

Mikrotextúry dubníckych opálov a ich vzťah k opalizácii

MIROSLAV HARMAN, VOJTECH CHOVANEC

Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 886 25 Bratislava

(16 obr. v texte)

Doručené 27. 6. 1980

Микротекстуры дубницких опалов и их отношение к опализации

Минерализация опалов является самым молодым продуктом поствулканической деятельности Сланских гор. Три основные типа опалов благородный прозрачный скловидный и молочный) заполняют трещины или вкрапленность в андезитах. Все эти типы рентгеноморфные, но электронномикроскопическим изучением было можно определить различное текстурное строение отдельных сфер. Ввиду того, что текстурное строение благородного опала похоже с кубической кристаллической решёткой при использовании формулы Сандерса пересчётом было можно доказать, что опализация возникла дифракцией лучей света. При помощи микросонды в опаловых включениях был определён аргентит.

Microstructures of opal from Dubník locality, Eastern Slovakia and their relation to opalization

Opal mineralization represents youngest product of postvolcanic activity in the Slanské vrchy Mts. area (Eastern Slovakia). Principal opal varieties, i. e. precious, glassy and milky opal, occur in crevice fillings or disseminated in andesite parent rock. All types appear to be amorphous by the means of X-ray investigations but electron microscopy revealed different relations of spheres in opal microstructure representing its basic physical units. Due to the similarity of structure attitude in precious opal varieties with the cubic lattice, calculations using the Sanders's formula prove that opalization originates by light beam diffraction. Presence of argentite has been proved by electron microprobe analysis in microinclusions.

Špecifickým prejavom epitermálnej postvulkanickej aktivity Slanských vrchov je opálová mineralizácia. Podľa Slávika a Tözséra (1973) vznikla v dvoch fázach hydrotermálnej aktivity. Prvá perióda sa viaže na postvulkanickú aktivitu nižšej vulkanickej etáže

v oblasti Herľany a Banské, kde sa na lokalitách Červenica, Židov Laz a Zamutov vyskytujú limnokvarcity a hydrokvarcity. V centrálnej časti Slanských vrchov vystupuje stratovulkanický spodnosarmatský komplex amfibolicko-pyroxenických andezitov Libanka,

v ktorom sa pozdĺž poruchy smeru SSZ—JJV (tzv. opálovej) vyvinula opálová mineralizácia s výskytom drahého opálu v oblasti Dubníka. Opál je tu vo forme výplne puklín, hniezd, žíliet a impregnácií a podľa Slávika a Tözséra (1973) vznikol v súvislosti v postvulkanickou epitermálnou aktivitou konečných fáz vulkanizmu vyššej vulkanickej etáže. Časového zaradenia tejto aktivity a jej vzťahu k najmladším členom mineralizácie, najmä rumelkovej, sa dotýkajú práce Duďu — Tözséra — Burdu a Kaličiaka (1977), Duďu — Krištína (1978), Kaličiaka (1780) a Kaličiaka et al. (1976).

Podľa makroskopického vzhľadu možno v oblasti Dubníka výrazne odlišiť tri základné druhy opálu, a to drahý, sklený a mliečny. Množstvo ďalších druhov opálu, ktoré literatúra opisala, sú v podstate iba varietami týchto základných typov a sú odvodené a pomenované podľa rozdielov vo farbe, stupni kryštalizácie, obsahu prímiesí, forme vystupovania, v lokalizácii atď.

Pri drahom dubníckom opáli, teda type s výraznou opalizáciou, možno vyčleniť druhy s prevládajúcimi červenými farbami spektra (tzv. ohnivý opál, fire opal, blagorodnyj opal, opale a paillettes, Flimmeropal), modrú (girasol) a zelenú odrodu (lechosopal).

Sklený opál (tzv. potch) je zvyčajne priehľadný, bez hry farieb, niekedy s jemnými farebnými odtieňmi, ako napr. zelenkastý alebo modrastý hyalit a hydrofán, jemne mliečne zakalená odroda kašolong, modrastý prazopál, ďalej forcherit, fiorin, granulín s jemnými škvrtnami atď. V Dubníku je osobitne známa odroda so striedaním vrstvičiek drahého opálu so skleným, tzv. Chamäleonstein.

