

ОСОБЕННОСТИ СООТНОШЕНИЯ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА В БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛАХ

С.В. Высоцкий, А.В. Игнатьев, А.Г. Хлестунова, Т.А. Веливецкая, А.С. Округин

ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку 159, г. Владивосток, 690022; e-mail: vysotskiy@fegi.ru

Поступила в редакцию 18 июня 2012 г.

В статье приводятся результаты исследования $\delta^{18}\text{O}$ в благородных опалах Приморья (месторождение Радужное), Австралии, Эфиопии и современных опалах из гидротерм вулкана Менделеева (о. Кунашир, Курильские острова).

Установлено, что соотношение изотопов кислорода в опалах может служить критерием оценки температуры их образования. Низкотемпературные осадочные опалы обладают относительно “тяжелым” изотопным составом кислорода, независимо от того, в каких породах они сформировались – осадочных или вулканогенных. Примером могут служить австралийские и словацкие опалы А-типа. Гидротермальные опалы характеризуются более “легким” изотопным составом кислорода, который зависит от температуры осаждения из раствора. Чем выше температура раствора, тем “легче” изотопный состав кислорода выпадающего из него опала и тем ближе он к изотопному составу кислорода самого гидротермального раствора.

Ключевые слова: опал, изотопы кислорода, изотопы водорода, стабильные изотопы.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованиями последних десятилетий установлено, что месторождения благородного опала делятся на две большие группы – осадочные и гидротермальные. Одним из главных критериев такого деления являются структурные характеристики самого благородного опала [4, 8, 11, 13, 14].

Осадочные благородные опалы со сферическими наноструктурами сложены преимущественно аморфным кремнеземом (опалы А-типа). В гидротермальных опалах с волокнистыми, пластинчатыми, леписферными и сетчатыми наноструктурами преобладает кремнезем в виде кристобалита и тридимита (опалы С- и СТ-типов) [1–3, 9]. Вероятно, такие различия связаны с температурой образования опалов. Оценить температуру формирования опала можно по соотношению изотопов кислорода. Например, в опале СТ-типа из риолитовых вулканитов Мексики зафиксировано $\delta^{18}\text{O} = 13 \text{ ‰}$, что соответствует высокотемпературным условиям, а в австралийских (опал-А из аргиллитов) и словацких (опал-А из андезитовых вулканитов) опалах определены $\delta^{18}\text{O} \sim 31 \text{ ‰}$, указывающие на температуры минерализации менее 45°C [7, 12]. В Новой Зеландии также оп-

ределены низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ (7.5–8.4 ‰) в кристобалит-тридимитовых опалах из почв на вулканической основе и высокие (26.6–26.9 ‰) – в аморфном опале с “микросферами” из почв на глинах [16]. В то же время, в опалах из гидротермально измененных вулканитов Японии и США зафиксированы величины $\delta^{18}\text{O}$ в интервале между 6.8 ‰ и 25.9 ‰ [10]. Однако систематических сравнительных исследований в этом направлении не проводилось.

В данной статье приводятся результаты исследования $\delta^{18}\text{O}$ в благородных опалах Приморья (месторождение Радужное), Австралии, Эфиопии и современных опалах из гидротерм вулкана Менделеева (о. Кунашир, Курильские острова).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изотопный анализ кислорода проводился в ДВГИ ДВО РАН. Как известно, кислород присутствует в опалах в разных соединениях. Большая его часть входит в структуру кремнекислородных тетраэдров, однако он присутствует и в кристаллизационной и поровой воде, которой насыщен опал. Кислород воды способен к изотопному обмену с метеорными водами в ходе процессов, происходящих уже после формирования опалов. Это приводит к изменению

Таблица 1. Изотопы кислорода в опалах Приморья, Австралии и Эфиопии.

№	Описание	$\delta^{18}\text{O}_{\text{smow}}$
Приморье (месторождение Радужное, СТ-тип опалов)		
1	Молочно-белый благородный опал	19.73
2	Черный благородный опал	19.33
3	Водяно-прозрачный благородный опал	18.54
4	Молочно-белый опал	22.13
5	Мутно-зеленый опал	23.10
6	Водяно-прозрачный опал	21.03
Австралия (месторождение Coober Pedit, А-тип опалов)		
7	Молочно-белый благородный опал	33.43
8	Молочно-белый благородный опал	33.02
9	Молочно-белый опал	32.84
Эфиопия (провинция Wolo, СТ-тип опалов)		
10	Водяно-прозрачный благородный опал	26.17
11	Мутно-белый сахаровидный благородный опал	27.36
12	Коричневый благородный опал	27.21

