

© С. В. ВЫСОЦКИЙ, * А. В. БАРКАР, * В. Г. КУДРЯВЫЙ, ** Е. А. ЧУСОВИТИН, ***
А. А. КАРАБЦОВ, * П. П. САФРОНОВ*

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ БЛАГОРОДНЫЕ ОПАЛЫ: ПРОБЛЕМЫ СТРОЕНИЯ И ГЕНЕЗИСА

S. V. VYSOTSKY, A. V. BARKAR, V. G. KURYAVYI, E. A. CHUSOVITIN,
A. A. KARABTSOV, P. P. SAFRONOV. HYDROTHERMAL PRECIOUS OPALS:
PROBLEM OF THEIR STRUCTURE AND GENESIS

* Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
690022, Владивосток, просп. 100-летия, 159;
e-mail: svys@mail.ru; barkar Anna@mail.ru

** Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, просп. 100-летия, 159

*** Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН,
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

Investigation of hydrothermal precious opals has shown that they differ significantly by their nanostructure and the regimen of formation from exogenous precious opals. The hydrothermal opals are composed of smaller globules and they haven't any structuring of nanoparticles by the tight packing laws, which is quite characteristic for exogenous noble opals. It has been found that the hydrothermal precious opals survived pneumatolytic annealing — the effect of high-temperature vapor under the elevated pressure, in the process of their formation. At the same time, this thermal effect has caused the appearance of 2D photonic zone in the chaotic opal matrix. These photonic zones are created by the grids, which cells were formed as a result of thermal effect, according to principle of the «Benard convection cells». Just these structured blocks and thin films lead to the spectral splitting of light and appearance of the iridescence.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, благородный опал является ювелирной разновидностью обширного семейства аморфных и слабо раскристаллизованных минералов водного кремнезема. Он обладает характерной игрой цвета в различных частях видимой области спектра, получившей название опалесценция. Современные исследования показали, что экзогенный благородный опал представляет собой классический трехмерный фотонный кристалл, запрещенная фотонная зона которого находится в видимом диапазоне электромагнитного излучения (Барышев и др., 2004; Кавтрева и др., 2007; Романов, 2007). На примере экзогенных благородных опалов установлено, что опалесценция (фотонная зонная структура) возникает в результате дифракции электромагнитных волн на объемной пространственной решетке, образованной частицами кремнезема сферической или икосаэдрической формы. Эти частицы однородны по размеру, упорядочены по закону гранецентрированной кубической или гексагональной упаковки и создают своеобразную, хорошо узнаваемую наноструктуру благородного опала (Sanders, 1964; Денисикова и др., 1987).

Несмотря на то что около 95 % объема натурального благородного опала добывается из древних кор выветривания (экзогенные месторождения), во многих районах мира известны и гидротермальные его месторождения, связанные с вулканитами. Они не имеют большого практического значения, однако вызывают интерес в генетическом отношении. Тем не менее гидротермальные опалы исследованы явно недостаточно, а ряд их особенностей не изучен до сих пор. В частности, это относится к наноструктуре и истинным параметрам среды образования некоторых разновидностей благородных опалов.

В 80-х годах прошлого столетия на севере Приморья в измененных позднемеловых андезитах северянской свиты было обнаружено проявление благородного опала. Некоторые исследователи считают его аналогом экзогенных благородных опалов Ав-

стралии (Тишкина и др., 2003; Tishkina, Lapina, 2004). Однако уже первые предварительные наши исследования показали, что это не так (Высоцкий и др., 2008). В данной статье приводятся результаты изучения гидротермальных опалов Приморья и для сравнения иризирующих опалов из кайнозойских андезитов Эфиопии.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Были проведены исследованияnanoуровневой (10^{-6} — 10^{-9} м) структуры благородного опала на атомно-силовых сканирующих микроскопах (ACM) Solver и NTEGRA Aura фирмы NT-MDT (г. Зеленоград). При изучении наноструктуры использовались кантилеверы марки NSG10 с радиусом закругления острия 10 нм и резонансной частотой 190—325 кН. Калибровка прибора и отработка методики съемки проводились на дифракционной решетке с периодом 3 мкм и матрице синтетического опала, для сравнения использовались образцы природного австралийского благородного опала. Микроструктура исследовалась на электронных сканирующих (растровых) микроскопах (ЭСМ) JEOL/EO JSM-6490 и EVO 50 XVP Zeiss, на образцах, напыленных золотом.

