

اثر مقدار تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) بر اندازه کره‌ها و ایجاد رنگ در اپال مصنوعی

زیبا دلپسند^۱، فریبرز مسعودی^{۱*}، علیرضا میرحبیبی^۲

۱- مرکز گهرشناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

۲- دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۲۹، نسخه نهایی: ۱۴۰۴/۳/۱۷)

چکیده: نخستین مرحله تولید اپال مصنوعی به‌عنوان گهرسنگ ساخت کره‌های سیلیسی از محلول تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) است. اثر مقدار این محلول بر اندازه و در نتیجه، بازی رنگ اپال در این پژوهش بررسی شد. به این منظور، کلوئیدهای سازنده کره‌های سیلیسی از آبکافت مقادیر ۵، ۶ و ۷ درصد TEOS در اتانول تهیه شدند. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که کره‌های سیلیسی در همه نمونه‌ها تشکیل شده‌اند و توزیع یکنواخت دارند. نمونه‌های با ۷ درصد TEOS دارای کره‌هایی با اندازه ۲۳۰-۲۶۰ میکرون بودند که امکان پراش نور و ایجاد بازی رنگ را فراهم کردند. در مقابل، نمونه‌های با ۵ و ۶ درصد TEOS، به دلیل اندازه کوچک‌تر کره‌ها (۱۰۰-۱۲۰ و ۱۴۰-۱۵۰ میکرون)، بدون بازی رنگ بودند. این پژوهش نشان داد که افزایش TEOS تا ۷ درصد، مناسب‌ترین شرایط را برای تولید اپال‌های مصنوعی با بازی رنگ فراهم می‌کند.

واژه‌های کلیدی: اپال مصنوعی؛ گهرسنگ؛ تترا اتیل ارتو سیلیکات؛ کره‌های سیلیسی.

مقدمه

دهه ۱۹۶۰ با میکروسکوپ الکترونی با بزرگنمایی بیش از ۳۰۰۰۰ برابر شناسایی کرد. بر این اساس، اپال از میلیاردها کره سیلیسی یکنواخت و میکروسکوپی تشکیل شده است [۹، ۱۰]. کره‌ها در یک شبکه سه بعدی منظم کنار هم چیده شده‌اند. اپال‌های طبیعی طی فرایندهای ثانویه زمین‌شناسی در محیط‌های با دمای پایین و در حضور محلول‌های غنی از سیلیکا تشکیل می‌شوند [۱۱-۱۴] و از این رو، مانند بسیاری از گهرسنگ‌ها ذخایر آن‌ها محدود است، در نتیجه، ساخت انواع مصنوعی آن مورد توجه قرار گرفته است. ساخت گهرسنگ‌ها توسط انسان از دهه ۱۸۰۰ آغاز شد [۱۵]. امروزه با گسترش گهرهای مصنوعی، روش‌های ساخت آن‌ها و همچنین ابداع روش‌های جدید در ارتباط با آن‌ها جایگاه ویژه‌ای در جوامع گهر شناسی دارد [۱۶]. نخستین گونه‌های موفقیت آمیز گهرسنگ مصنوعی از دهه اول ۱۹۰۰ میلادی با فرآیند گداختگی در مقیاس تجاری به دست آمد. امروزه هنوز این فرآیند، از ارزانه‌ترین و متداول‌ترین روش‌ها برای

اپال نخست با فرمول عمومی $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ به عنوان ترکیبی از خانواده سیلیکای آبدار که مقدار آب آن اغلب از ۴ تا ۱۰ درصد متغیر است، معرفی شد [۱، ۲]. با این حال، بعد کمینه و بیشینه مقدار آب آن ۰/۸ تا ۲۱ درصد تعیین شد [۳، ۴]. سپس، در تعریف علمی‌تر، اپال به سیلیکا (SiO_2) صورت‌های بی شکل یا شبه بلوری گفته شد که می‌توانند تا ۲۰ درصد آب به‌صورت مولکول H_2O یا سیلانول (R_3SiOH) یا هر دو را داشته باشند [۵، ۶]. اپال ریزبلوری و یا بی شکل است و مانند اجسام تمام‌بلورین دارای سطوح رشد نیست. انواع ریزبلوری آن از کریستوبالیت و یا تریدیمیت ساخته شده و با نام اپال CT شناخته می‌شود [۷]. انواع بی شکل آن اپال A هستند [۸]. در صنعت طلا و جواهر، اپال‌ها به دو نوع دارای بازی رنگ و بدون بازی رنگ تقسیم می‌شوند که به ترتیب گرانبها و معمولی نیز نامیده می‌شوند.

