. 131—138.
13. Stevens K.M.A., Phillips M.R., Moon A.R., Smallwood A. Cathodoluminescence microanalysis of natural hydrated amorphous SiO_2 : opal // Ibid. — P. 131—138.
14. Vega A.J., Scherer G.W. Study of structural evolution of silica gel using ^1H and ^{29}Si NMR // J. Non-Crystalline Solids. — 1989. — **111**, No 2—3. — P. 153—166.

Поступила 19.03.2012

О.Б. Брик, О.А. Калініченко, Г.О. Кульчицька,
А.М. Калініченко, Є.О. Пащенко, Ю.В. Карданець

ФОРМИ КРЕМНЕЗЕМУ І ПРОТОНВМІСНІ УГРУПУВАННЯ В ОПАЛІ ЗА ДАНИМИ ЯМР

З застосуванням методів MAS ЯМР ^1H і ^{29}Si досліджені розподіл молекул H_2O і OH-груп і конфігурації кремнезему в зразках звичайного (~3,9 мас. % води) і благородного (~7,9 мас. % води) опала з Єкатеринівського рудопояву (Приазов'я, Україна). Показано, що обидва види опала сформовані наноглобулами кремнезему в однаковій конфігурації Q^4 кристобалітового типу, однак форми знаходження протонів в них суттєво відрізняються. Крім того, в широких порах звичайного опала міститься кремнезем в дефектній конфігурації Q^3 . У звичайному опалі на поверхні відкритих пор і аморфного кремнезему в порах знаходиться шар молекул H_2O , адсорбованих на поверхневих SiOH-групах. Молекули H_2O ($\geq 60\%$ загальної кількості протонів) видаляються з опала за 150°C . Більша частина SiOH-груп (~20 % протонів) і, імовірно, карбоксильні групи (~7 % протонів) на поверхні руйнуються за $150\text{--}250^\circ\text{C}$, ізольовані поверхневі SiOH-групи (~1 % протонів) — за 550°C . Після відпалу за температури 650°C лишаються SiOH-групи (~6 % протонів), локалізовані на дефектах силікатної матриці. Під час регідратації на повітрі звичайного опала, прогрітого за 150°C , H-вмісний шар на поверхні пористої структури в об'ємі зразка значною мірою відновлюється. У благородному опалі молекули H_2O містяться переважно в окта- і тетраедричних нанорозмірних порожнинах, які утворюються у кубічній упаковці вторинних глобул. Стан молекул води в таких порожнинах подібний такому в газо-рідинних включеннях у кварці. У від-

носно відкритих порах містяться молекули H_2O (~15 % протонів), які видаляються за 150°C , на поверхні таких пор може знаходитися незначна кількість SiOH-груп. Молекули H_2O із закритих окта- (~43 % протонів) і тетраедричних (~33 % протонів) порожнин видаляються за 550 і 650°C відповідно. Після відпалу за 650°C лишаються молекули H_2O (~10 % протонів) у закритих мікропорах між первинними глобулами. Сітка водневих зв'язків між молекулами H_2O в октаедричних порожнинах подібна до такої в об'ємній воді, в тетраедричних порожнинах і мікропорах — у воді біля поверхні кварцу.

A.B. Brik, E.A. Kalinichenko, G.O. Kulchytska,
A.M. Kalinichenko, E.O. Paschenko, Yu.V. Kardanets

SILICA FORMS AND PROTON-CONTAINING GROUPINGS IN OPAL DEDUCED BY NMR DATA

The distribution of H_2O molecules and OH-groups and the silica configuration in samples of common (~3.9 mass. % of water) and precious (~7.9 mass. % of water) opals from Ekaterinovskoe ore manifestation (Azov region, Ukraine) were investigated by methods of ^1H MAS NMR and ^{29}Si MAS NMR. It is shown, that both types of opals are formed by nanoglobules of silica in the same Q^4 configuration of cristobalite type, but proton distribution in their structures differs essentially. In addition the amorphous silica in the Q^3 configuration is in wide pores of common opal. In the common opal there are H_2O molecules adsorbed on surface SiOH-groups on the surface of wide pores and amorphous silica in pores. The H_2O molecules ($\geq 60\%$ of protons) are removed from the opal at 150°C . The majority of SiOH-groups (~20 % of protons) and, supposedly, COOH-groups (~7 % of protons) are destructed at $150\text{--}250^\circ\text{C}$, surface isolated SiOH-groups (~1 % of protons) — at 550°C . SiOH-groups (~6 % of protons) localized on defects of silica globules are remained after heating at 650°C . The H-containing layer on pore structure surface in the common opal been heated at 150°C is recovered mainly during rehydrating in atmosphere. In the precious opal the H_2O molecules are localized mainly in octahedral and tetrahedral nanosize cavities formed during the cube packing of second globules. The water molecule state in these cavities is similar to that in gas-liquid inclusions in quartz. There are H_2O molecules (~15 % of protons) removed at 150°C in relatively open pores. Insignificant amounts of SiOH-groups are possible on surfaces of these pores. H_2O molecules from closed octahedral (~43 % of protons) and tetrahedral (~33 % of protons) cavities are removed at 550 and 650°C , respectively. H_2O molecules (~10 % of protons) trapped in closed micropores between primary globules remains under heating at 650°C . The net of hydrogen bonds between H_2O molecules in octahedral cavities is similar to that in the volume water, in tetrahedral cavities and micropores — to that near quartz surface in the volume water.