

SPRÁVY

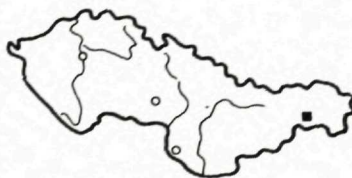
α -tridymitový opál z kôry zvetrávania ultrabázického telesa pri Hodkovciach

(9 obr. a 2 tab. v texte)

J. SPIŠIAK — D. HOVORKA*

Альфа-тридимитовый опал коры выветривания ультраосновного тела при Годковцах (Восточная Словакия)

На ультраосновном теле в югозападной части кошицкой впадины местами сохранились продукты гипергенных перемен. Между ними находятся и различные модификации $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Изучением дифракционных измерений были между ними определены и альфа-тридимиты. Содержание воды (H_2O^+) влияет на густотность изучаемых опалов. Хотя окрасочный эффект Ni, Cr и Co в опалах был установлен, но благодаря высокому содержанию железа этот окрасочный эффект теряется.



α -tridymite opal from the crust of weathering on the ultrabasic body near Hodkovce (East Slovakia)

On the ultrabasic body in the southwestern part of the Košice basin products of weathering processes are locally preserved. Among them various $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ modifications are present. On the basis of X-ray study α -tridymite phases have been identified. The amount of water (H_2O^+) influences the density of the studied opals. Even the colouring effect of Ni, Cr, Co in $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ is detectable, higher amount of Fe mostly camouflages it.

Ultrabázické teleso v juhozápadnej časti Košickej kotliny je doteraz najväčším známym telesom ultrabázických hornín v Západných Karpatoch. Jeho prevažnú časť zakrývajú sedimenty košickej štrkovej formácie (pliocén) a na

* RNDr. Ján Spišiak, Katedra geochemie PFUK, Paulínyho 1, 801 00 Bratislava,

doc. RNDr. Dušan Hovorka, CSc., Geologický ústav PFUK, Gottwaldovo nám. 19, 886 02 Bratislava.

povrch vystupuje len vo svojej severnej časti južne od Hodkoviec. Na základe doteraz zverejnených prác si možno urobiť predstavu o jeho veľkosti, čiastočne aj o pozícii (J. Zlocha 1973), horninovej náplni (D. Hovorka — I. Rojkovič 1974, D. Hovorka — L. Snopko — J. Zlocha 1977), prípadne aj o charaktere rudných minerálov (J. Hurný — J. Krištín — J. Zlocha 1978) či obsahu niektorých prvkov v stopových koncentráciách (D. Hovorka 1978). V prácach J. Zlochu (1973) a D. Hovorku — I. Rojkoviča (1974) je aj základná charakteristika produktov hypergénnej premeny telesa.

Na zložení telesa (sústavy telies) sa zúčastňuje niekoľko typov ultrabázických hornín peridotitovej skupiny (D. Hovorka — I. Rojkovič 1974). Stupeň ich serpentinizácie (v častiach telesa zastihnutých vrtmi) je vysoký. Hypergénne procesy, ktorých produktom je aj kremitá hmota, prebehli pravdepodobne v paleogéne až miocéne. Transgresia v pliocéne a s ňou spätá sedimentácia čiastočne prekryli, a tým aj zachovali produkty zvetrávania telesa.

D. Hovorka — I. Rojkovič (1974) vyčlenili vo vertikálnom smere 5 zón. Ich súvislé profily boli technickými prácami (J. Zlocha — I. Tomko — J. Valko 1975) zastihnuté len zriedkavo. Sú to:

- a) okrová zóna,
- b) zóna rozložených (silicifikovaných) ultrabazitov,
- c) zóna vylúhovaných ultrabazitov,
- d) zóna dezintegrovaných ultrabazitov,
- e) zóna hypergénne nepremených ultrabazitov.