ساندرز دانشمند استرالیایی الگوی داخلی اپال گرانبها را در

نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۱ ۲۹۹۰۵۶۰۲، پست الکترونیکی: f_masoudi@sbu.ac.ir

Copyright © 2025 The author(s). This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0



International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited

روش بررسی

برای ساخت کره‌های سیلیکا به صورت کلئید به پیش‌ساز سیلیکون، یک کاتالیزور، یک حلال و دست کم یک نمک معدنی نیاز است. به این منظور، آبکافت محلول تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) در اتانول انجام می‌شود. [۲۲] در سال ۱۹۶۸، مبانی اصلی این روش معرفی شد. در این روش، طی فرایند آبکافت، پیوندهای پیوسته Si-O-Si در یک شبکه ایجاد می‌شود که در سرتاسر محیط حلال قرار دارند. اتانول با خلوص بالا و آب مقطر به عنوان محیط میزبان استفاده می‌شوند. آمونیاک به عنوان کاتالیزور با خلوص ۶۸ تا ۷۲ درصد نیز نیاز است.

در این پژوهش، اتانول با خلوص بالا (۹۶٪)، آمونیاک غلیظ، و آب مقطر در یک ظرف در بسته در دمای اتاق مخلوط شد. سپس با استفاده از همزن مغناطیسی، مخلوط به مدت ۱ ساعت به شدت هم زده شده تا محیطی همگن به دست آید. دما طی این فرایند ثابت و ۶۰ درجه سانتی گراد است. پس از ایجاد محلول همگن، TEOS به آرامی به محیط اضافه و هم زدن ادامه می‌یابد تا یک محلول شفاف به دست آید. این محلول به مدت ۵ تا ۱۰ روز در دمای اتاق نگهداری می‌شود تا ژل مرطوب تشکیل شود. سپس ژل تولید شده در محیط تاریک نگهداری می‌شود تا به آرامی خشک گردد. در این مدت، کلئید سیلیکا تشکیل شده و از محلول رسوب داده و خشک می‌شود. گاه زمان این فرایند و ایجاد رسوب کاملاً خشک حدود پنج ماه است. تعداد ۲۳ نمونه با این روش آماده شد که شش نمونه آن در این پژوهش بررسی شدند. پایه محلول مورد استفاده اتانول بود که در آن آمونیاک و آب مقطر مصرفی به ترتیب مقدار ثابت ۸ و ۴ درصد را داشتند و مقدار TEOS بین ۵ (نمونه‌های B و A)، ۶ (نمونه C) و ۷ (نمونه‌های F و E) و D درصد متغیر بود.

با توجه به استفاده از آمونیاک و سمی بودن آن همه فرایند تهیه محلول در فضای هود و در آزمایشگاه گوهرشناسی دانشگاه شهید بهشتی انجام شد. پس از خشک شدن ۶ نمونه انتخابی، ویژگی‌ها، اندازه و ساختار آن‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد.

بحث و بررسی

سنگ‌نگاری و بررسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

نمونه‌ها پس از خشک و جامد شدن با میکروسکوپ سه بعدی زایس و میکروسکوپ الکترونی روبشی به ترتیب در آزمایشگاه

تولید گروه کروندوم و اسپینل مصنوعی است [۱۷]. با گذشت حدود یک قرن از تولید انواع مصنوعی مانند یاقوت، درده اول ۲۰۰۰ اپال‌های مصنوعی در مقیاس تجاری به بازار عرضه شدند [۱۸].

