

УДК 552.12+552.55(571.6)

НАНОСТРУКТУРА БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ РАДУЖНОЕ (СЕВЕРНОЕ ПРИМОРЬЕ, РОССИЯ)

© 2008 г. С. В. Высоцкий, В. Г. Курявый, А. А. Карабцов

Представлено академиком А.И. Ханчуком 05.06.2007 г.

Поступило 07.05.2007 г.

Как известно, благородный опал является драгоценной разновидностью обширного семейства аморфных и слабо раскристаллизованных минералов водного кремнезема. Он обладает характерной игрой цвета в различных частях видимой области спектра, получившей название “опалесценция”. На примере экзогенных благородных опалов установлено, что опалесценция возникает в результате дифракции света на пространственной решетке, образованной частицами кремнезема шарообразной формы. Эти частицы однородны по размеру, упорядочены по закону гранецентрированной кубической упаковки и создают своеобразную, хорошо узнаваемую наноструктуру благородного опала [1, 2].

Несмотря на то что около 95% объема благородного опала добывается из древних кор выветривания (экзогенные месторождения), во многих районах мира известны и гидротермальные (эндогенные) его месторождения, связанные с вулканитами. Они не имеют большого практического значения, но вызывают интерес в генетическом отношении. Однако 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 позднемиоценовых андезитах северянской свиты было обнаружено проявление благородного опала, получившее название Радужное (рис. 1). Нами были проведены исследования наноразмерной (10^{-6} – 10^{-9} м) структуры благородного опала этого месторождения на атомно-силовом сканирующем микроскопе “Solver” фирмы NT-MDT (г. Зеленоград). При изучении общей наноструктуры использовались кантеливеры марки NSG01 с радиусом закругления острия 10 нм и резонансной частотой 190–325 кГц, а для исследова-

ния деталей строения наноиндивидов – кантеливеры марки NSG10_DLC с радиусом закругления острия 1–3 нм и резонансной частотой 115–190 кГц. Калибровку прибора и отработку методики съемки проводили на матрице синтетического опала. Для сравнения использованы образцы природного австралийского благородного опала. Кроме того, были проведены структурные исследования на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 и D8 DISCOVER (монокроматизированное $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Исследовались 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.

Структура благородного опала месторождения Радужное совершенно не похожа ни на матрицу синтетического, ни на структуру природного австралийского благородных опалов. Морфология и строение частиц, слагающих иризирующие опалы месторождения Радужное, разнообразны. Встречены наночастицы сферической, дисковидной, конусообразной (рис. 2) и прямоугольной форм. Их размер варьируется от 40 до 500 нм. Эти частицы могут быть линейно ориентированы, но чаще всего расположены хаотично. Не удалось обнаружить той структурированности, которая так характерна для синтетического или австралийского натурального опалов, хотя во всех исследованных образцах присутствовала характерная для благородных опалов иризация.

Детальные исследования показали, что крупные сферические и конусообразные частицы состоят из более мелких глобул кремнезема (рис. 2б). Размер этих первичных частиц варьируется в пределах 12–60 нм. Они могут быть как сферическими, так и уплощенными, дисковидными или секториальными, конусовидными. Чем крупнее первичная

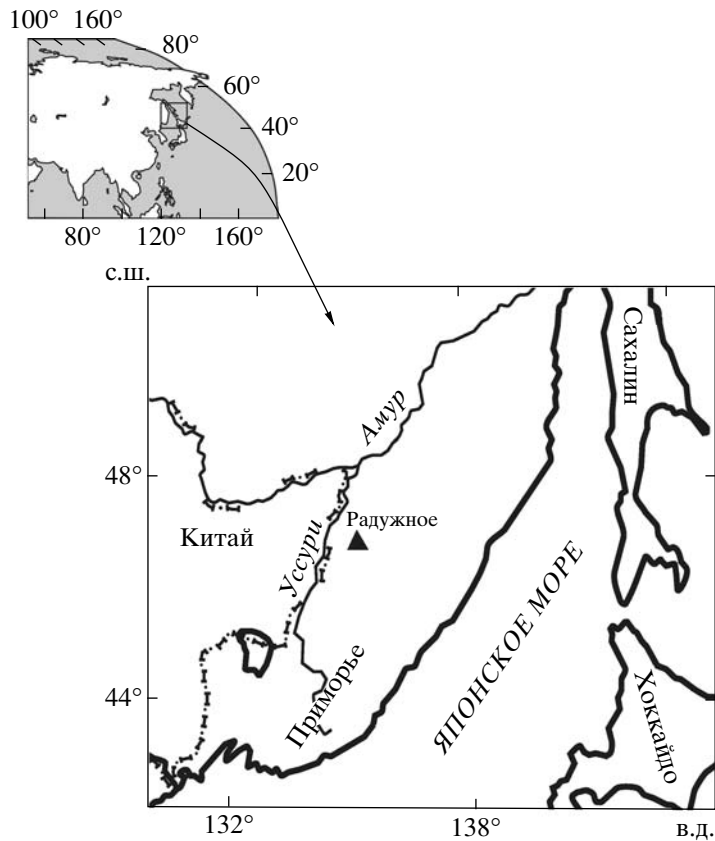


Рис. 1. Местоположение месторождения Радужное.

