

УДК 549.514.53:553.065

СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ
СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ОПАЛОВ
ВУЛКАНА МЕНДЕЛЕЕВА, О. КУНАШИР

Округин А.С. , Бушкарева К.Ю.

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
г. Владивосток*

Научный руководитель д.г.-м.н. Высоцкий С.В.

Были проведены исследования современных гидротермальных опалов влк. Менделеева, о.Кунашир. Среди них выявлены опалы всех известных структурных типов. Установлена зависимость между температурой источника формирования минерала и изотопными характеристиками кислорода. Кроме того, исследованы изотопные характеристики кислорода и водорода раствора, из которого формировался опал.

Ключевые слова: опал, структурные типы, изотопные характеристики.

ВВЕДЕНИЕ:

Как известно, опал является представителем семейства аморфных и слабо раскристаллизованных минералов водного кремнезема. Он образуется как в экзогенных условиях (коры выветривания), так и в эндогенных (гидротермальные опалы, связанные с вулканитами). Последние не имеют большого практического значения, но вызывают интерес в генетическом отношении. Опаловый кремнезем создает специфические трудности в местах использования гидротермальных источников, например опал нарастает на стенках труб ГеоТЭС. Поэтому изучение опалов имеет большое практическое значение, связанное с решением подобных инженерных проблем. Однако опал не всегда создает сложности для человеческой деятельности. Ювелирные разновидности опалов (благородный опал) представляют собой драгоценные камни, привлекающие взгляд неповторимой игрой цвета. Благородные представители опала обладают упорядоченной пространственной решеткой, которая создана однородными по размеру, упорядоченными по закону гранецентрированной кубической или гексагональной плотнейших упаковок, частицами кремнезема шарообразной формы. По-

добные закономерности очень редки и в большинстве опалов глобулы двуокиси кремнезема расположены хаотично. Как правило, условия образования опалов, особенно благородных, достоверно не известны. Обычно они реконструируются по косвенным данным. Данная статья посвящена изучению современных гидротермальных опалов, для которых достоверно известны некоторые условия их образования.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

При исследовании образцов воды и минералов, нами были проведены рентгеноструктурный анализ минералов, микронзондовый анализ минералов, химический анализ воды и минералов, изотопные исследования воды и минералов.

Исследования структуры проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CuK α монохроматизированное излучение). Изучение морфологии зерен, скульптуры поверхности и элементного состава минералов проведены методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV (Jeol, Япония), оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDS) модели INCA PentaFETx3 (Oxford Instruments, Англия), который позволяет регистрировать элементы от ^5B до ^{92}U .

Образцы закреплялись на аналитических столиках с помощью токопроводящего углеродного скотча. Для увеличения контрастности и разрешения, а так же для предотвращения накопления заряда образцы были напылены платиной.

Для получения изображений использовался режим вторичных электронов (SE-детектор). Рабочее увеличение находилось в диапазоне от 200 до 27000 крат, ускоряющее напряжение составляло 10 кВ. Изучались как свежие, не подвергавшиеся никакой предварительной обработке сколы, так и полированные поверхности.

Изотопный анализ кислорода и водорода проводился в ДВГИ ДВО РАН по методике, описанной в [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.

Структура минерала. На основании изучения структурных особенностей установлено, что существуют опалы трех типов [2,3]. В зависимости от того, какой минерал кристаллизовался в его структуре, выделяются опалы А-типа (аморфные), К-типа (кристобалитовые), КТ-типа (кристобалит-тридимитовые). Как показано на рисунке (рис.1) среди изученных опалов присутствуют все эти разновидности.