Исследования структуры опалов на атомно-молекулярном уровне (10^{-10} м) были проведены на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 и D8 DISCOVER (-монохроматизированное излучение).

Изучались как свежие, не подвергавшиеся никакой предварительной обработке сколы, так и полированные поверхности, предварительно протравленные разбавленной плавиковой кислотой. В выборке присутствовали разные по своим внешним признакам благородные опалы: белые фарфоровидные, желтые, светло-коричневые, просвечивающие и др. Опалесценция в образцах наблюдалась в красно-оранжевых или зелено-голубых тонах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Структура опалов на атомно-молекулярном уровне. На основании изучения структурных особенностей установлено, что большинство благородных опалов мира относится к группе А (по: Jones, Segnit, 1971), или к I группе (по: Smith, Thrower, 1978). Они состоят из однородных по размеру частиц двуокиси кремнезема шарообразной формы с диаметром от 150 до 450 нм, упорядоченных по законам гранецентрированной кубической или гексагональной упаковки. Пространство между ними заполнено аморфным кремнеземом. На рентгенограммах такие опалы дают широкий размытый максимум в районе главного экстремума α -кристобалита (4.1 \AA), каковой и был нами получен для синтетического, а также для экзогенных австралийского и казахстанского натуральных опалов (рис. 1). Однако других линий α -кристобалита (или других минералов) на них нет.

Рентгенометрический анализ опалов месторождений Приморья и Эфиопии показал, что они сложены α -кристобалитом, так как в районе главного экстремума (4.1 \AA) присутствуют ярко выраженные пики. На рентгенограммах (рис. 1) присутствует большой набор линий α -кристобалита, тогда как линии других минералов отсутствуют. Степень кристалличности в разных опалах неодинакова — в одних наряду с α -кристобалитом присутствует довольно большое количество аморфного кремнезема, в других его практически нет.

Таким образом, иризирующие опалы месторождений Приморья и Эфиопии относятся к другому структурному типу — К-опалы (по: Jones, Sefnit, 1971), или III тип (по: Smith, Thrower, 1978). Они сложены октаэдрическими нанокристаллами α -кристобалита. Считается, что именно такие опалы ассоциируют с лавовыми потоками (Денисикова и др., 1987). Именно такого типа опалы были описаны в современных гидротермальных системах (Jones, Renault, 2007).

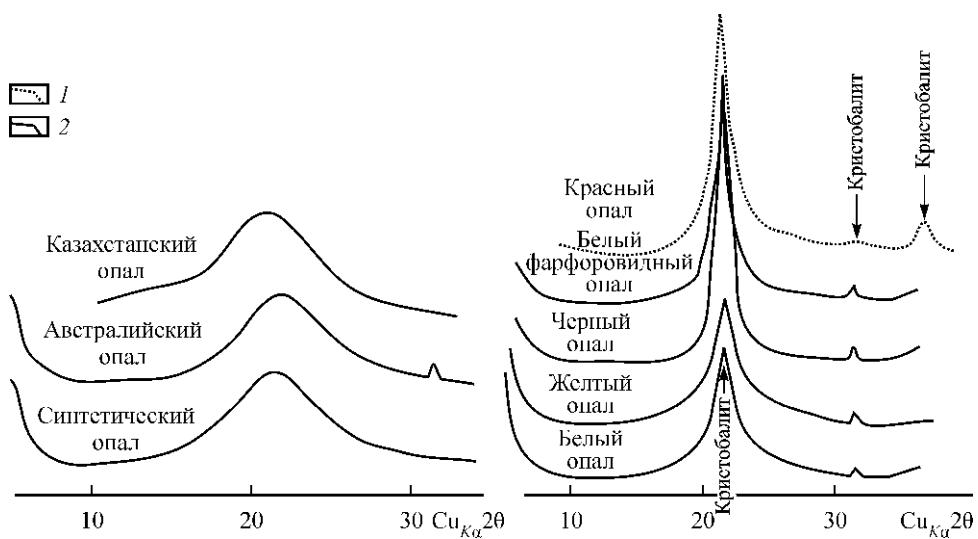


Рис. 1. Рентгенограммы благородных опалов А-типа (слева) и К-типа (справа).

Опалы К-типа: 1 — африканские (Эритрея), 2 — из месторождения Радужное, Приморье.