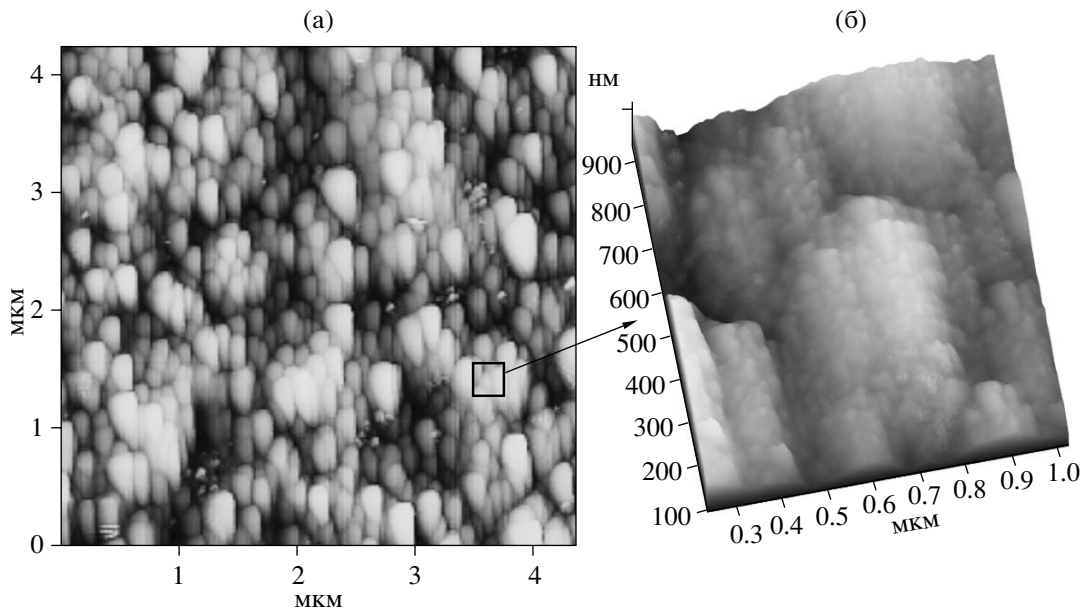


Рис. 2. Наноструктура белого фарфоровидного благородного опала месторождения Радужное. а – общий вид, площадь фрагмента 4.2×4.4 мкм, размер глобул по удлинению от 180 до 500 нм; четко выражена линейная ориентировка разновеликих уплощенных наноиндивидов. б – детали строения наноиндивидов, площадь фрагмента 0.8×0.8 мкм; размер больших наноиндивидов по удлинению около 500 нм, частиц их слагающих 40–60 нм.

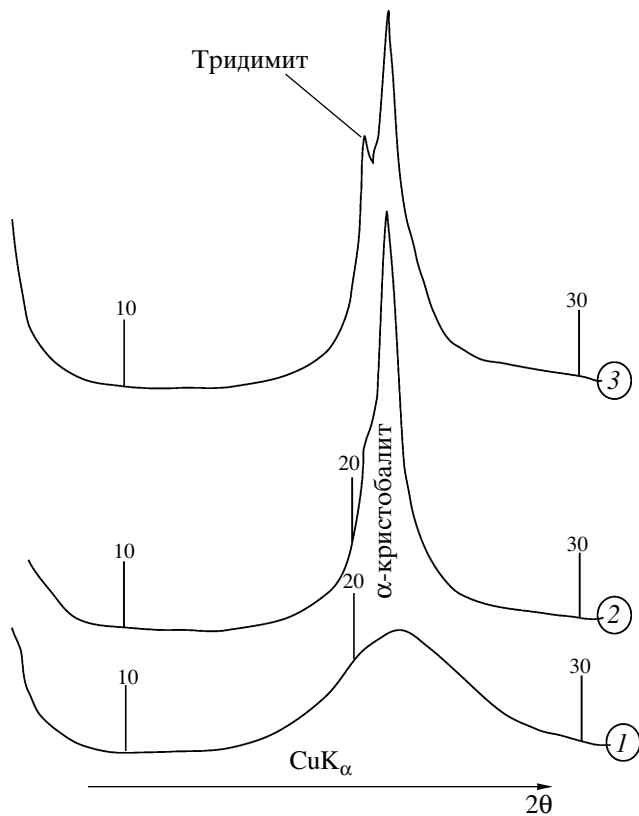


Рис. 3. Рентгенограммы опалов разных структурных типов: 1 – благородный опал А-типа (Австралия); 2 – благородный опал К-типа месторождения Радужное; 3 – опал КТ-типа (окаменевшее дерево, Приморье).