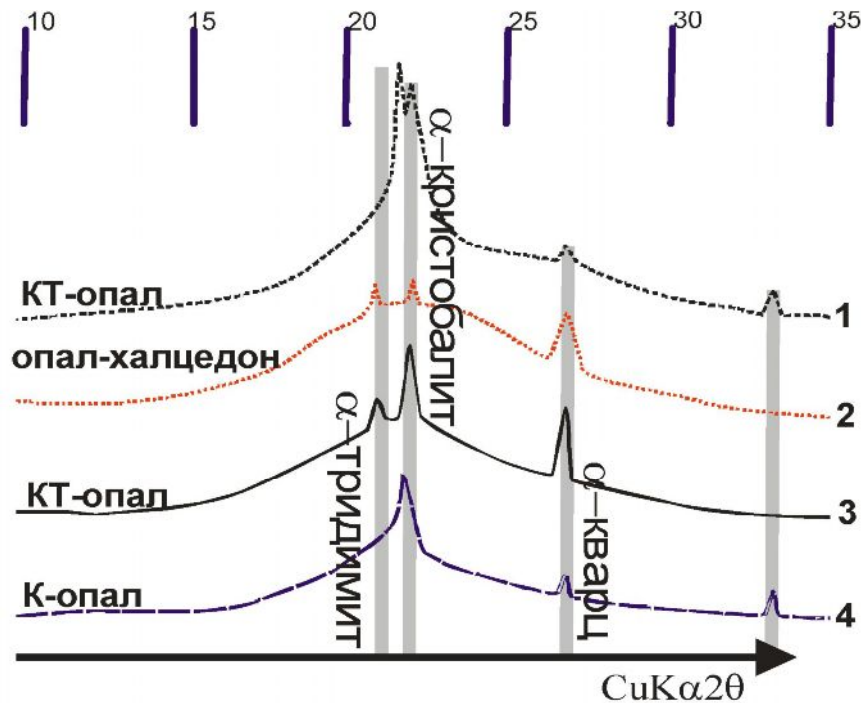


Рис. 1. Рентгенограммы изученных гидротермальных опалов fumarольного поля вулкана Менделеева (1-3) и руч. Кислый (4). 1- опал КТ-типа, 2-опал-халцедон, 3-опал КТ-типа, 4- опал К-типа

В опале КТ-типа (№1) на рентгенограмме присутствуют линии α -кристобалита и α -тридимита. Степень кристалличности в разных опалах неодинакова - в одних, наряду с α -кристобалитом, присутствует довольно большое количество аморфного кремнезема, в других его практически нет.

В смеси опала с халцедоном на рентгенограмме (№2,3 на рис.1) присутствует широкий размытый максимум в районе главного экстремума α -

кристобалита ($4,1 \text{ \AA}$), на котором выделяются небольшие пики α -кристобалита и α -тридимита, а так же пик α -кварца в районе $2\theta=26,6$. Широкий размытый максимум в районе главного экстремума свидетельствует о присутствии большого количества аморфного кремнезема. Исследование скульптуры поверхности образца и морфологии зерен показали, что глобулы двуоксида кремнезема расположены хаотично (рис.2), размер их варьируется в пределах 2.5-3 микрон. Глобулы представлены сферическими и пластинчатыми выделениями, размером 300-450 нанометров.

В образце №3, судя по рентгенограмме, аморфного кремнезема меньше, а кристаллической фазы больше, чем во образце №2. На рис.3 показана микроструктура этого образца. Здесь видно, что глобулы кремнезема хаотично заполняют полости в минерале другого типа.

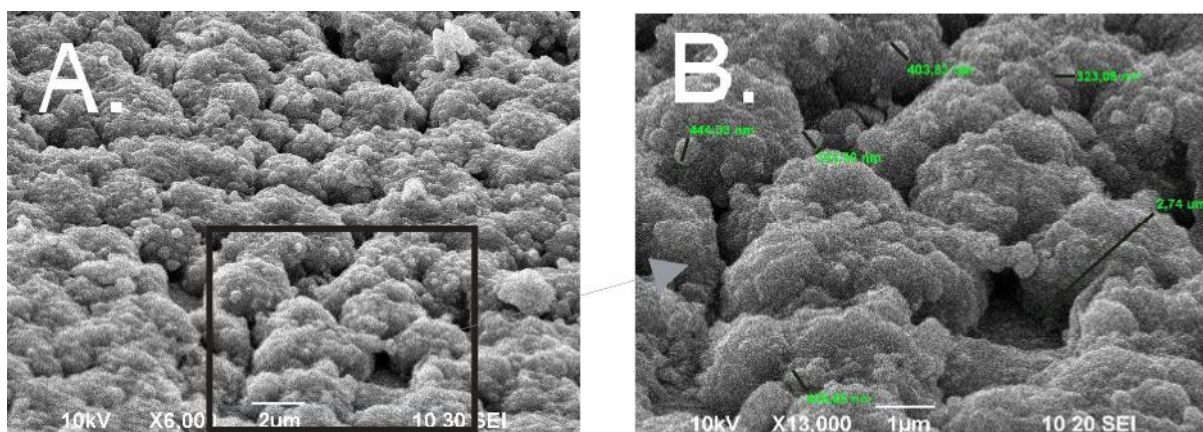


Рис.2. Скульптура поверхности и морфология зерен смеси опала с халцедоном. СЭМ JEOL JSM-6490LV, вторичные электроны.