Výskyty kremitých hmôt sa priestorovo viažu na zónu rozložených ultrabazitov (zóna b) a zónu vylúhovaných ultrabazitov (zóna c). Opál v týchto zónach vystupuje v úzkej paragenéze s chalcedónom. Obidva minerály vystupujú:

1. ako tenké žilky opálu (0,5—5 mm) v horninách zón b a c;
2. ako opálovo-chalcedónové žilky v karbonátoch, pričom sa opál koncentruje na okrajoch žiliek;
3. ako výplň dutín v karbonatickej hmote žíl a hniezd; opál v tomto prípade, na rozdiel od chalcedónu, býva sfarbený rozlične;
4. úlomky opálovo-chalcedónových žiliek spolu s úlomkami ultrabazitov sú prítomné v dolomite hypergénneho pôvodu; opál tohto typu má žltozelené sfarbenie.

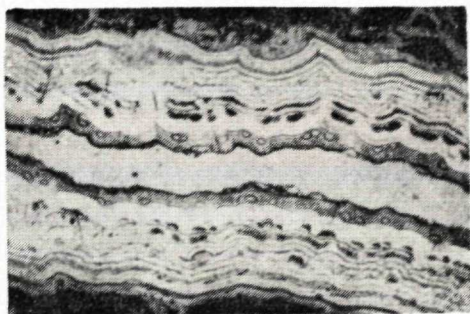
Ďalej uvádzame výsledky laboratórneho štúdia opálov z kanálovej ryhy a šachtíc asi 1,5 km na JJV od Hodkoviec vyhlbených v priebehu riešenia projektu Hodkovce — Ni-rudy (zodpovedný riešiteľ J. Zlocha). Na laboratórne spracovanie sme použili súbor makroskopicky farebne odlišných opálov, pričom sme prihliadali na formu ich vystupovania (možnosť separácie farebne homogénnych typov).

Opis študovaných vzoriek

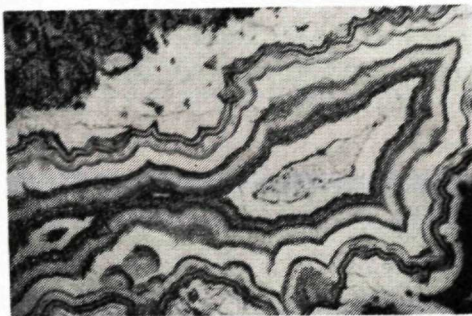
Opl-1: žilka hnedočierneho opálu v mocnosti 4—10 mm v hypergénne premenenom ultrabáziku (elektrónová mikroskopia, röntgenovo-štruktúrna analýza)

Opl-2: mliečnobiely opál tvoriaci nepravidelné hniezda v hypergénne premenených ultrabazitoch (zóna b; elektrónová mikroskopia, spektrálna analýza, röntgenovo-štruktúrna analýza)

- Opl-3: tmavohnedý opál tvoriaci 5—10 mm žilky v hypergénne premenenom ultrabáziku (zóna b; elektrónová mikroskopia, röntgenovo-štruktúrna analýza)
- Opl-12: tmavohnedozelený opál tvoriaci nepravidelné hniezda v hypergénne premenených ultrabazitoch (zóna b; spektrálna analýza, röntgenovo-štruktúrna analýza, termická analýza, hustota)
- Opl-14: hnedožltý opál prenikaný tmavšími (do 4 mm) žilkami kremitých hmôt (spektrálna analýza)
- Opl-18: zelenožltý kusový opál tvoriaci nepravidelné hniezda v hypergénne premenených ultrabazitoch (zóna b; spektrálna analýza, termická analýza, hustota)
- Opl-21: žltozelený opál voskového lesku; tvorí 3—5 cm žilky v hypergénne premenených ultrabazitoch (zóna b; spektrálna analýza, röntgenovo-štruktúrna analýza, hustota)
- Opl-26: pestrofarebný škvrnitý typ opálu (elektrónová mikroskopia, spektrálna analýza, termická analýza, hustota)
- Opl-27: tmavohnedozelený opál s drobnými šupinkami mastenca; tvorí nepravidelné hniezda a žilky v hypergénne premenených ultrabazitoch (zóna b; spektrálna analýza, termická analýza)
- Opl-31: žilka žltobieleho opálu v mocnosti 0,5—2 cm v hypergénne premenených ultrabazitoch (zóna c; spektrálna analýza)
- Opl-36: sivý opál tvoriaci nepravidelné hniezda v hypergénne premenených ultrabazitoch (spektrálna analýza, termická analýza, hustota)
- Opl-38: sivožltý opál s dendritmi Mn-hydrátov (zóna c; spektrálna analýza)
- Opl-40: sivozelenožltý opál tvoriaci nepravidelné hniezda v hypergénne premenených ultrabazitoch (zóna b; spektrálna analýza)