первоначально сформированного изотопного состава кислорода воды в опалах. Для того, чтобы исключить влияние обменного кислорода на результаты изотопных анализов, поровая вода была удалена из исследуемых образцов опала путем их нагрева до температуры плавления с помощью лазера в атмосфере аргона. После этого из переплавленных образцов был выделен кислород нагреванием с помощью инфракрасного лазера (10.6 мкм) в присутствии BrF_5 (~210 торр). После фторирования выделенный кислород был очищен на двух криогенных ловушках с жидким азотом и на поглотителе с KBr . Изотопное измерение проведено на масс-спектрометре MAT-253 с двойной системой напуска. Методика протестирована на международном (NBS-28) и внутреннем стандартах. Точность измерения для $\delta^{18}\text{O}$ не менее ± 0.2 ‰. Такой подход позволил нам определять изотопный состав кислорода из кремнекислородных тетраэдров, который соответствует температуре изотопного равновесия при формировании опалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследования приведены в табл. 1. Все опалы разбиваются на три группы:

1. Благородные опалы месторождения Радужное показали наиболее легкий изотопный состав кислорода, $\delta^{18}\text{O}$ в среднем составляет 19.2 ± 0.6 ‰. Обычные опалы (не иризирующие) из того же месторождения более обогащены тяжелым изотопом кислорода, среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ составляет 22.1 ± 1.1 ‰.

2. Благородные опалы Эфиопии представляют промежуточную группу в выборке. Среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ в них составляет 26.9 ± 0.7 ‰.

3. Австралийские опалы из месторождения Кубер Педи содержат максимальное количество тяже-

лого изотопа кислорода. В них $\delta^{18}\text{O}$ в среднем составляет 33.1 ± 0.3 ‰.

Следует отметить, что разброс значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадочных австралийских опалах практически не превышает ошибку определения, тогда как в гидротермальных опалах Приморья и Эфиопии вариации $\delta^{18}\text{O}$ значительно больше. Это свидетельствует о различии в условиях образования гидротермальных опалов даже в пределах одного месторождения.

Для определения влияния температуры и изотопного состава воды на изотопный состав кислорода опалов были отобраны образцы растворов и опалов из современных гидротерм вулкана Менделеева, о. Кунашир (Курильские острова). Результаты приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, значения изотопного состава воды, отобранной из трех гидротермальных источников, незначительно различаются между собой. Полученные нами значения $\delta^{18}\text{O}$ хорошо согласуются с результатами, опубликованными ранее для этого района [5]. Однако температура гидротермальных вод сильно варьирует. И такие же широкие вариации наблюдаются в изотопии кислорода минералов, кристаллизующихся из этих гидротерм.

В теплых минеральных источниках, с температурой чуть выше 30°C , кристаллизующиеся из раствора силикатные минералы значительно обогащены тяжелым изотопом кислорода, по сравнению с водой, из которой они осаждались. В горячих источниках, где температура воды на поверхности 100°C , разделение изотопов кислорода между минералом и раствором значительно меньше. По соотношению изотопов высокотемпературный опал приближается к составу гидротермального раствора, из которого он кристаллизовался.

Таблица 2. Изотопы кислорода и водорода в минерализованных водах и кристаллизующихся из них минералах вулкана Менделеева, о. Кунашир.

№ п/п	Положение	Температура воды	Минерал	$\delta^{18}\text{O}_{\text{smow}}$ минерала	$\delta^{18}\text{O}_{\text{smow}} \text{H}_2\text{O}$	$\delta\text{D}_{\text{smow}} \text{H}_2\text{O}$
1	Фумарольное поле	$t=31.1^\circ\text{C}$	Опал-халцедон	+33.5 ‰	-3.2	-40.6
2	вулкана Менделеева	$t=33.1^\circ\text{C}$	Опал С-типа	+28.4 ‰	-3.2	-42.7
3	Ручей Кислый	$t=100^\circ\text{C}$	Опал Т-типа	+3.0 ‰	-4.5	-47.4