Mliečny opál je zvyčajne mliečnobiely, nepriehľadný, ale aj s rozličnými farebnými odtieňmi. Biely je známy ako porcelanit, zelenkastý ako chryzopál, s rozptýlenými prímiesami (chromatofórmami) ako napr. krokydolitopál, s vrstvovitou textúrou opálachát, ďalej drevený opál, machový opál až celkom čierne odrody.

Prechodné typy sú pri všetkých druhoch dubníckych opálov. Jedným z nich je tzv. opalín (opalmatrix, Opalmutter), v podstate

pôvodná, viac-menej hydrotermálne premenená hornina impregnovaná opálom od jemných vtrúsenín až po zrná a žilky.

Variety základných typov opálov z Dubníka podrobne opísal Butkovič (1970).

Najdôležitejšie práce o opalizácii

Pôvod opalizácie, teda špecifickej hry farieb drahého opálu, sa pokúšali vysvetliť mnohí autori. Najstaršie vedecké teórie predpokladali, že ide o interferenciu svetelných lúčov odrážajúcich sa od stien prasklín, ktoré vznikajú pri vysychaní opálových gélov. Roku 1932 staršie teórie rozpracoval Baier a na základe optického štúdia opálov z rozličných lokalít (aj z Dubníka) prvý identifikoval pravidelné sústavy drobných paralelných plôšok, na ktorých vzniká lom svetla. Pomocou chemickej analýzy zistil vo väčšine opálov kalcit. Podľa analogicky orientovanej mikrotextúry opálu sa domnieval, že v prevažnej väčšine ide o pseudomorfózy opálu po kalcite. Priklonil sa k názoru, že väčšina drahých opálov vznikla zatlačením kalcitu opálovou hmotou, ktorá, aj keď röntgeno-amorfná, „zdedila“ po kalcite reliktu usporiadania mriežky, ako aj vysoký dvojlom, a tým vysvetľoval špecifickú hru farieb.

Raman a Jayraman (1953) dokazovali, že pre drahý opál je charakteristické pravidelné striedanie vrstvičiek — lamiel vysokoteplotného cristobalitu a nízko-teplotného tridymitu s odlišnými indexmi lomu. Špecifická hra farieb je podľa nich výsledkom interferencie istých vlnových dĺžok na plochách vrstvičiek. Najsilnejšie monochromatické reflexy vznikajú v opáloch s veľkým množstvom paralelných vrstiev rovnakej hrúbky. Sanders (1964), ako aj Darragh,

Gaskin, Terrell a Sanders (1966) na-proti tomu predpokladajú, že pri röntgenicky amorfných typoch drahého opálu hru farieb spôsobujú difrakčné efekty z plôch častíc („sfér“) amorfného kremika, ktoré sa dajú identifikovať metódami elektrónovej mikroskopie. Touto metódou skúmali opály z austrálskych nálezísk, hlavne z lokality Andamooke a Cobber Pedy, kde sa opál vyskytuje v nadloží bentonitových ložísk. Interferenciu svetla na lamelách opálovej hmoty vylučujú.

Experimentálna časť

Pri zisťovaní pôvodu opalizácie a genézy základných druhov opálu z Dubníka sme preverili všetky možnosti spomenuté v literatúre. Na základe rtg analýz (difraktometer Phillips, CuK_α , 40 kV 20 mA, Ni filter, clony 1° – $0,1$ – 1° , $T = 4$, pri posune goniometra $2^\circ/\text{min}$ a $0,5^\circ/\text{min}$ 2θ) môžeme konštatovať, že všetky typy opálu z Dubníka sú röntgeno-amorfné, a preto súvislosť farebných efektov s variáciami mineralogického zloženia vylučujeme. Iba v jednom prípade sme na okraji dutinky v sklenom opáli v rastrovacom elektrónovom mikroskope získali obraz globulárnych foriem pripomínajúcich lussatit — cristobalit nízkej kryštalinity, ktorý opisala Marková (1978) zo stredoslovenských vulkanitov. Pre nepatrný rozsah javu nebolo možno túto časť podrobiť rtg analýze. Tá by vzhľadom na nízku kryštalinitu lussatitu bola aj tak problematická, a teda o jeho prítomnosti možno usudzovať iba na základe morfológie. Ak prijmeme tento dôkaz, ide o potvrdenie procesu starnutia a rekryštalizácie kremičitanových gélov aj v prostredí dubníckych opálov (obr. 1).