Obr. 1. Zonálna stavba žilky kremitých hmôt v hypergénne premenenom serpentinite. Zväčš. 60 $\times$, // polaroidy. Foto I. Rojkovič



Obr. 2. Zonálna výplň dutiny v hypergénne premenenom serpentinite. Výplň tvoria kremité hmoty (opál, chalcedón, kremeň). Zväčš. 35 $\times$, // polaroidy. Foto I. Rojkovič

Fig. 1. Zonal opal-chalcedony veinlet in hypergenously altered serpentinite. Magn. 60, parallel nicols, photo by Dr. I. Rojkovič

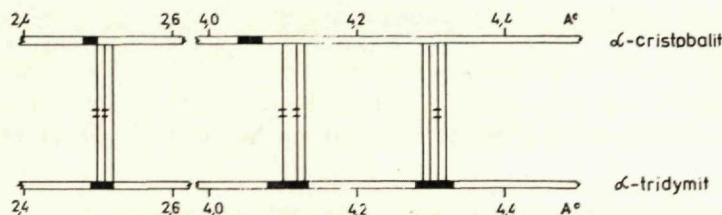
Fig. 2. Quartz-opal-chalcedony veinlet in hypergenously altered serpentinite. Magn. 35, parallel nicols, photo by Dr. I. Rojkovič

Pri 5 vzorkách opálov sme zhodnotili difrakčné záznamy. Pretože aplikáciou bežného spôsobu röntgenovo-štruktúrnej analýzy (posun goniometra 2°/min) boli difrakčné línie v intervale 0,40—0,43 nm nezreteľné, pri opakovanom snímkaní sme zvolili posun 0,5°/min.

Študované opály z lokality Hodkovce možno na základe hodnotenia difrakčných záznamov (obr. 3) v zmysle klasifikácie V. S. Veselovského (1936, in R. S. Seral 1976) a na základe metodiky prepočtu medzirovinových vzdialeností L. I. Mirkina (1961) zaradiť do skupiny α -tridymitových opálov. Kvantitatívne zastúpenie α -tridymitovej fázy v študovaných opáloch pre neprepracovanosť metodiky neuvádzame.

Štúdium vzájomných korelačných vzťahov medzi hustotou a obsahom vody (H_2O^+) sa dokázala lineárna závislosť medzi týmito veličinami (tab. 1). Výsledky sú v súlade s údajmi v literatúre (J. Koka 1930 in J. Koka 1954).

Hustota študovaných vzoriek sa stanovila suspenzačne za pomoci Mohrových—Westphalových váh a pyknometricky. Hodnoty uvedené v tab. 1 predstavujú priemernú hodnotu 2—3 meraní. Obsah vody sa stanovil zvážením a žiňaním vzoriek počas 1 hodiny a opätovným zvážením. Pritom sa v priebehu žiňania farebné odtiene vzoriek zreteľne zmenili (tab. 1).



Obr. 3. Medzirovinové vzdialenosti (d) 5 vzoriek kremitých hmôt z Hodkoviec. V prípade koincidencie čiar 2 vzoriek sú znázornené krátkymi vodorovnými úsečkami. Plne je vyznačený rozptyl hodnôt d , charakteristický pre α -tridymit.

Fig. 3. Interplanar distances (d) of 5 samples of siliceous materials from Hodkovce locality. In cases when lines of two samples coincide, these are plotted by short horizontal vectors.