Fig. 1. X-ray photographs of the A-type (leftward) and K-type (rightward) noble opals. K-type opals: 1 — African ones (Eritrea), 2 — from Raduzhnoye deposit (Primorsky Krai, Far East Russia).

Среди приморских опалов присутствуют и представители третьей группы — КТ-опалы (рис. 2). Однако среди них не отмечены иризирующие разновидности. Для сравнения приводятся рентгенограммы переслаивающихся опала и халцедона, а также чистого халцедона. Как видно на рисунке, отличительной особенностью халцедона является присутствие α -кварца.

Следует отметить, что при детальных исследованиях в приморских благородных опалах отмечаются включения полевых шпатов, глинистых и некоторых других минералов. Однако их концентрация настолько мала, что на рентгенограммах характерные рефлексы этих минералов отсутствуют.

Структура опалов наnanoуровне. Экзогенные и гидротермальные опалы отчетливо различаются на nanoуровне. Как уже неоднократно говорилось и ясно видно на приведенных рисунках (рис. 3, *a*, *b*), экзогенные опалы состоят из произвольно ориентированных блоков, которые сложены глобулами размером ~ 200 нм, плотно упакованными по гексагональному или кубическому законам.

Благородные же опалы гидротермального происхождения имеют совершенно другую nanoструктуру. Размер глобул двуокиси кремнезема здесь варьирует в пределах 40—60 нм. Иногда они образуют более крупные агломераты до 200—300 нм, но в любом случае их пространственное положение не соответствует законам плотнейших упаковок (кубической или гексагональной).

Однако фотонная зонная структура в таких опалах существует, о чем ясно свидетельствует опалесценция. Вероятно, это явление обусловлено присутствием слоев с ячеистым строением (рис. 4, *a*—*e*). Такие слои созданы сетью, которая обладает строгой упорядоченностью ячеек. Размер ячеек в благородных опалах варьирует в пределах $\gamma/2$ видимого света (150—300 нм). Если размер ячеек больше (нами были встречены слои с размером ячейки около 500 нм), опалесценция в опале не наблюдается.

Как видно на рис. 5, ячейки сети образованы мелкими (40—60 нм) хаотически расположеннымми глобулами. В узлах ячеек эти глобулы часто образуют агломератовые скопления, сравнимые с размером самой ячейки, тогда как стенки могут быть вдвое тоньше. В некоторых случаях фиксируется гексагональная конфигурация ячеек, однако высокая степень диагенеза гидротермальных опалов часто маскирует их первона-

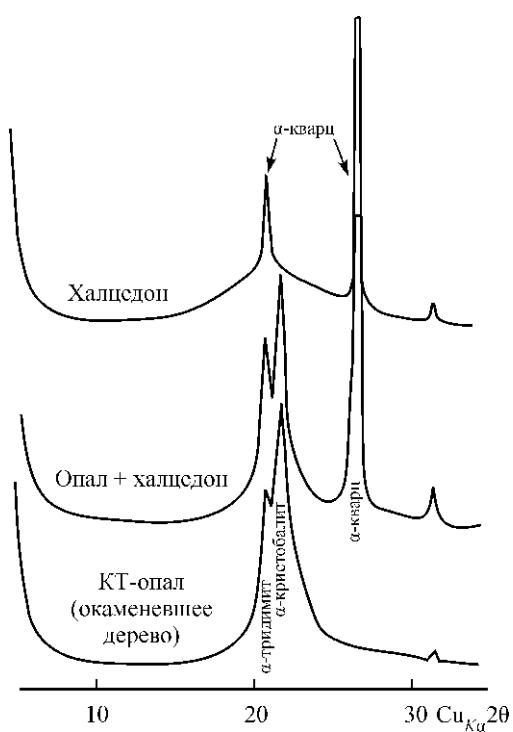


Рис. 2. Рентгенограммы опала КТ-типа, халцедона и тонкого опал-халцедонового переслаивания.

Fig. 2. X-ray photographs of the KT-type opal, chalcedony and the thin opal-chalcedony interlayering.