Z výsledkov bolo evidentné, že riešenie problematiky opalizácie treba hľa-



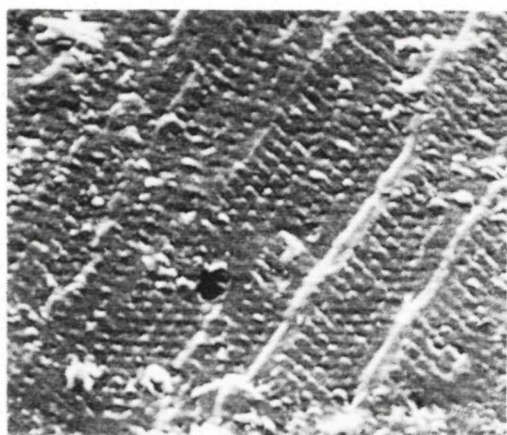
Obr. 1. Lussatit (?) z dutiny v sklenom opáli. Lomová plocha. Rastrovací elektrónový mikroskop, zv. 2000 $\times$

Fig. 1. Lussatite (?) from a space in glassy opal. Fracture surface, SEM, magn. $\times 2,000$

dať v oblasti štúdia jeho ultramikrotextúrnych a ultramikroštruktúrnych vlastností. Optimálna je na to aplikácia metód elektrónovej mikroskopie. Pri výskume sme použili rastrovací elektrónový mikroskop. Povrch opálov sme študovali na pôvodnej lomovej ploche naleptané v intervaloch 2 minúty až 2 hodiny v pare kyseliny fluorovodíkovej. Prirodzená lomová plocha drahého opálu sa v elektrónovom mikroskope javí ako mozaika z izometrických, niekedy mierne pretiahnutých globulárnych častí — stavebných elementov, tzv. sfér (v zmysle Sandersa, 1964), ktoré sú usporiadané veľmi pravidelne. Veľkosť sfér kolíše v rozmeroch od 150 do 300 nm, ale vytvára ohraničené oblasti s konštantnými rozmermi sfér. Tieto oblasti sa zvyčajne formujú do viac-menej pravidelných pruhov širokých 1 až 6 μm , ktoré možno nazvať aj lamelami a sledovať ich až do dĺžky okolo 100 až 150 μm . Lamely sú ostro ohraničené, hranicu niekedy tvorí vrstvička hrubá až 200 nm vyplnená amorfným bezštruktúrnym tmelom

(obr. 2). Inokedy sa lamely dajú odlišiť iba zmenou orientácie (usmernenia) stavebných elementov — sfér (obr. 3, 4). Vo vzorkách drahého opálu sú sféry umiestnené tesne vedľa seba a použitý elektrónový mikroskop nie je schopný identifikovať nejaký prázdny priestor medzi nimi. Na niektorých vzorkách je zjavná ešte ďalšia subštruktúra — usmernenie vo forme vln (obr. 4, 5).