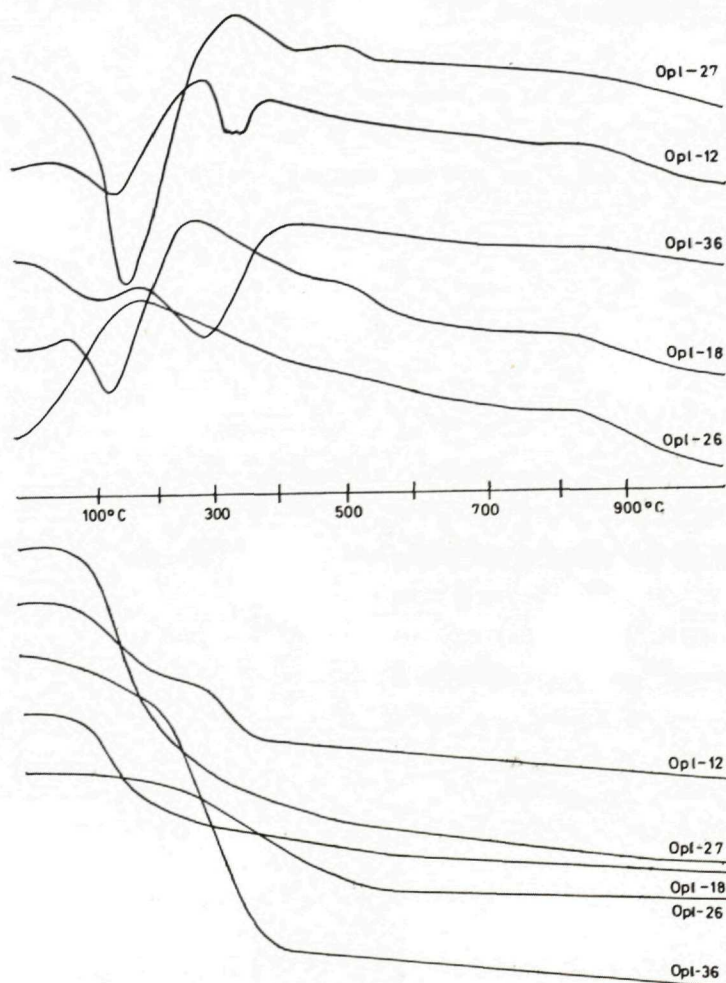
Obsah vody, hustota a zmena farieb opálov žiňaním
Water content, density and colour changes of opals during heating

Tab. 1

Vzorka	Obsah vody	Hustota	Obsah Fe (ppm)	Farba pred žiňaním	Farba po žiňaní
Opl-36	4,83 %	2,165	1 000	sivožltá	červenohnedá
Opl-18	6,94 %	2,020	10 000	zelenožltá	škoricová
Opl-21	7,72 %	2,026	2 000	žltozelená	svetloškoricová
Opl-26	8,03 %	2,010	400	svetložltozelená	svetloškoricová
Opl-12	10,16 %	2,004	8 000	tmavohnedozelená	hnedočervená

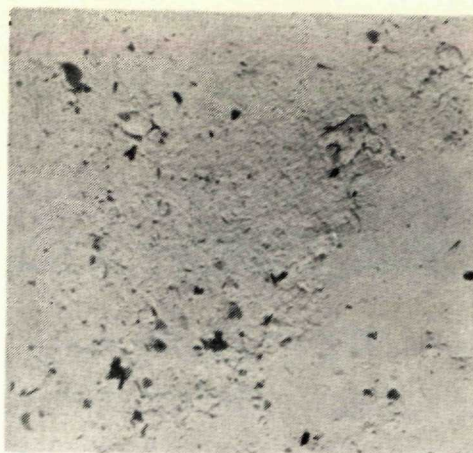
Krivky DTA a TG skúmaných opálov sa od seba čiastočne odlišujú (obr. 4). Spôsobuje to rozličná pevnosť väzieb vody v opáloch (J. Koka 1952). Táto závislosť nie je ešte jednoznačne objasnená. Podľa niektorých autorov (J. Kontu, l. c.) pevnosť väzby vody v opáloch závisí od vnútorného priemeru a počtu kapilár (absorbovaná a kapilárna voda).