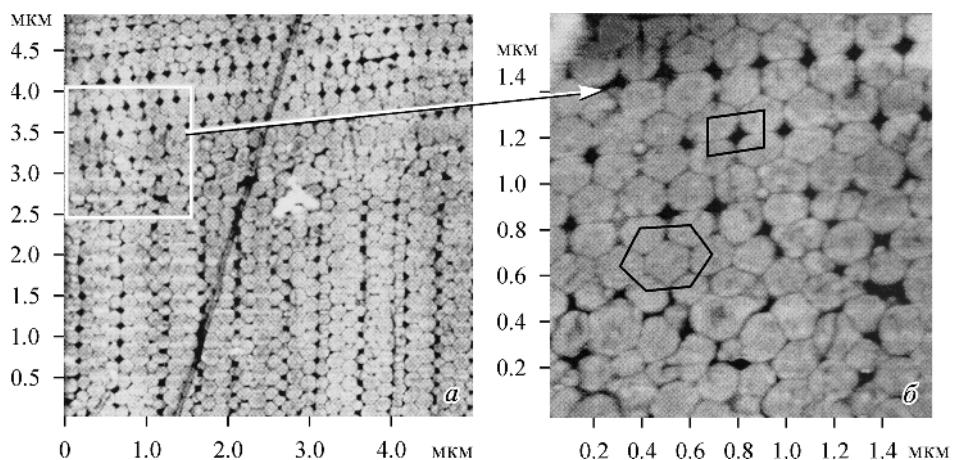


Рис. 3. Белый благородный опал экзогенного происхождения (Австралия). ACM.

а — граница блоков; б — чередование слоев с гексагональной и кубической упаковкой.

Fig. 3. White noble opal of exogenous origin (Australia) [ASM]; а — boundary of blocks, б — alternation of layers with hexagonal and cubical packing.

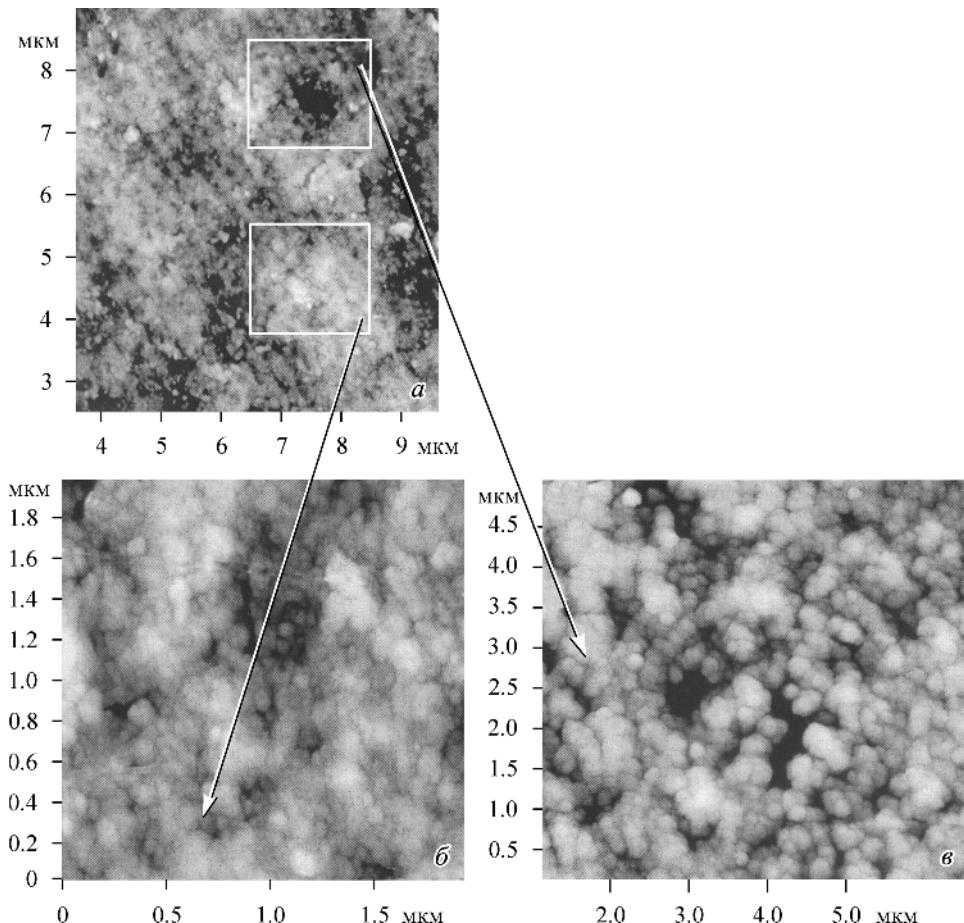


Рис. 4. Благородный гидротермальный опал, Эритрея (Африка). АСМ.

a — ячеистая сетка в гидротермальном опале; *б* — отсутствие упрядоченности глобул; *в* — питающий канал в гидротермальном благородном опале.