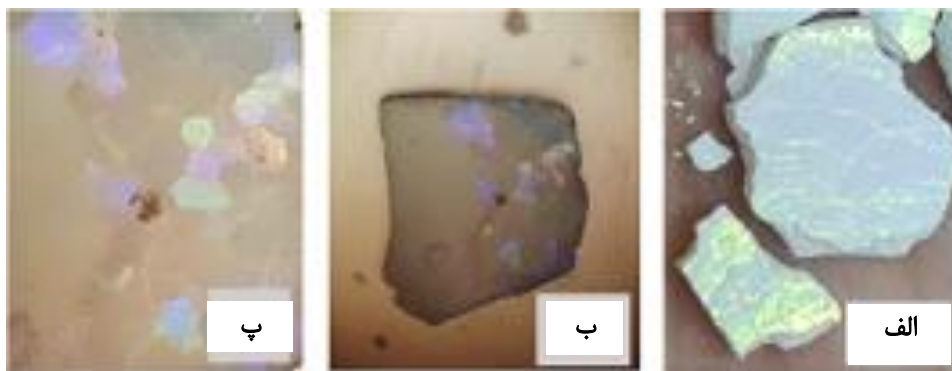
مهمترین گوهرسنگ‌های ایران عقیق و فیروزه هستند. سایر گوهرسنگ‌ها چون دمانتوئیدها به صورت موردی و محدود یافت می‌شوند. از سوی دیگر در ده‌های گذشته، زیرساخت‌های فناوری کشور رشد مناسبی داشته است. از این رو تولید انواع گوهرسنگ مصنوعی می‌تواند عامل موثری در رشد صنعت گوهرسنگ کشور باشد. در حال حاضر، رشد بلورهای مصنوعی به صورت محدود در مراکز پژوهشی انجام می‌شود و به صورت تجاری تا کنون در کشور تولید نشده است. اپال‌های دارای بازی رنگ بیش از نیم قرن در صنعت گوهرسنگ معرفی شده و استفاده از آن‌ها در سال‌های اخیر مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. نخستین تلاش برای تولید اپال مصنوعی در سال ۱۹۶۴ گزارش شده و به صورت محدود از سال ۱۹۷۵ تولید شده است. نخستین تولیدهای موفق آمیز اپال مصنوعی توسط گیلسون، کیوسرا- اینوموری و دانشمندان روسی بوده است [۱۹، ۲۰]. کیوسرا از کیوتو ژاپن، یک اپال مصنوعی آغشته به پلاستیک، به شکل گرهک‌های نامنظم پرداخت شده، به رنگ سفید و سایر رنگ‌های روشن تولید و به بازار عرضه کرد [۲۱]. تکه‌های برش داده شده در شکل‌های مختلف تا حدود ۵ قیراط بودند.

اپال‌های مصنوعی دارای ترکیب شیمیایی و ویژگی‌های فیزیکی شبیه اپال‌های طبیعی هستند. ساخت اپال‌های مصنوعی فرایندی دشوار و متفاوت از سایر گوهرسنگ‌ها دارد، ولی طی دو دهه گذشته، تولید آن‌ها به خوبی انجام شده است. با توجه به اهمیت تجاری، جزئیات فرایند منتشر نشده است. ساخت اپال مصنوعی در سه مرحله اصلی انجام می‌شود. نخست کره‌های سیلیسی تولید و در پی آن با استفاده از اتوکلاو و کوره محلول‌های موجود در فضای کره‌ها خارج و با محلول سیلیس جایگزین و تثبیت می‌شوند [۲۲]. مهمترین روش ساخت کره-های سیلیسی بر پایه محلول تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) است. اندازه و آرایش کره‌های سیلیسی بر میزان بازی رنگ اپال اثر دارد و برای تشکیل آنها، مقدار TEOS از عوامل اثر گذار است. در این پژوهش، کلئیدهای سیلیسی اپال با مقادیر متفاوت این محلول تولید شدند و اثر مقدار آن در ایجاد بازی رنگ بررسی شده است.

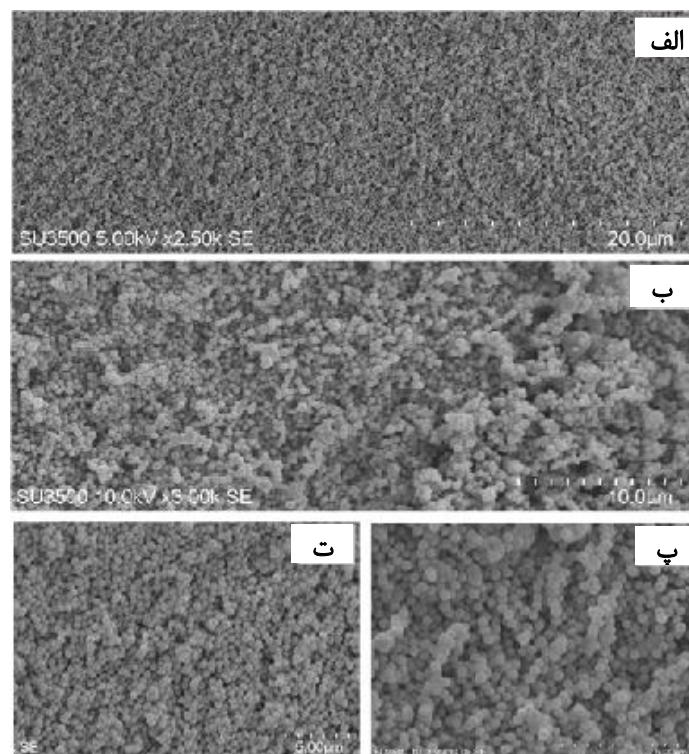
نشان داد که در همه نمونه‌ها، کره‌ها شکل گرفته‌اند. شکست قابل توجه در نمونه‌ها دیده نشده و توزیع آن‌ها یکسان و غیر لایه‌ای است. کره‌ها بیشتر منفرد و متصل به کره‌های پیرامون و به‌ندرت پیوسته و مجتمع هستند (شکل ۲). از این‌رو، شکل کروی آن‌ها در بیشتر موارد کامل است. سیمان شدگی در آن‌ها دیده نمی‌شود و اتصال کره‌ها نمونه را به حالت جامد نه چندان سخت درآورده است. جز اندازه، انباشت و ساختار داخلی نمونه‌های با مقادیر متفاوت TEOS تقریباً مشابه است.