Sklený opál sa od drahého opálu výrazne odlišuje jednak nepravidelným

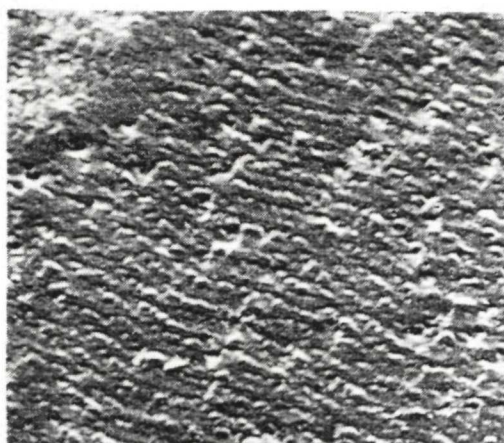


Obr. 2. Rozdielna orientácia sfér v lamelách s ostrým ohraničením. Drahý opál. Lomová plocha. Rastrovací elektrónový mikroskop, zv. 20 000 ×

Fig. 2. Different orientation of spheres within lamellae with sharp limits. Precious opal, fracture surface, SEM, magn. $\times 20,000$

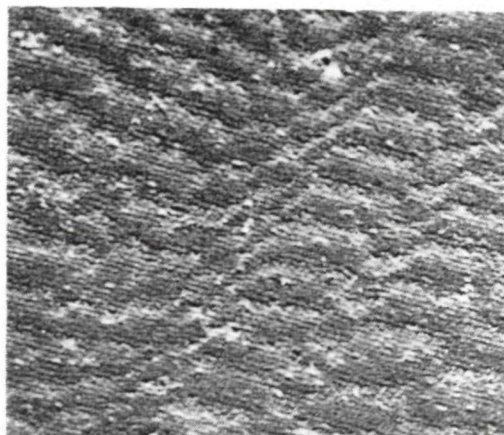
usporiadaním sfér a ich variabilnou veľkosťou (od 100 do 350 nm, obr. 6), niekedy výrazným tlakovým usmernením (obr. 7). Aj v tomto type opálu sme identifikovali zóny (lamely), ktoré sa na rozdiel od drahého opálu neodlišujú orientáciou, ale iba výrazne odlišnou veľkosťou sfér (obr. 8). V sklenom aj v drahom opáli možno pozorovať takmer úplne dokonalé vyplnenie priestoru a pórovitosť je veľmi zriedkavá.

Mliečny opál sa od predchádzajúcich



Obr. 3. Oblasti s rozdielnou orientáciou sfér bez ostrej hranice. Drahý opál. Lomová plocha. Rastrovací elektrónový mikroskop, zv. 16 000 ×

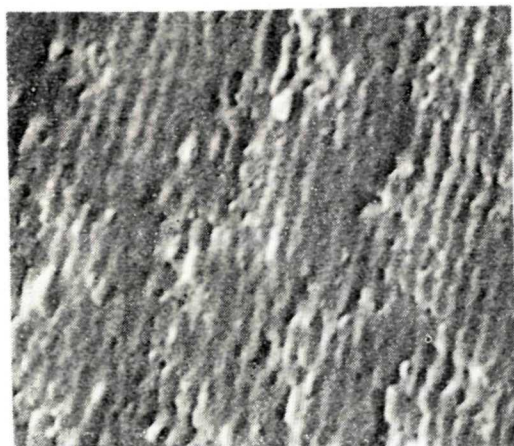
Fig. 3. Domains of different sphere orientation without sharp boundaries. Precious opal, fracture surface, SEM, magn. $\times 16,000$



Obr. 4. Tlakové usmernenie sfér. Drahý opál. Lomová plocha. Rastrovací elektrónový mikroskop, zv. 10 000 ×

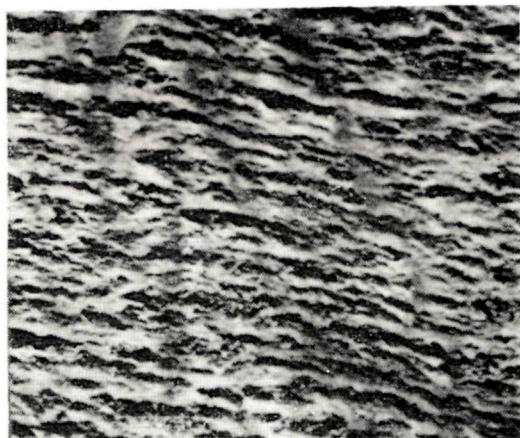
Fig. 4. Preferred orientation of spheres caused by pressure. Precious opal fracture surface, SEM, magn. $\times 10,000$

typov odlišuje veľkým množstvom prázdnych, nevyplnených priestorov medzi sférami, teda výraznou pórovitosťou. Sféry sú veľmi nepravidelné, majú variabilné rozmery (omnoho väč-