Fig. 4. Hydrothermal precious opal, Eritrea (Africa) [ASM]; *a* — cellular grid, *б* — chaotic packing of globules. *в* — feeding channel.

чальную форму. В менее метаморфизованных опалах иногда удается обнаружить концентрически-зональное расположение глобул, фиксирующих, вероятно, каналы транспортировки гидротермального раствора (рис. 5, *в*). В диагенезированных опалах такие каналы обычно заполнены глинистыми минералами.

На рис. 6, *а* видно, что ячеистая структура не распространяется глубоко внутрь опала. Скорее всего, сеть однослойна и имеет толщину, сравнимую с размером ячейки. Снизу и сверху (рис. 6, *а*, *б*) она перекрыта опаловыми сплошными слоями с хаотической упаковкой глобул. В результате образуется тонкая пленка двумерного фотонного кристалла, обеспечивающего эффект опалесценции.

Диагенез. Неметаморфизованные разновидности и гидротермальных благородных опалов со сферической формой глобул среди приморских образцов встречаются нечасто. Обычно частицы опалов месторождения Радужное деформированы и имеют дисковидную, конусообразную или прямоугольную форму (Высоцкий и др., 2007). Как правило, сферические наноиндивиды тесно «спаяны» друг с другом. Они образуют группы из двух-трех и более «сросшихся» частиц, разорвать которые без наруше-

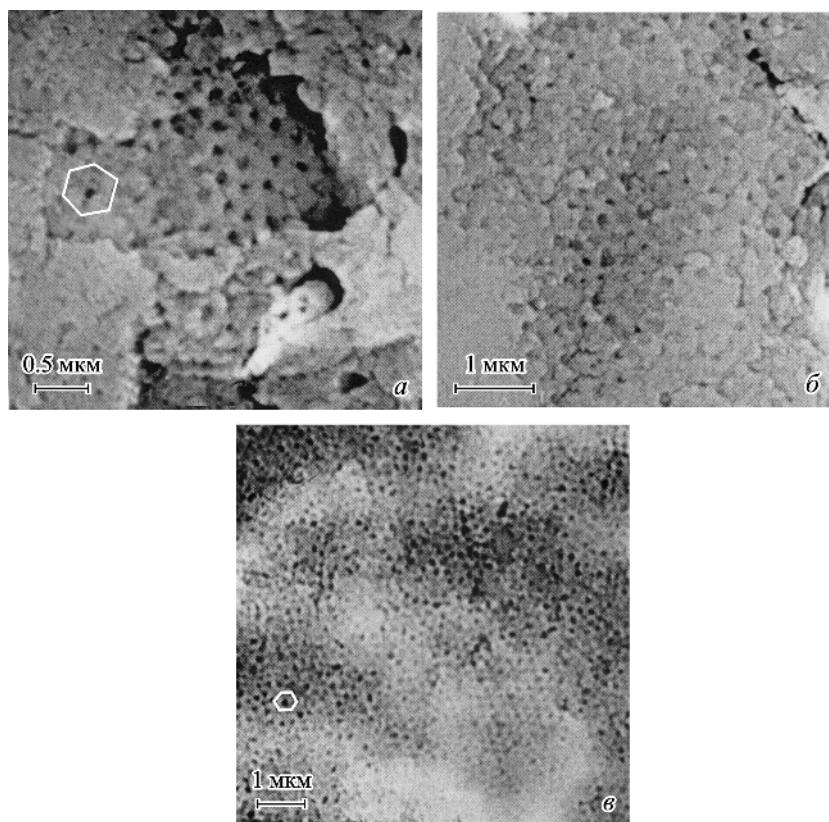


Рис. 5. Благородный опал, м-е Радужное (Приморье). ЭСМ.
 a, b — сетка в опале, перекрытая сплошным слоем с хаотической упаковкой глобул; c — гексагональный мотив ячеек сетки.