گوهرشناسی و آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید بهشتی بررسی شدند. در نمونه دستی و با میکروسکوپ سه بعدی ساختار ظاهری و وجود بازی رنگ بررسی شد. نتایج نشان داد که تنها نمونه‌های تولید شده با ۷ درصد TEOS دارای بازی رنگ هستند (شکل ۱).

به‌منظور بررسی ساختار داخلی، نمونه‌های انتخابی با میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلپس در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید بهشتی با شرایط 10kV بررسی شدند. تصاویر



شکل ۱ نمونه E دارای بازی رنگ. الف) در نور طبیعی بدون بزرگنمایی. ب) با میکروسکوپ سه بعدی و بزرگنمایی ۱۰x و پ) با میکروسکوپ سه بعدی و بزرگنمایی ۴۰x.

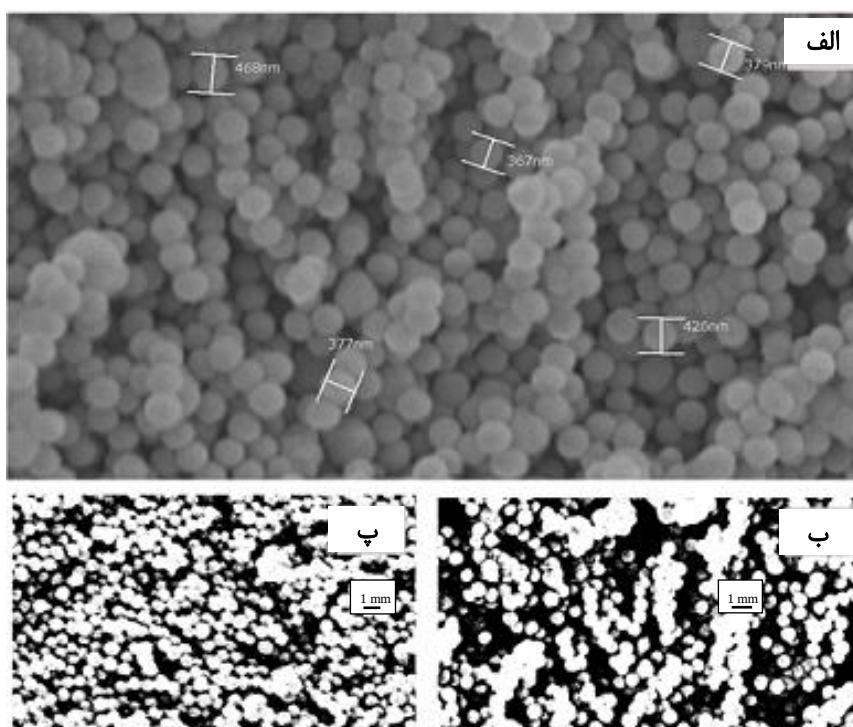


شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی که براساس آن‌ها، کره‌های تشکیل شده در نمونه‌ها قابل تشخیص هستند و ساختار غیر لایه‌ای و توزیع تقریباً همگن دارند کره‌ها بیشتر به‌صورت منفرد و کمتر به‌صورت توده‌ای و پیوسته به هم متصل شده‌اند. تفاوت نمونه‌ها بیشتر در اندازه کره‌هاست. الف، ب و پ) نمونه E و ت) نمونه B.