Obr. 5. Tlakové deformácie sfér. Drahý opál. Lomová plocha. Rastrovací elektrónový mikroskop, zv. 40 000×

Fig. 5. Pressure deformation of spheres. Precious opal, fracture surface, SEM, magn. $\times 40,000$



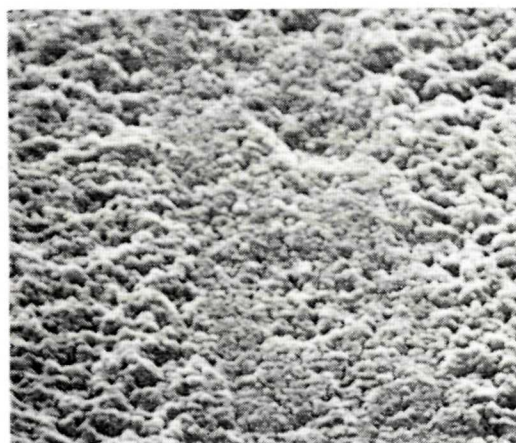
Obr. 7. Tlakové usmernenie sfér nerovnakých veľkostí. Sklený opál. Lomová plocha. Rastrovací elektrónový mikroskop, zv. 20 000×

Fig. 7. Preferred orientation of spheres of different size caused by pressure. Glassy opal, fracture surface, SEM, magn. $\times 20,000$



Obr. 6. Variabilné rozmery sfér v sklenom opáli. Leptaný povrch (svetlá časť na povrchu je artefakt). Rastrovací elektrónový mikroskop, zv. 30 000×

Fig. 6. Variable sphere size in glassy opal. Etched surface (the light particle on surface is artefact). SEM, magn. $\times 30,000$



Obr. 8. Zóny s výrazne rozdielnou veľkosťou sfér v sklenom opáli. Leptaný povrch. Rastrovací elektrónový mikroskop, zv. 12 000×

Fig. 8. Zones of pronounced different sphere size in glassy opal. Etched surface, SEM, magn. $\times 12,000$

šie ako pri drahom opáli), veľkosť pórov dosahuje až niekoľko μm . Aj v mliečnom opáli možno identifikovať prítomnosť zón s odlišnou orientáciou sfér. Tento jav je však výrazný iba pri naleptaní povrchu (obr. 9, 10).

Diskusia

Nález stavebných jednotiek — sfér umožňuje nové interpretácie genézy. Textúry viditeľné v elektrónovom mikroskope sú výsledkom agregácie kre-



Obr. 9. Pórovitá textúra mliečneho opálu. Zóny s rozdielnou veľkosťou sfér. Leptaný povrch. Rastrovací elektrónový mikroskop, zv. 2000×

Fig. 9. Porous structure of milky opal. Zones of different sphere size. Etched surface, SEM, magn. $\times 2,000$



Obr. 10. Tlakové usmernenie sfér v mliečnom opáli. Leptaný povrch. Rastrovací elektrónový mikroskop, zv. 2000×

Fig. 10. Preferred orientation of spheres in milky opal caused by pressure. SEM, magn. $\times 2,000$

mičitanových roztokov, ktoré sú produktom posledných fáz postvulkanickej činnosti. Pri takejto agregácii treba uvažovať o pomerne pokojnom prostredí a relatívnej trvanlivosti prínosu roztokov.