Fig. 5. Noble opal from Raduzhnoye deposit (Primorsky Krai, Russia) [ESM]; a, b — grid in the opal, overlaid by the compact layer with chaotic packing of globules; c — hexagonal motive of the opal grid cells.

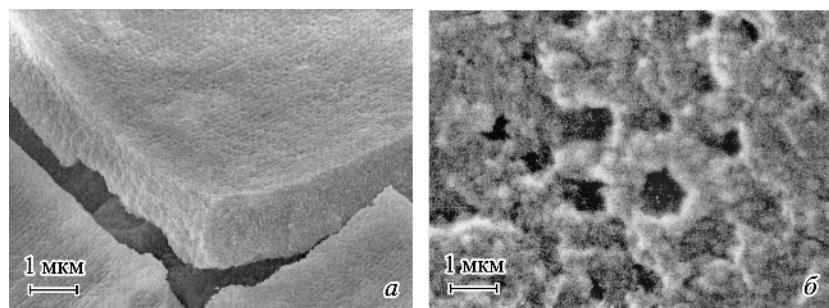


Рис. 6. Благородный гидротермальный опал, м-е Радужное (Приморье) . ЭСМ.
 a — ячейстая сетка на поверхности блока с хаотической упаковкой глобул; b — ячейки гексагональной формы.

Fig. 6. Noble hydrothermal opal, Raduzhnoye deposit (Primorsky Krai, Russia) [ESM]; a — cellular grid on the surface of block with chaotic packing of globules. b — hexagonal cells.

ния целостности практически невозможно. Когда это происходит в результате химического травления, поверхность сфер никогда не бывает гладкой. На ней всегда имеются волосовидные, игольчатые или бугристые остатки недорасторвившегося материала. Иногда фиксируется переход от зернистой текстуры к стекловидной.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные данные однозначно свидетельствуют, что гидротермальные опалы отличаются поnanoструктуре и режиму образования от экзогенных благородных опалов. Там, где присутствуют сферы, они тесно срастаются и составляют единое целое с межзерновым кремнеземом. Присутствие дисковидных фрагментов, состоящих из более мелких уплощенных наноиндивидов, указывает на то, что в некоторых случаях сфероиды подверглись деформации в процессе преобразования опала. Иногда фиксируется переход от зернистой текстуры к стекловидной. Все это наряду с присутствием кристаллической фазы свидетельствует о том, что опалы подвергались воздействию высоких температур. Как показали экспериментальные исследования, подобный результат может быть достигнут при термообработке опала перегретым водяным паром (Казанцева и др., 1978; Калинин и др., 1981). При этом сферы «спекаются» друг с другом, устанавливая прочные силоксановые связи. Повышенное давление пара вызывает полную раскристаллизацию аморфного кремнезема, нарушение структурирования сфер в блоках и потерю иризации. Даже частичная раскристаллизация аморфного кремнезема приводит к объемным изменениям, что является причиной объемных дефектов и растрескивания, так характерных для опалов месторождения Радужное.

Однако наиболее интересной чертой гидротермальных благородных опалов является наличие двумерных фотонных кристаллов внутри хаотической опаловой матрицы. Основой этих фотонных кристаллов является сетка, размер ячейки которой сопоставим с половиной длины волны в видимом диапазоне света. Гексагональная конфигурация ячейки, фиксируемая в некоторых образцах, а также упорядоченность ячеек по законам плотнейшей упаковки свидетельствуют о неслучайном ее формировании.

Подобные структуры образуются в результате термальной конвекции и известны в физике под названием ячеек Бенара. Если жидкость подогревается снизу, при достижении некоторой критической температуры начинается ее конвекция — более нагретые нижние слои жидкости расширяются, становятся легче более холодных верхних, всплывают наверх, там охлаждаются и снова опускаются и т. д. В жидкости возникают конвективные ячейки, аналогичные пчелиным сотам, — вертикально расположены

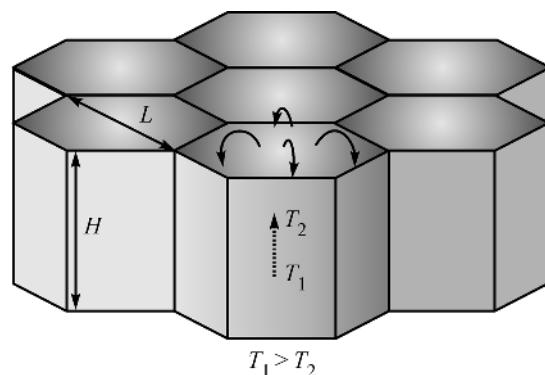


Рис. 7. Модель конвекционной ячейки по принципу «ячейки Бенара».