Závislosť zafarbenia opálov od obsahu inklúzií sa študovala v elektrónovom mikroskope (H. Gerthofferová, Geol. ústav PFUK) na 7 vzorkách. Z výsledkov vyplýva tesná závislosť medzi zafarbením opálov a obsahom uzavrenín. V prvom prípade (Opl-2) boli na štúdium vybraté miesta s pozorovateľnými defektmi v štruktúre, resp. s uzavreninami (obr. 5, 6). Ako uzavreniny v opáloch vystupujú najmä hydroxidy Mn a Fe, ílové minerály a i. (obr. 7, 8). V druhom prípade boli vybraté miesta s priemerným zastúpením uzavrenín. Ich počet a veľkosť na plošnú jednotku boli výrazne vyššie ako v prvom prípade. Priemerná veľkosť uzavrenín v opáloch bola 1 μm , pričom sa zistili aj inklúzie veľké 4 μm .



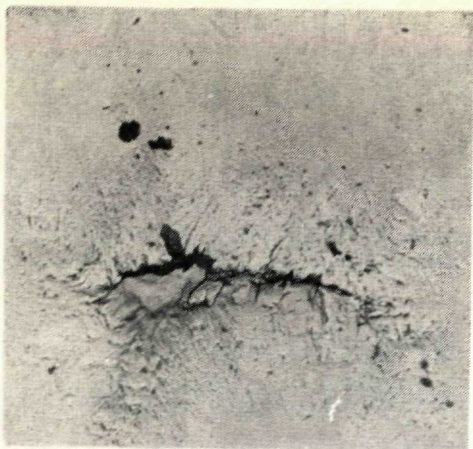
Obr. 4. Krivky DTA a TG študovaných opálov

Fig. 4. DTA and TG curves of investigated opal samples.



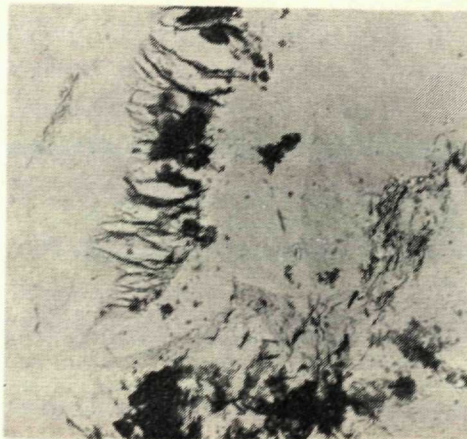
Obr. 5. Mliečnobiely opál bez uzavrenín. Na obrázku sú 2 typy mliečnobieleného opálu. Vzorka Opl-2. Zväčš. 12 000×. Foto H. Gerthofferová

Fig. 5. Milky-white opal without inclusions. Two varieties of this opal are documented on the picture. Sample Opl-2, magn. 1200×, photo by H. Gerthofferová



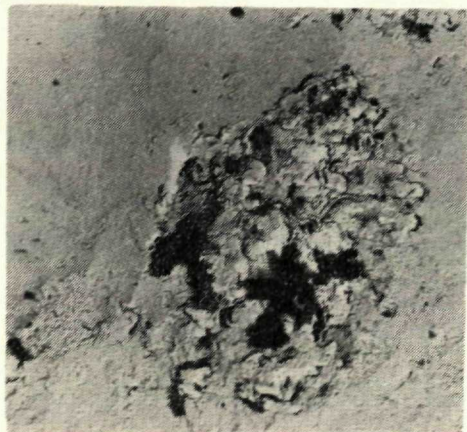
Obr. 6. V mliečnobielenom opáli puklina vyhojená mladšou generáciou opálu (pravdepodobne s odlišným obsahom vody). Vzorka Opl-2. Zväčš. 12 000×. Foto H. Gerthofferová

Fig. 6. Fissure in the milky-white opal healed by younger opal generation (probably with different water content of the latter). Sample Opl-2, magn. 1200×, photo by H. Gerthofferová



Obr. 7. Uzavrenina lupenitého minerálu (chlorit, mastenec ?) v hnedočiernom opáli. Vzorka Opl-1. Zväčš. 12 000×. Foto H. Gerthofferová