اندازه ذره‌های کروی

به‌منظور شناسایی تفاوت ساختاری نمونه‌ها، اندازه کره‌ها بررسی شد. به این منظور، در تصاویر میکروسکپ الکترونی، اندازه کره‌ها بر اساس قطر آن‌ها اندازه‌گیری شد. بیشترین و کمترین قطرهای تعیین و برای گستره‌های معین، قطر تعداد کره‌ها ثبت گردید (شکل ۳ الف). برای پردازش تصاویر از نرم افزار Fiji (نسخه ۲۰۲۲) نیز استفاده شد و در تصاویر ساده شده (شکل‌های ۳ ب و پ)، توزیع کره‌ها و تخلخل بررسی شد. داده‌های بدست آمده در جدول ۱ آورده شده است. کره‌ها در نمونه‌های مختلف اندازه تقریباً همگنی را نشان می‌دهند و تغییرهای بیشتر آن‌ها حدود ۱۰ میکرون است. تا ۱۰ درصد حجمی نمونه‌ها، کره‌های با اندازه متفاوت خارج از گستره

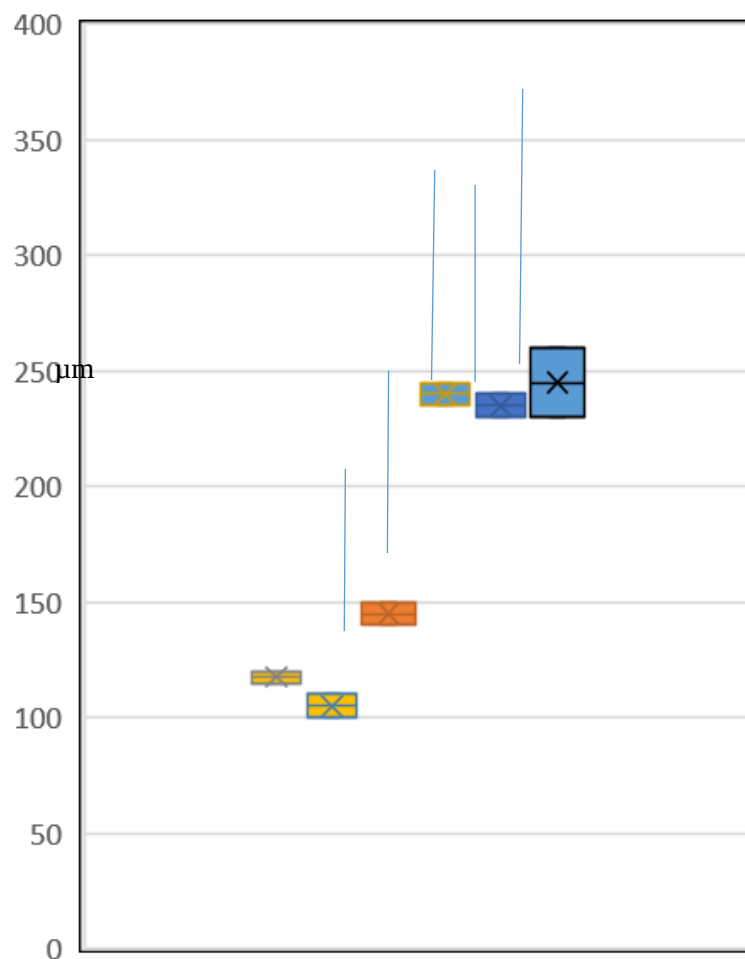
فراوانی دیده می‌شود که در نمونه‌های با کره‌های بزرگتر، دامنه تغییر اندازه خارج از گستره فراوانی بیشتر است و تا ۲۰ میکرون افزایش می‌یابد. رابطه مستقیمی بین قطر کره‌ها و مقدار TEOS مصرفی دیده می‌شود (جدول ۱). انحراف معیار گستره‌های با فراوانی بالا کم و بین ۳ تا ۵ است. نتایج نشان داد که با ۵ درصد اندازه کره‌های TEOS بین ۱۰۰ تا ۱۲۰ میکرون فراوان تر هستند و با افزایش TEOS به ۷ درصد، کره‌ها به بزرگترین حد خود با اندازه ۲۴۰ تا ۳۸۰ میکرون با فراوانی ۲۳۰ تا ۲۶۰ می‌رسند (شکل ۴). مقدار تخلخل نمونه‌ها بسیار متغیر و از ۲۰ تا ۵۰ درصد است. نمونه‌های با کره‌های بزرگتر تخلخل بیشتری را نشان می‌دهند.



شکل ۳ اندازه‌گیری قطر کره‌ها در تصاویر میکروسکپی (الف: نمونه E). و پردازش تصاویر با نرم افزار Fiji برای آشکارسازی بهتر و محاسبه تخلخل (ب: نمونه E و پ: نمونه B).

جدول ۱ اندازه و فراوانی کره‌های نمونه‌های بررسی شده. رابطه مستقیمی بین قطر کره‌ها و مقدار TEOS دیده می‌شود.