$T_1 > T_2$ — температурный градиент, L — линейный размер ячейки, H — высота ячейки.

Fig. 7. Model of a convectional cell according to principle of the «Benard convection cell». $T_1 > T_2$ — temperature gradient; L — linear dimension of the cell; H — height of the cell.

ные вплотную друг к другу цилиндры шестиугольной формы (ячейки Бенара). Движение жидкости стабилизируется ее вязкостью, так как силы трения направлены против него. Жидкость поднимается внутри ячейки вдоль ее оси, растекается по верхнему основанию, опускается по боковым граням и собирается по нижнему основанию к его середине и снова вверх (рис. 7). Возникает динамическая упорядоченная структура. Если при этом в результате перепада температур, происходит коагуляция в жидкости, то выпадающие в осадок глобулы будут скапливаться по периметру ячеек, образуя упорядоченную решетку с одинаковыми по размеру ячейками. Размер ячеек, вероятно, будет зависеть от PT -параметров гидротермальной системы.

ВЫВОДЫ

Таким образом, гидротермальные опалы месторождения Радужное отличаются по наноструктуре и режиму образования от экзогенных благородных опалов. Они сложены более мелкими глобулами, и в них отсутствует структурированность наночастиц по законам плотнейшей упаковки, которая так характерна для экзогенных благородных опалов. В процессе формирования они подвергались пневмолитовому отжигу — воздействию высокотемпературного пара при повышенном давлении.

В то же время влияние термальных эффектов привело к образованию двумерных фотонных зон в хаотической опаловой матрице. Эти фотонные зоны созданы сетками, ячейки которых образовались в результате термальных эффектов по принципу ячеек Бенара.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДВО, проект № 06-3-А-08-313.

Список литературы

- Барышев А. В., Каплянский А. А., Кособукин В. А., Лимонов М. Ф., Скворцов А. П. Спектроскопия запрещенной фотонной зоны в синтетических опалах // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 7. С. 1291—1299.
- Высоцкий С. В., Куряев В. Г., Карабцов А. А. Наноструктура благородных опалов месторождения Радужное (северное Приморье, Россия) // Докл. РАН. 2008. Т. 420. № 4. С. 516—519.
- Высоцкий С. В., Куряев В. Г., Карабцов А. А., Сафонов П. П. Благородные опалы месторождения Радужное (северное Приморье, Россия): проблема строения и генезиса / Перспективные направления. Развитие нанотехнологий на Дальнем Востоке России, 2007. С. 126—137.
- Денисикова Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы. Новосибирск: Наука, 1987. С. 183.
- Каутрева О. А., Анкудинов А. В = Баженова А. Г., Кумзеров Ю. А., Лимонов М. Ф., Самсуев К. Б., Селькин А. В. Оптическая характеристика натуральных и синтетических опалов методом спектроскопии брэгговского отражения // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. Вып. 4. С. 674—680.
- Казанцева Л. К., Денисикова Н. Д., Калинин Д. В. О цементации аморфного сферического кремнезема с регулярной пространственной решеткой / Исследования по экспериментальной минералогии. Новосибирск, 1978. С. 72—76.
- Калинин Д. В., Денисикова Н. Д., Казанцева Л. К., Эопова Э. И. Синтез благородных опалов / Синтез и выращивание оптических кристаллов и ювелирных камней. Новосибирск, 1981. С. 25—30.
- Романов С. Г. Анизотропия распространения света в тонких пленках опалов // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. Вып. 3. С. 512—522.
- Тишкина В. Б., Одариченко Э. Г., Лапина М. И. Особенности внутреннего строения благородных опалов месторождения Радужное (Приморский край России) / Материалы годичного собрания Минералогического общества при РАН «Минералогия, искусство, культура». СПб., 2003. С. 75—77.
- Эйдельман Е. Д. Конвективные ячейки: три приближения теории опытов Бенара // Соровский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 5. С. 94—100.
- Jones J. B., Segnit E. R. The nature of opal I: Nomenclature and constituent phases // J. Soc. Austr. 1971. Vol. 6. P. 301—315.
- Sanders J. V. Color of precious opal // Nature. 1964. Vol. 204. N 4964. P. 1151—1153.
- Smith D., Thrower P. A. Opals — a study of beauty // Earth and Miner. Sci. 1978. Vol. 47. N 6. P. 46—48.