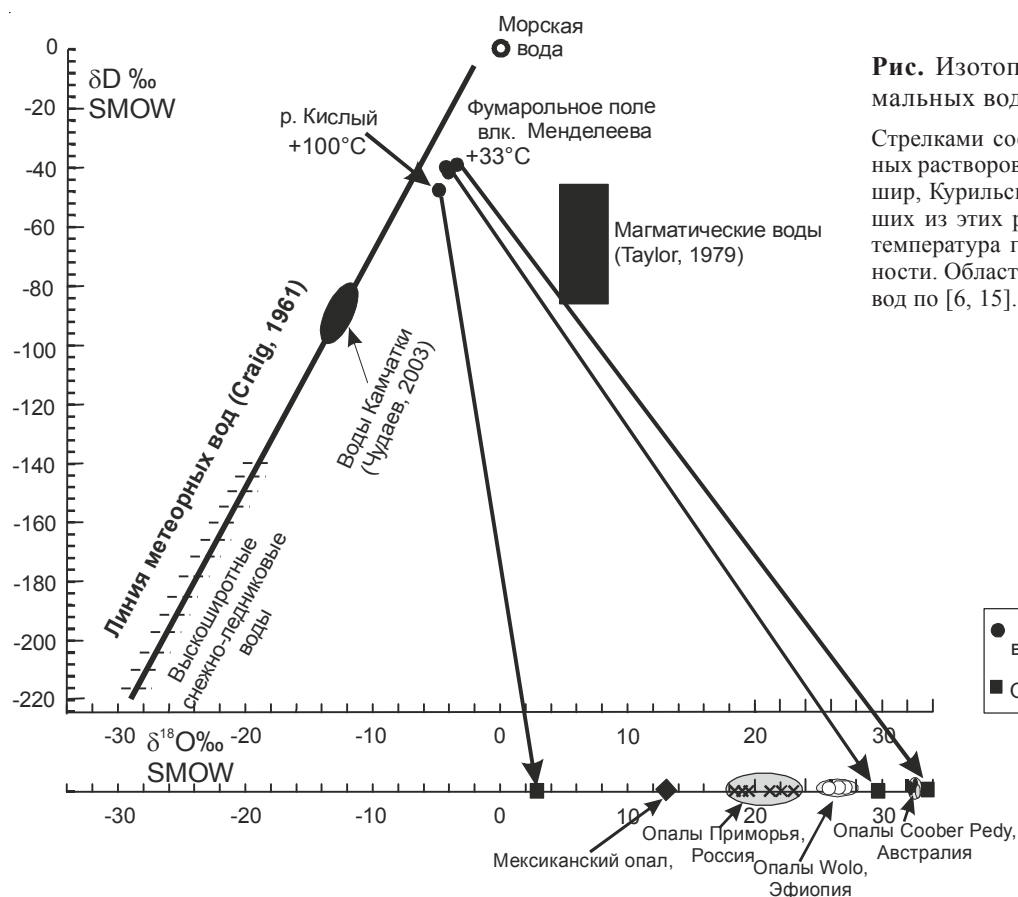


Рис. Изотопные отношения в геотермальных водах и опалах.

Стрелками соединены составы геотермальных растворов вулкана Менделеева (о. Кунашир, Курильские острова) и опалов, выпавших из этих растворов. Цифрами показана температура геотермальных вод на поверхности. Области метеорных и магматических вод по [6, 15].

Экстраполяция данных по зависимости изотопии кислорода современных опалов от температуры раствора (рис.) позволяет оценить температуру кристаллизации древних опалов. Для опалов Кубер Педи можно предполагать температуры кристаллизации в пределах 30–33°C. Для опалов Эфиопии температура была более высокой, в интервале 35–40°C. Наиболее высокой была температура у приморских опалов – в интервале 50–70°C. Причем благородные опалы кристаллизовались из более высокотемпературных растворов, чем обычные.

Последнее согласуется с ранее опубликованными результатами по наноструктуре опалов [2, 3]. В благородных опалах месторождения Радужное влияние термальных эффектов привело к формированию

двумерных фотонных зон, созданных сетками, ячейки которых образовались в результате термальных эффектов по принципу “ячеек Бенара”. Понижение температуры препятствует образованию этих ячеек и, соответственно, сетчатых фотонных зон и эффекта опалесценции.