Fig. 7. Inclusion of a flaky mineral (chlorite or steatite?) in a blackish-brownish opal. Sample Opl-1, magn. 12 000×, photo by H. Gerthofferová



Obr. 8. Detail heterogénnej uzavreniny (hydroxidy železa, mangánu ?) a ílové minerály (?) v hnedočiernom opáli. Vzorka Opl-1. Zväčš. 12 000×. Foto H. Gerthofferová

Fig. 8. Detail of a heterogenous inclusion in the blackish-brownish opal (iron or manganese hydroxide? and clay minerals?). Sample Opl-1, magn. 12 000×, photo by H. Gerthofferová

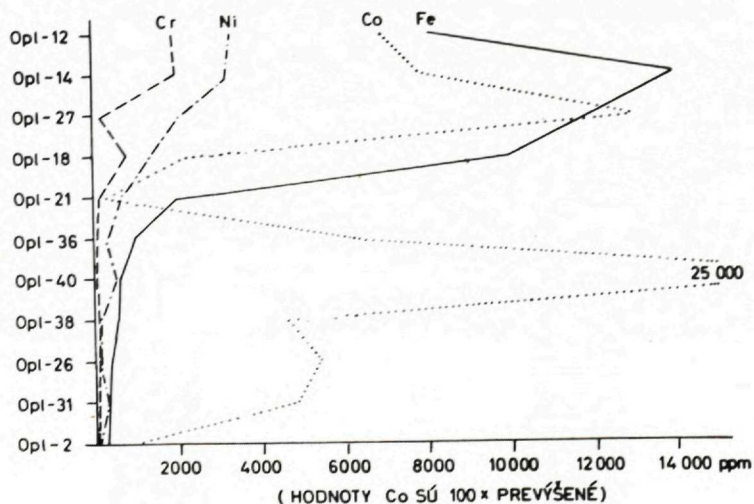
Študovali sme aj farbu opálov v závislosti od obsahu farbiacich prvkov (chromoforov). Výsledky stanovenia obsahov niektorých stopových prvkov sú v tab. 2. Obsah jednotlivých prvkov je aj v grafe (obr. 9). Z porovnania obsahu stanovených prvkov s farbou opálov vyplynuli nasledujúce zistenia:

a) Najvýraznejší vplyv na farbu opálov má obsah železa prítomného vo forme heterogénnych prímiesi (obr. 8). Spektrochemické stanovenie obsahu železa (a ďalších kationov) neumožňuje v analyzovaných vzorkách odlišiť pomer $\text{Fe}^{+2} : \text{Fe}^{+3}$. Ich variabilný pomer (s predpokladanou celkovou prevahou $\text{Fe}^{+3} > \text{Fe}^{+2}$) vyplýva zo zmeny farieb opálov (oxidácia) pri žihaní vzoriek (tab. 1). Zvýšený obsah železa sa prejavuje hnedým, resp. žltohnedým sfarbením. Z práce V. G. Belakireva et al. (1977) vyplynulo, že farbiacou

Obsah niektorých stopových prvkov v opáloch (ppm)
Contents of some trace elements in opals in p. p. m.

Tab. 2

Vzorka	Ni	Co	Cr	Fe
Opl-2	44	10	41	300
Opl-31	309	49	81	300
Opl-26	129	54	5	400
Opl-38	159	47	12	600
Opl-40	575	237	26	600
Opl-36	350	66	100	1 000
Opl-21	680	3	148	2 000
Opl-12	3300	69	1910	8 000
Opl-18	1370	22	830	10 000
Opl-27	2090	129	257	12 000
Opl-14	3200	78	2000	14 000



Obr. 9. Obsah Cr, Ni, Co a Fe v študovaných opáloch

Fig. 9. Contents of chromium, nickel, cobalt and iron in investigated opal samples

zložkou opálu sú koloidné subdisperzné častice hydroxidov kovov obklopujúce mikrokryštály tridymitu.

b) Vplyv Ni a Cr na zafarbenie opálov je veľmi slabý, čo je však odrazom dominantného postavenia Fe. Zvýšené koncentrácie Ni a Cr sa prejavujú odtieňmi žltozelenej až zelenej farby. Vplyv Ni na zafarbenie opálu (zelená farba) analogickej genézy zistil napr. J. Drzymala et al. (1977) v oblasti Szklary v poľských Sudetách.

c) Chromoformné vlastnosti kobaltu vo vzorkách, ktoré sme skúmali, tienil účinok kationov so silnejšími farbiacimi vlastnosťami.