наночастица, тем больше ее форма отличается от сферы.

Как правило, сферические наноиндивиды тесно спаяны друг с другом межзерновым аморфным кремнеземом. Они образуют группы из двух-трех и более сросшихся друг с другом частиц, разорвать которые без нарушения 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 недорастворившегося материала.

Подавляющее большинство наночастиц в благородных опалах месторождения Радужное имеют размеры в интервале 40–70 нм, что значительно меньше, чем в экзогенных опалах. Соединенные межзерновым кремнеземом в слои толщиной около 100 нм, они образуют пакеты мощностью от нескольких сотен нанометров до 10 мкм. Границы пакетов аналогичны плоскостям спайности – по ним проходят плоскости скола при разрушении минерала. Поверхности пакетов достаточно гладкие даже на нанометровом уровне и могут служить плоскостями отражения лучей видимого света.

Рентгеноструктурный анализ опалов месторождения Радужное показал, что они сложены α -кристобалитом. На рентгенограммах (рис. 3) присутствует большой набор только его линий, 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.

На основании структурных особенностей установлено, что большинство благородных опалов мира относится к группе А по [3] или I группе по [4]. Они состоят из однородных по размеру частиц кремнезема шарообразной формы с диаметром от 150 до 450 нм, упорядоченных по закону гранецентрированной кубической упаковки. Пространство между ними заполнено аморфным гелем кремнезема. На рентгенограммах такие опалы дают широкий размытый максимум в районе главного экстремума α -кристобалита (4.1 Å), каковой и был получен нами для синтетического и австралийского природного опалов (см. рис. 3). Однако других линий α -кристобалита (или других минералов) на них нет.

Иризирующие опалы месторождения Радужное относятся к другому структурному типу – К-опалам по классификации [3] или III типу по [4]. Они сложены октаэдрическими нанокристаллами α -кристобалита. Считается, что именно такие опалы ассоциируют с лавовыми потоками [2].

Хорошо известно, что в объеме структура благородного опала состоит из структурированных и бесструктурных блоков. Именно их чередование, размер и соотношения создают разнообразный рисунок благородного опала. В нашем случае блоки α -кристобалита могут выполнять роль структурированных блоков, приводящих к спектральному разложению света и возникновению иризации.

Опалы месторождения Радужное обладают большей твердостью, чем австралийские. Там, где присутствуют сферы, они тесно срослись и составляют единое целое с межзерновым аморфным 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 [6]. При этом сферы спекаются друг с другом, устанавливая прочные силоксановые связи. Повышенное давление пара вызывает полную раскристаллизацию аморфного кремнезема, нару-

шение 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.

Таким образом, гидротермальные опалы месторождения Радужное отличаются по наноструктуре и режиму образования от экзогенных благородных опалов. В процессе формирования они подвергались пневматолитовому отжигу – воздействию высокотемпературного пара при повышенном давлении. В них отсутствует структурированность наночастиц, которая характерна для экзогенных благородных опалов. Частичная “полимеризация” глобул вследствие их сращивания привела к повышению его твердости и образованию монослоев и слоистых пакетов, обладающих относительно ровной поверхностью, способной отражать световые лучи. Эти пакеты и слойки совместно с блоками α -кристобалита, вероятно, выполняют роль структурированных блоков и

тонких пленок, что приводит к спектральному разложению света и возникновению иризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДВО РАН (грант 06–III–А–08–313).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pense J.* // *Zitschr. Dtsch. Ges. Edelsteink.* 1964. № 50. P. 25.
2. *Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К.* Благородные опалы. Новосибирск: Наука, 1987. 183 с.
3. *Jones J.B., Segnit E.R.* // *J. Geol. Soc. Austral.* 1971. V. 6. P. 301–315.
4. *Smith D., Thrower P.A.* // *Earth and Miner. Sci.* 1978. V. 47. № 6. P. 46–48.
5. *Казанцева Л.К., Денискина Н.Д., Калинин Д.В.* В кн.: Исследования по экспериментальной минералогии. Новосибирск, 1978. С. 72–76.
6. *Калинин Д.В., Денискина Н.Д., Казанцева Л.К., Эопова Э.И.* В кн.: Синтез и выращивание оптических кристаллов и ювелирных камней. Новосибирск, 1981. С. 25–30.