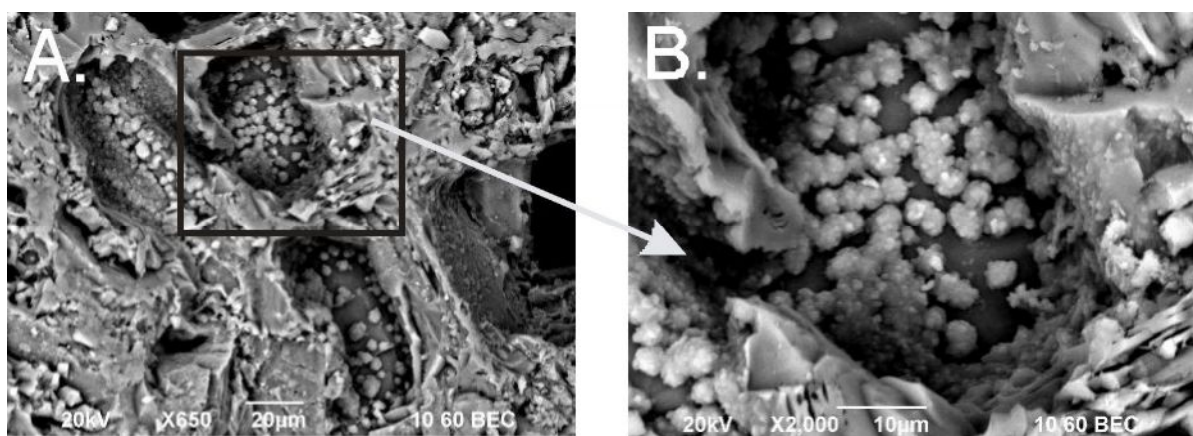


Рис.3 Скульптура поверхности образца и морфологии зерен. СЭМ JEOL JSM-6490LV, отраженные электроны.

Таким образом, исследованные опалы представляют собой типичные гидротермальные образования, состоящие как из аморфного, так и кристаллического кремнезема.

Изотопные исследования. Изотопные исследования показали, что для опал-халцедона и опала КТ-типа, которые были взяты с фумарольного поля влк. Менделеева $\delta^{18}\text{O}$ минерала составляет +33.5‰ и +28.4‰ соответственно, $\delta^{18}\text{O}$ H_2O для них имеют одинаковые значения -3.2, δD H_2O равны -40.6 и -42.7 соответственно. Температура воды, в месте формирования, этих образцов составляла 31.1 °С и 33.1 °С. А опал К-типа, который был взят на р. Кислом из гидротермального источника, температура которого была 100 °С имеет совершенно другие изотопные характеристики. Для него характерны следующие значения: $\delta^{18}\text{O}$ минерала +3.0 ‰, $\delta^{18}\text{O}$ H_2O -4.5, а δD H_2O -47.4. Различия в полученных результатах позволяют судить о зависимости изотопных характеристик от температуры источника, в котором происходит формирования минерала.

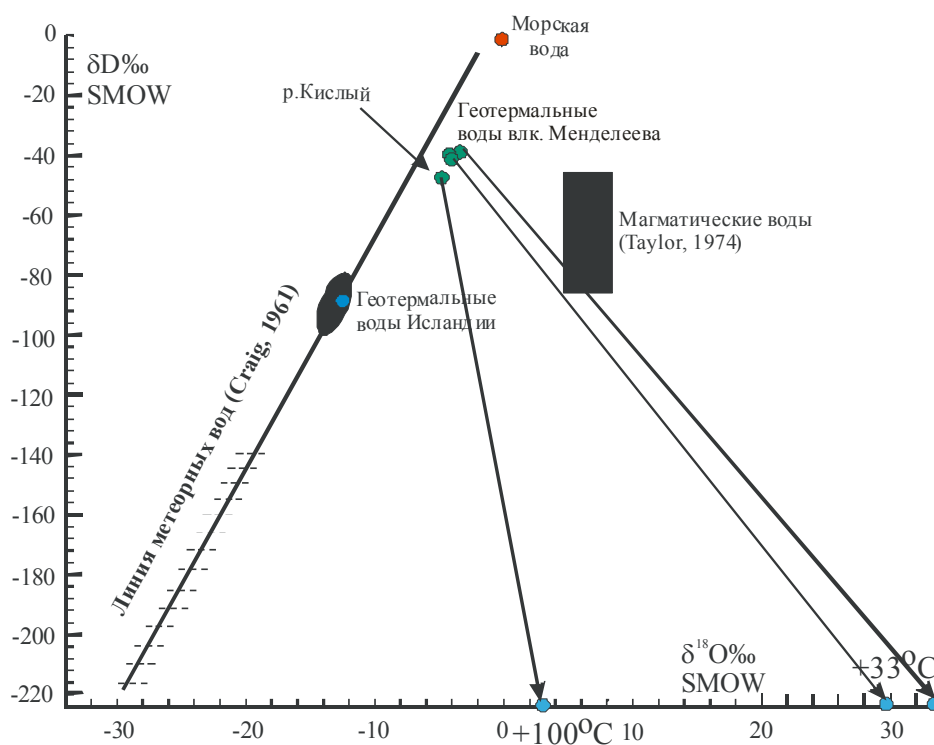


Рис.4 Соотношение изотопов кислорода и водорода в исследованных образцах воды и гидротермальных опалов влк. Менделеева.