مقدار TEOS	5%		6%	7%		
شماره نمونه	A	B	C	D	E	F
فراوانی قطر کره‌ها (میکرون)	۱۰۰-۱۱۰	۱۱۵-۱۲۰	۱۴۰-۱۵۰	۲۳۵-۲۴۵	۲۳۰-۲۴۰	۲۳۰-۲۶۰
گستره تغییر قطر کره‌ها (میکرون)	۸۰-۱۷۰	۱۱۵-۱۲۰	۱۲۰-۲۳۰	۲۲۰-۳۴۰	۲۲۰-۳۳۵	۲۴۰-۳۸۰
انحراف معیار برای گستره فراوانی	۳	۳	۴	۳	۳	۵



شکل ۴ اندازه و توزیع فراوانی اندازه نانوکره‌های آپال در نمونه‌های ساخته شده با مقدار TEOS ۵ تا ۷ درصد.

ارتباط بازی رنگ و اندازه کره‌ها

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های جدید از جنبه‌های مختلف شکل‌گیری و عوامل کیفیت آن انجام شده است (از جمله، [۲۳]، [۲۴]، اما در مورد علل تشکیل رنگ هنوز به مراجع اولیه اشاره می‌شود. ناسئو [۲۵] در یک گزارش، ۴ علت مختلف ایجاد رنگ در کانی‌ها را معرفی می‌نماید. یکی از این علل بر پایه ویژگی‌های نوری مواد است که خود به ۴ زیرگروه پاشندگی، پراکندگی، تداخل و پراش تقسیم می‌شود. وی علت ایجاد بازی رنگ در آپال را پدیده پراش نور می‌داند و بر این باور است که آرایش کره‌های آپال با فاصله‌های ۳، ۲/۵ و ۲ انگستروم باعث پراش نور با رنگ‌های به‌ترتیب سبز تا قرمز، آبی تا زرد و بنفش تا آبی-سبز می‌شود. از این رو، او عامل اصلی ایجاد رنگ را فاصله بین کره‌ها معرفی می‌نماید. فاصله‌های یاد شده بر پایه

بررسی‌های پیشین که ساختار آپال را به‌صورت لایه‌هایی از کره‌های نامنظم تعریف کرده بودند استوار است [۱۰]. با افزایش دقت میکروسکوپ الکترونی روبشی و بررسی دقیق ساختار آپال، سازوکار پراش برای ایجاد رنگ معرفی شده توسط ناسئو [۲۵] تایید شد. با این حال، علل مختلفی برای پراش نور در آپال و ارتباط آن با ایجاد بازی رنگ بیان شده است. متغیرهای مطرح شده شکل، اندازه و نظم کره‌ها هستند. در بررسی آپال‌های مکزیکی، انوعی که طول موج مرئی را بازتاب و رنگ ایجاد می‌کنند و اندازه ذره‌ها حدود ۲۰۰ میکرون تعیین شد. در این آپال‌ها دیده شده است که کره‌ها هرچه منظم‌تر و کروی‌تر باشند، رنگ کمتری ایجاد می‌شود [۲۶]. شرط نبود ساختار بلورین در آپال‌های نوع A دیده شد و از این رو، این نوع را مناسب در ایجاد رنگ دانستند [۲۷، ۲۸].

در مورد اندازه ذره‌ها، بررسی‌های اولیه [۸، ۲۹] نشان داد که کره‌های کوچکتر از ۱۴۰ میکرون باعث پراش نور و ایجاد رنگ نمی‌شوند و اندازه آنها باید بزرگتر باشد. در بررسی‌های بعدی بر آپال‌های طبیعی استرالیا بازی رنگ در آپال‌های با کره‌های ۱۴۰ تا ۲۹۰ میکرون دیده شد. البته آن پژوهش، آپال‌های بدون رنگی را نیز با اندازه ذره‌های بین ۱۶۰ تا ۳۲۰ میکرون گزارش کرده است که تفاوت آن‌ها با نوع پیشین دارا بودن ساختارهای انباشتی غیر منفرد کره‌هاست [۲۷].

نتایج برآمده از نمونه‌های مورد بررسی نشان داد که نمونه‌های دارای کره‌هایی که فراوانی اندازه بیش از ۹۰ درصد آن‌ها بین ۲۳۰ تا ۲۶۰ میکرون است، دارای بازی رنگ هستند. در هر نمونه، دامنه تغییر اندازه بین گستره غالب فراوانی حدود ۱۰ میکرون است.