Tishkina V. B., Lapina M. I. Mineralogical-geochemical features of the andesite-hosted agate-opal mineralization in the Raduznoe deposit (Primorsky Krai, Russia) / Tectonics, magmatism and metallogeny (Proc. Int IAGOD conf.). Vladivostok, 2004. P. 707—709.

Jones B., Renaut R. W. Microstructural changes accompanying the opal-A to opal-CT transition: new evidence from the siliceous sinters of Geysir, Haukadalur, Iceland // Sefimentology. 2007. N 54. P. 921—948.

Поступила в редакцию
24 ноября 2008 г.

УДК 551.24

ЗРМО, № 6, 2009 г.
Zapiski RMO, N 6, 2009

© Д. чл. С. С. ШАКИН, * М. Д. ТОЛКАЧЕВ**

БИОТИТ ЧУПИНСКИХ ГНЕЙСОВ: ОРИЕНТИРОВКА, СОСТАВ, СИНЕРГЕТИКА

S. S. SHAKIN, M. D. TOLKACHEV. BIOTITE OF CHUPA GNEISSES:
ORIENTATION, COMPOSITION, SYNERGY

* СЗ ГПП «Севзапгеология», 192171, СПб., а/я 110;
e-mail: shakinss@mail.ru

** ИГГД РАН, 199034. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Orientation of biotite flakes was studied on two horizons of a muscovite mica deposit Lopatova Guba. Lopatova Guba pegmatite field is located among the host rocks of the Achaean Chupa series. Host rocks are represented mainly by biotite gneisses. Studied fragment of the pegmatite field is not exposed (outcropped) on the surface. It is crossed by mining works of the production mine at two horizons (depth distance between them — 50 m) and drill holes. 49 oriented lump samples selected in mane make the initial material of the carried out investigation. From each lump sample there has been cut (sawed out) three thin sections in three mutually perpendicular directions. In each those thin section the orientation of 30 biotite grains (flakes) has measured: 4307 biotite crystals in total. There has been tested several parameters in the each investigated thin section: qualitative complexity of the pictures formed by poles of the cleavage bands on stereograms, degree of «sharpness» of the main maximum, the Shannon entropy, the Klimantovich criterion ordering, the correlation and fractal dimensions. It is shown that the degree of the picture complexity and the entropy of the biotite orientation aren't homogeneous. Pictures of the lower horizon show the greater complexity and the greater value of entropy. Biotites of studied samples are differing by their chemical compositions into two assemblages: biotites of gneisses formed after amphibolites, and biotites formed after other rocks. Analysis of the biotites compositions by the principal components method has allowed revealing three significant factors. Those factors characterize, most likely, some independent geological processes effecting the chemical composition of biotites: the first one — metamorphism, the second — formation of migmatites and pegmatites. Addition of the biotite angular distribution parameters into scheme of the principal components has shown connection between the first factor and the distribution entropy, which might be interpreted as an organization process while the metamorphism. The second factor is connected with the degree of «sharpness» of the main maximum, and it ought to be interpreted as the self-organization process of the migmatite and pegmatite formation. For biotites in gneisses formed after amphibolite, the degree of the angular distribution ordering dropped down with increasing intensity of the metamorphism. It seems that it fixes the type of the amphibolites granitization process as the self-organization.

Настоящая работа посвящена определению синергетического типа процесса структурирования пород в результате многократного метаморфизма. Возможных вариантов в этом случае два: процесс организации (или самодеградации по Ю. Л. Климантовичу) или процесс самоорганизации. Различие этих двух типов процессов в разных системах и есть предмет синергетики. Основной вопрос при этом — увеличивается ли хаотичность системы в процессе развития, и как измерить эту хаотичность? В качестве индикатора структурирования породы мы использовали биотит. Соответственно необходимо было изучить его ориентировку (для расчета степени хаотичности) и химический состав — для получения независимого маркера интенсивности протекания процесса. Авторы постарались максимально полно представить полученную в процессе исследований информацию, имеющую как самостоятельную ценность, так и выступающую составной частью выполненного синергетического исследования.