Darragh, Gaskin, Terrell a Sanders (1964) predpokladajú, že pôvodné roztoky mali koloidný charakter, pričom priemer primárnych častíc (podľa laboratórnych pokusov Illera, 1964) dosahoval 1 až 30 nm. Po transporte týchto častíc do prostredia koncentrácie (o kryštalizácii sa v tomto štádiu ešte nedá hovoriť) slúžili tieto koloidy v podmienkach zmeneného prostredia ako kryštalizačné centrá, okolo ktorých sa mobilizovali a koncentrovali polyanióny kremičitanov. Pri opáloch z austrálskych nálezísk na potvrdenie tejto teórie slúži nález vnútornej štruktúry sfér, ktoré sme pri dubníckych opálových sférach nenašli. Podľa citovaných autorov je potom sféra, ktorú dnes možno pozorovať ako základnú stavebnú jednotku opálu, vlastne iba tzv. sekundárnym agregátom, zloženým z koncentrických útvarov koloidných častíc. Z toho vychodí aj úvaha, že sféry majú pseudohehexagonálne obmedzenie, ktoré najlepšie vyjadruje vyplnenie priestoru. V našich vzorkách je forma sfér globulárna alebo mierne pretiahnutá (usmernená). V takom prípade by medzi globulami ostali isté nepatrné prázdne priestory, ak si predstavíme priestorovú veľmi pravidelnú stavbu, ktoré by mohli byť vyplnené zvyškovou vodou, čo je z genetického hľadiska prijateľné. Z praxe vieme, že opál časom stráca fenomény hry farieb vysychaním, čomu možno predísť jeho prechovávaním vo vlhkom prostredí.

Podľa Sandersa (1964) usporiadanie izometrických sfér vo forme všesmerne pravidelne orientovanej mozaiky pripomína štruktúry vírusov alebo latexu a v mineralogickom zmysle sa veľmi podobá plošne centrovanej kubickej mriežke. Na rozdiel od súvislej a pravidelnej stavby austrálskych opálov sme v dubníckych opáloch v niektorých prípadoch našli isté usmernenie — plošnú deformáciu sfér. Okrem toho

rovnako orientované skupiny sfér sú oddelené od iných skupín s mierne odlišnou orientáciou či usmernením. Takéto skupiny vytvárajú pruhy alebo lamely niekedy paralelne umiestnené, inokedy orientované rozličnými smermi. Veľmi pravdepodobne ide o prejavy pulzácie roztokov, ako aj vytváranie prasklín pnutím pri vysychaní čerstvo vyzrážaných gélov. Tak sa dá vysvetliť aj tlakové usmernenie sfér a subštruktúry vo forme vln. Vonkajší tlak možno vylúčiť, pretože usmernenie by bolo pravidelné po celom objekte.

Existencia skupín rovnako orientovaných lamiel ohraničených viac-menej ostro až do 100 až 150 μm v dubníckych opáloch je v súlade so starším pozorovaním Baiera (1932). Pri daných rozmeroch totiž možno lamely pozorovať aj v optickom — polarizačnom mikroskope. Opalizáciu vysvetľoval Baier práve lomom svetla na lamelách. Nemožno vylúčiť, že tento textúrny jav má vplyv na konečný farebný efekt. Ale hlavná príčina opalizácie je iná.

Pravidelnosť textúrnych sfér v dráhových opáloch viedla Sandersa (1964) k úvahe o možnosti využiť teóriu difrakcie na vysvetlenie príčiny opalizácie. Geometrické podmienky difrakcie svetelných lúčov, v dôsledku ktorej by mohla opalizácia nastávať, sú totiž veľmi podobné geometrickým podmienkam pri difrakcii röntgenových lúčov kryštalickými látkami, pretože vlnová dĺžka viditeľného svetla (0,4–0,8 μm) sa s parametrami opálových sfér prakticky zhoduje ($a_0 = 0,2\text{--}0,5 \mu\text{m}$). Ak sa prijme náhľad Sandersa (1964), podľa ktorého je textúra ekvivalentná plošne centrovannej kubickej mriežke, potom sú vlnové dĺžky monochromatických difrakčných lúčov, ktoré možno na opáloch pozorovať, určované dvoma faktormi. Maximálna pozorovaná vlnová dĺžka je funkciou veľkosti opálových sfér (mriežkového parametra), kým súčasne

pozorovanú minimálnu vlnovú dĺžku ohraničuje refrakcia — lom svetla na rozhraní stavebných sfér.