فیلین و همکاران [۳۰] بر این باورند که در ۴۸ درصد آپال‌های معمولی، توزیع اندازه اجزا وجود دارد و اندازه آن‌ها یکسان نیست. آن‌ها معتقدند که دامنه تغییر اندازه بیش از ۵ درصد باعث نبود رنگ می‌شود. برای نمونه‌های بررسی شده دامنه تغییر اندازه کره‌های غالب نمونه‌های دارای بازی رنگ تولید شده بین ۱۰ تا ۲۰ میکرون است و تقریباً ۴ تا ۸/۵ درصد تغییر می‌کند. [۳۱] در بررسی آپال‌های تازه یافت شده در سایر نقاط بجز استرالیا به این نتیجه رسیده‌اند که برخی آپال‌های CT که ساختار ساده دارند، نیز بازی رنگ نشان می‌دهند. از این رو می‌توان گفت که ساختار نامنظم تنها عامل اصلی ایجاد رنگ نیست و این پژوهش نشان می‌دهد که اندازه کره‌ها باید در گستره مناسب باشد.

کره‌ها خودشکل هستند و ساختار کلی نمونه‌ها لایه‌بندی ترجیحی نشان نمی‌دهد. در نمونه‌های با بازی رنگ، تخلخل نیز بین ۴۰ تا ۵۰ درصد متغیر است و به نظر می‌رسد که فضای موجود برای پراش نور و ایجاد بازی رنگ مناسب باشد.

برداشت

خانواده سیلیکا شامل کانی‌هایی با ساختار بلورین مانند کوارتز است. در این خانواده، آپال بدون ساختار بلورین دارای آب و یا سیلانول در ساختار خود است. آپال‌ها نیز به انواع مختلفی تقسیم می‌شوند که در این میان، آپال نوع A دارای کمترین

نظم داخلی است. آپال‌های دارای بازی رنگ از این نوع هستند، اما فازهای آپال‌های CT با ساختار ساده نیز بازی رنگ دارند. بررسی نمونه‌های تولید شده نشان داد که پراش علت اصلی ایجاد بازی رنگ است و نمونه‌ها دارای لایه‌بندی ترجیحی نیستند. اندازه کره‌های ایجاد شده ارتباط مستقیم با مقدار TEOS مصرفی دارد و تنها افزایش ۲ درصدی این ماده می‌تواند اندازه کره‌ها را تا دو برابر افزایش دهد. مقدار ۷ درصد از این ماده کره‌های با فراوانی بیش از ۹۰ درصدی با اندازه در گستره ۲۰۰ تا ۳۰۰ میکرونی را بوجود می‌آورد که به نظر مناسب هستند. وجود فضای بین کره‌ها عامل دیگری برای امکان پراش نور و ایجاد رنگ است. منفرد بودن کره‌ها و انباشت نیافتن آن‌ها به صورت توده ای لازمه دیگری برای شکست نور مناسب است. در پایان به نظر می‌رسد که استفاده از روش معرفی شده در این پژوهش با ۷ درصد TEOS و خشک کردن آهسته نمونه، کره‌های منفرد با اندازه مناسب و بی‌نظمی کافی برای تولید آپال‌های با بازی رنگ را بوجود می‌آورد.

قدردانی

این پژوهش با حمایت شرکت دانش بنیان توسعه دانش و هنر گوه‌رشناسی مرکز گوه‌رشناسی دانشگاه شهید بهشتی انجام شده است که بدینوسیله از این همکاری قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] Bayliss P., Males P.A., "The mineralogical similarity of precious and common opal from Australia", *Mineralogical Magazine* 35 (270) (1965) 429–431.
- [2] Wang H. W., Page K., Nader R. B., Stack A. G., Bish D. L., "Multilevel atomic structural model for interstratified opal materials", *Journal of applied crystallography* 56 (2023) 1831–1823.
- [3] Webster R., "Gems: Their Sources, Description and Identification", Butterworths (1975) 199–209.
- [4] Sosnowska I., Buchenau U., Reichenauer G., Graetsch H., Ibel K., Frick B., "Structure and dynamics of the opal silica-water system", *Physica B: Condensed Matter* (1997) 234–236.