На рисунке отображается соотношение изотопов кислорода и водорода в отобранных образцах. Пробы воды из геотермальных источников не много смещены от линии метеорных вод [4]. Хотя химический состав воды из геотермальных источников фумарольного поля влк. Менделеева позволяет судить о её метеорном происхождении. Судя по полученным результатам, этот отскок спровоцирован взаимодействием воды из гидротермального источника с минералами, которые из нее осаждаются. В то же время, вода из гидротермального источника р. Кислый отличается по химическому составу, как и изотопные характеристики опала, образованного в нем.

Таким образом, температура процесса отражается в структуре и изотопном составе кислорода опалов. Низкотемпературные опалы преимущественно аморфны (Опал-А) со сферическими наноструктурами, тогда как в высокотемпературных опалах преобладают кристобалит и тридимит (Опал К-Т и Опал К) с волокнистыми, пластинчатыми и леписферными наноструктурами [5]. Например в опале из риолитовых вулканитов Мексики зафиксировано $\delta^{18}\text{O}=13\text{‰}$, что соответствует высокотемпературным условиям (до 190 градусов по Цельсию), а в австралийских (Опал-А из аргиллитов) и словацких (Опал-А из андезитовых вулканитов) опалах определены $\delta^{18}\text{O}=31\text{‰}$, указывающие на температуры минерализации менее 45 градусов [6]. В Новой Зеландии также определены низкие значения $\delta^{18}\text{O}=7.5\text{--}8.4\text{‰}$, в К-Т опалах почв на вулканической основе и высокие (26.6-26.9%) – в аморфном опале с «микросферами» из почв на глинах [7]. В тоже время, в опалах из гидротермально-измененных вулканитов Японии и США зафиксированы величины $\delta^{18}\text{O}$, варьирующие между 6.8 и 25.96‰ [8]. Это свидетельствует об отсутствии резкой границы между низко- и высокотемпературной минерализациями, по крайней мере, для обычного опала.

ВЫВОДЫ.

Исследованные современные гидротермальные опалы представлены всеми известными структурными типами. Глобулы изученных опалов расположены хаотично. Характерной для благородного опала упорядоченности не наблюдается. Установлено, что для низкотемпературных опалов наблюдается различие в изотопных характеристиках между минералом и гидротермальным источником, в котором этот минерал формировался. Но чем выше температура гидротермального источника, тем ближе изотопный состав опала к воде, из которой он образуется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-05-00371-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Высоцкий С. В., Игнатъев А. В., Левицкий В. И., Будницкий С. Ю., Веливецкая Т. А. Новые данные по стабильным изотопам минералов корундоносных образований северной Карелии (Россия). Доклады РАН, 2011, Т.439, No. 1, стр. 95-98
2. Jones J.B., Segnit E.R. The nature of opal I: Nomenclature and constituent phases // Journ. Soc. Austr. 1971. V. 6. P.301-315.
3. Smith D., Throver P.A. Opals – a study of beauty // Earth and Miner. Sci. 1978.,V. 47. N. 6. P.46-48.
4. Craig, H. (1961), "Isotopic variations in meteoric waters", Science, 133, 1702-1703.
5. E. Gaillou et al. / Diamond & Related Materials 17 (2008)
6. Rondeau, B., Fritsch, E., Guiraud, M., Chalain, J-P., & Notari, F. 2004, Diamond & Rel. Mat., 13, 1658
7. R. C. Wallacea & B. V. Allowayb NewZealand Journal ofGeology and Geophysics, 1991, Vol.34: 113 0028-8306/91/3401-0113
8. Jackson, A. H., Rao, K. R. N., Supphayen, D. M. & Smith, S. G. (1977) J. Chem. Soc. Chem. Commun.696-698

STRUCTURES AND STABLE ISOTOPES OF MODERN HYDROTHERMAL OPALS
(MENDELEEV VOLCANO, KUNASHIR ISLAND)

Okrugin A.S., Bushkareva K.U.

*Far Eastern Geological Institute of Far Eastern Branch of Russian Academy of Science
Vladivostok, Russia*

Investigations of modern hydrothermal opals of Mendeleev volcano (Kunashir Island) were carried out. These opals represented all known structural types. Correlation was found between temperature of mineral formation and isotope characteristics of oxygen. Isotopic characteristics of opal initial solution were also researched.

Key words: opals, structural types, isotope characteristics