Výsledky bádania zhrňame takto:

1. Podstatný vplyv na intenzitu a farebný odtieň opálu má obsah vody.

2. Na základe kvantitatívneho stanovenia obsahu niektorých prvkov v stopových koncentráciách a štúdia opálu pod elektrónovým mikroskopom sme zistili, že najvýraznejší vplyv na farbu opálu má železo vo forme koloidných subdisperzných častíc. Vplyv Cr, Ni, Co je výrazne potláčaný dominantným postavením železa.

3. Kryštalická modifikácia $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ v študovaných opáloch zodpovedá nízkoteplotnému α -tridymitu (4,29—4,33; 4,08—4,13; 2,49—2,52 Å) s neusporiadanou štruktúrou. Zistená prítomnosť α -tridymitu v opáloch hypergénneho pôvodu na ultrabázickom telese pri Hodkovciach zodpovedá výsledkom napr. J. Drzymala et al. (1973). Zároveň odporúčame používať klasifikáciu opálov podľa R. S. Serala (1976), t. j. na detailné odlišovanie používať termíny: tridymitový opál — cristobalitový opál — tridymitovo-cristobalitový opál.

Doručené 10. 2. 1979

Odporučil M. Koděra

LITERATÚRA

- Belakirev, V. G. — Cinober, L. I. — Aerov, G. D. 1977: Elektronno-mikroskopičeskoe issledovanie kristobalitriddimitovykh opalov. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 233, 4, s. 672—674.
- Drzymala, J. — Serkies, J. 1973: On the lechoses Opals and Chrasoprases in the Weathering Zone of Serpentinities from Szklary (Lower Silesia). Bull. Acad. pol. Sci., Sér. Sci. Terre, 20, 2, p. 111—117.
- Hovorka, D. 1978: Geochemistry of the West Carpathian alpinotype ultramafic rocks. Náuka o Zemi, 9, 148 s.
- Hovorka, D. — Rojkovič, I. 1974: Ultrabázické teleso pri Hodkovciach (východné Slovensko). Acta geol. geogr. Univ. Comen, Geol., 28, s. 5—74.
- Hovorka, D. — Snopko, L. — Zlocha, J. 1977: Gabropegmatit z ultrabázického telesa pri Komárovciach. Mineralia slov., 9, s. 11—20.
- Hurný, J. — Krištín, J. — Zlocha, J. 1978: Charakteristika chrómspinelidov a pentlanditu z ultrabázického telesa pri Hodkovciach. Mineralia slov., 10, s. 23—34.
- Kokta, J. 1954: Mineralogie II, systematická. Ostrava, Vys. škola báňská.
- Konta, J. 1952: Voda v nerostech. Sbor. Ústř. úst. geol., 19, s. 137—147.
- Mirkin, L. I. 1961: Spravočnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristalov. Moskva.
- Seral, S. R. 1976: O sostave opalov i opalovogo kremnezema nekotorykh porod Kazachstana. Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. geol., 6, s. 59—64.
- Veselovskij, V. S. 1936: O strukturach vyšších poriadkov kremnevých disperoidov. Žurnal fyzič. chimiji, 7, 6, s. 68—95.
- Zlocha, J. 1973: Niklonosné produkty zvetrávania na ultrabázickom telese pri Hodkovciach na východnom Slovensku. Mineralia slov., 5, 3, s. 247—255.
- Zlocha, J. — Tomko, I. — Valko, J. 1975: Hodkovce — Ni-rudy. [Záverečná správa a výpočet zásob.] Manuskript — Geofond Bratislava.