ВЫВОДЫ

Таким образом, соотношение изотопов кислорода в опалах может служить критерием оценки температуры их образования. Низкотемпературные экзогенные опалы обладают относительно “тяжелым” изотопным составом кислорода, независимо от того, в каких породах они сформировались – осадочных или вулканогенных. Примером могут служить австралийские и словацкие опалы А-типа. Напротив, эн-

догенные опалы характеризуются более “легким” изотопным составом кислорода, значение которого зависит от температуры осаждения из раствора. Чем выше температура раствора, тем “легче” изотопный состав кислорода выпадающего из него опала и тем ближе он к изотопному составу кислорода самого гидротермального раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДВО РАН (проект No. 12-3-A-08-162)

ЛИТЕРАТУРА

1. Высоцкий С.В., Курявый В.Г., Карабцов А.А. Наноструктура благородных опалов месторождения Радужное (северное Приморье, Россия) // Докл. РАН. 2008. Т. 420, № 4. С. 516–519.
2. Высоцкий С.В., Баркар А.В., Курявый В.Г., Чусовитин Е.А., Карабцов А.А., Сафронов П.П. Гидротермальные благородные опалы: проблемы строения и генезиса // Зап. РМО. 2009. № 6. С. 62–70.
3. Высоцкий С.В., Галкин Н.Г., Баркар А.В., Чусовитин Е.А., Карабцов А.А. Гидротермальные благородные опалы месторождения Радужное (северное Приморье): природа опалесценции // Тихоокеан. геология. 2010. Т. 29, № 4. С. 82–90.
4. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы. Новосибирск: Наука, 1987. 183 с.
5. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2003. 215 с.
6. Craig H.I. Isotopic variations in meteoric waters // Science. 1961. N 133. P. 1702–1703
7. Dowell K, Mavrogenes J., McPhail D.C., Watkins J. Origin and timing of formation of precious opal nobbies at Lightning Ridge / Roah, I.C. (ed.) // Regolith and landscapes in Eastern Australia, CRC LEME, 2002, P. 18–20.
8. Fritsch E., Mihut L., Baibarac M., Baltog I., Ostrooumov M., Lefrant S., Wery J. Luminescence of oxidized porous silicon: Surface-induced emissions from disordered silica micro- to nanotextures // J. Appl. Physics. 2001. V. 90, N 9. P. 4777–4782.
9. Gaillou E., Fritsch E., Aguilar-Reyes B., Rondeau B., Post J., Barreau A., Ostrooumov M. Common gem opal: An investigation of micro- to nano-structure // Amer. Miner. 2008. V. 93. P. 1865–1873.
10. Jackson M.L., Clayton R.N., Fujii N., Henderson J.H. Cristobalite morphology and oxygen isotopic composition variation under hydrothermal alteration // Clays and Clay Minerals. 1977. N 25. P. 31–38.
11. Ostrooumov M., Fritsch E., Lasnier B., Lefrant S. Spectres Raman des opales: aspect diagnostic et aide a la classification // J. Mineral. 1999. N 11. P. 899–908.
12. Rondeau B., Fritsch E., Guiraud M., Renac C. Opals from Slovakia (“Hungarian” opals): a reassessment of the conditions of formation // European Journ. of Mineral. 2004. N 16. P. 789–799.
13. Smallwood A., Thomas P.S., Ray A.S. Characterization of sedimentary opals by Fourier transform Raman spectroscopy // Spectrochimica Acta A. 1997. N 53. P. 2341–2345.
14. Smallwood A. A preliminary investigation of precious opal by laser Raman spectroscopy // Australian gemmologist. 2000. N 20. P. 363–266.
15. Taylor HP, Jr. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits / H.L. Barnes (ed.) // Geochemistry of hydrothermal ore deposits. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1979. P. 236–277.
16. Wallace R.C. The mineralogy of the Tokomaru silt loam and the occurrence of cristobalite and tridymite in selected North Island soils // New Zealand Journ. Geol. & Geophys. 1991. V. 34, N 113.

Рекомендована к печати Н.А. Горячевым

S.V. Vysotskiy, A.V. Ignatiev, A.G. Khlestunova, T.A. Velivetskaya, A.S. Okrugin

Peculiarities of oxygen isotope features in precious opals

The results of comparative investigation of $\delta^{18}\text{O}$ in precious opals of Primorye (the Raduzhnoye deposit), Australia, Ethiopia, and in modern opals from thermal springs of Mendeleev volcano on Kunashir Island (the Kuril Islands) are presented.

It has been determined that oxygen isotope ratio in opals could serve as a criterion for assessment of the opals formation temperature. Low-temperature sedimentary opals are characterized by relatively heavy isotopic composition of oxygen, no matter sedimentary or volcanogenic rocks they were formed in. A-type opals from Australia and Slovakia are a good example. As for hydrothermal opals, they have light oxygen isotopic composition, which value is governed by the solution temperature at sedimentation. The higher solution temperature, the lighter isotopic composition of oxygen in precipitated opals and the closer it is to the oxygen isotopic composition of the hydrothermal solution.

Key words: opal, oxygen isotopes, hydrogen isotopes, stable isotopes.