- in Review", *Gems & Gemology* 46 (2010) 260–273.
- [17] Yaverbaum L., "Synthetic gems, production techniques (Chemical technology review)", Noyes Data Corp (1980).
- [18] Choudhary G., Bhandari R., "A New Type of Synthetic Fire Opal: Mexifire", *Gems & Gemology* (2008) DOI:10.5741/GEMS.44.3.228
- [19] Quinn E. P., "Gem News International: New synthetic opal varieties", *Gems & Gemology* 39 (2003) 340.
- [20] Smallwood A., "35 years on a New Look at Synthetic Opal", *Australian Gemmologist* 21 (2003) 438-447.
- [21] Kammerling R. C., Koivula J. I., Fritsch E., "Gem news: Update on opal from Ethiopia", *Gems and Gemology* 31 (1995) 132.
- [22] Stober W., Fink A., Bohn E., "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", *Journal of Colloid and Interface Science* 26 (1968) 62-69.
- [23] Scott S., Galeczka I. M., Gunnarsson I., Arnórsson S., Stefánsson A., "Silica Polymerization and Nanocolloid Nucleation and Growth Kinetics in Aqueous Solutions" *Geochimica. Cosmochimica Acta* 371 (2024) 78–94.
- [24] Chauviré B., Mollé V., Guichard F., Rondeau B., Thomas P. S., Fritsch E., "Cracking of Gem Opals", *Minerals* 13 (2023) 356-374.
- [25] Nassau K., "The origins of color in minerals", *American Mineralogist* 63 (1978) 219-229,
- [26] Fritsch E., Ostrooumov M., Rondeau B., Barreau A., "Mexican gem opals: nano-and microstruture, Raman spectra, origin of color, and comparison with other common opals of gemological significance", *Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference* (2001).
- [27] Liesegang M., Milke R., "Australine sedimentary opal-A and its associated minerals: Implications for natural silica sphere formation", *American Mineralogist* 99 (7) (2014) 1488-1499.
- [28] Gaillou E., Fritsch E., Massuyeau F., "Luminescence of gem opals: a review of intrinsic and extrinsic emission", *The Australian Gemmologist* 24 (8) (2012) 200–201.
- [5] Jones J.B., Segnit E.R., "The Nature of Opal I. Nomenclature and Constituent Phases", *Journal of Geological Society of Australia* 18 (1971) 57–68.
- [6] Murray M. J., Sanders J. V., "Close packed structures of spheres of two different sizes II. The packing densities of likely arrangements", *Philosophical Magazine* 42 (1980) 721–740.
- [7] Curtis N. J., Gascooke J. R., Johnston M. R., Pring A., "Si Solid-State NMR Analysis of Opal-AG, Opal-AN and Opal-CT: Single Pulse Spectroscopy and Spin-Lattice T1 Relaxometry", *Minerals* 12 (2022) 323-340.
- [8] Ilieva A., Mihailova B., Tsintsov Z., Petrov O., "Structural state of microcrystalline opals: A Raman spectroscopic study", *American Mineralogist* 92 (8–9) (2007) 1325–1333.
- [9] Sanders J. V., "Colour of precious opal", *Nature* 204 (1964) 1151–1153.
- [10] Sanders J. V., "Diffraction of light by opals", *Acta Crystallographica* 24 (1968) 427-434.
- [11] Pan L., Carter J., Quantin-Nataf C., Pineau M., Chauviré B., Mangold N., Le Deit L., Rondeau B., Chevrier V., "Voluminous Silica Precipitated from Martian Waters during Late-Stage Aqueous Alteration", *Planetary Science Journal* 2 (2021) 65-88.
- [12] Gouzym S., Rondeau B., Vinogradoff V., Chauviré B., Coulet M. V., "Opal Synthesis: Toward Geologically Relevant Conditions", *Minerals* 14 (2024) ff10.3390.
- [13] Chauviré B., Thomas P. S., "DSC of Natural Opal: Insights into the Incorporation of Crystallisable Water in the Opal Microstructure", *Journal of Thermal Analyses Calorim* 140 (2020) 2077–2085.
- [14] Gabriel T. S. J., Hardgrove C., Achilles C. N., Rampe E. B., Rapin W., Nowicki S., Czarnecki S., Thompson L., Nikiforov S., Litvak M., "On an Extensive Late Hydrologic Event in Gale Crater as Indicated by Water-Rich Fracture Halos", *Journal of Geophysical Research Planets* 127 (2022) e2020JE006600.
- [15] White E., "Synthetic gemstones", *Quarterly Reviews, Chemical Society* (1961).
- [16] Renfro N., Koivula J., Wang W., Roskin G., "Synthetic Gem Materials in the 2000s: A Decade

[31] Caucia F., Ghisoli C., Marinoni L., Bordoni, V., "*Opal, a beautiful gem between myth and reality*", Journal Mineral Geochem 190 (2013) 1–9.

[29] Sanders J. V., "*Close-packed structures of spheres of two different sizes I. Observations of natural opal*", Philosophical Magazine 42 (1980) 705–720.

[30] Filin S. V., Puzynin A. I., Samoilov V. N., "*Some aspects of precious opal synthesis*", Australian Gemmologist 21 (2002) 278-282.