Monochromatický difrakčný lúč s maximálnou vlnovou dĺžkou (λ_{max}), ktorý vidieť pri difrakcii plošne centrovaným kubickým zoskupením, je lúč, ktorý môžu odrážať roviny (111). To značí, že Braggov uhol odrazu θ je $\pi/2$, pričom $\sin \theta = 1$. Ak platí vzťah $\lambda_{\text{max}} = \mu 2a_0/3 = 2,37 d$ (Sanders, 1964), kde pre plošne centrované zoskupenie je $a_0 = d \cdot 2^{1/2}$, $\mu = 1,45$ (index lomu amorfného kremíka), d = priemer sfér, maximálna pozorovaná vlnová dĺžka zákonite závisí od diametra sfér (d).

Z tabuľky zostavenej na základe merania diametrov sfér (d) dubníckych opálov a porovnania vypočítaných hodnôt podľa uvedeného vzorca vychádzajú takéto vlnové dĺžky:

merané d_m	vypočítané d_v	vlnové dĺžky (max.)
300 nm	290 nm	687 nm — červená
270 nm	277 nm	656 nm — oranžová
250 nm	248 nm	589 nm — žltá
220 nm	222,4 nm	527 nm — zelená
200 nm	205 nm	486 nm — modrá
180 nm	182,7 nm	433 nm — modrofialová

Z tabuľky je zrejmé, že na opáli s priemerom sfér okolo 290 nm maximálna pozorovaná vlnová dĺžka zodpovedá 687 nm, teda červenej farbe.

Pri danej vzorke s istým diametrom sfér (d) sú menšie vlnové dĺžky pri menších Braggových uhloch. V praxi sa takýto efekt dosiahne, ak sa otáčaním nastavi na pozorovanom opáli pri dopade svetla z istého optimálneho smeru farba s najväčšou vlnovou dĺžkou. Ďalším otáčaním v tom istom smere možno dostať spektrálne farby zodpovedajúce ustupujúcej vlnovej dĺžke. Teda ak vidieť na opáli červené zafarbenie, otáčaním opálu sa pri menších Braggových uhloch môže sledovať celé spek-

trálne zafarbenie až po najmenšie vlnové dĺžky. Ak má pozorovaný opál sféry menších rozmerov, viditeľné sú iba im zodpovedajúce vlnové dĺžky ($\lambda_{\max}$) a pri ďalšom otáčaní len farby prislúchajúce menším vlnovým dĺžkam.

Pri pozorovaní treba ešte rátať s refrakciou, t. j. lomom svetla na rozhraní sfér a prázdnych (resp. zvyškovými roztokmi vyplnených) priestorov. Podľa vzťahu

$$\lambda_{\min} = \lambda_{\max} \cdot (1 - 1/\mu^2)^{1/2} = 0,72 \lambda_{\max}$$

ak pozorujeme opál opalizujúci práve červenou farbou ($\lambda_{\max} = \text{cca } 700 \text{ nm}$), najkratšia vlnová dĺžka, ktorú možno súčasne pozorovať, zodpovedá $\lambda_{\min} = \text{cca } 500 \text{ nm}$, teda zelenej farbe.

Treba ešte vyzdvihnúť význam rovnej plochy pre najvhodnejšie pozorovanie opísaných javov. Je známe, že sa opály brúsili podľa možnosti do hladkých pologuľovitých foriem, nikdy nie do facet, ale do oválových foriem (tzv. mugl alebo cabochon).

Sklený opál, vyznačujúci sa variabilnou veľkosťou sfér, nedáva možnosť pre difrakciu svetelných lúčov, ale pre absenciu väčšieho množstva prázdnych priestorov (pórov) je priehľadný. Ale niekedy sú zóny s pravidelnejším usporiadaním sfér aj v sklenom opáli. V takýchto prípadoch možno aj pri nich pozorovať náznaky opalizácie.

Mliečny opál pre nepravidelnosť sfér a neusporiadanosť textúry, ako aj množstvo veľkých a nepravidelne umiestnených pórov úplne absorbuje svetlo, čo sa prejavuje mliečnym zafarbením, resp. rozličnými farebnými odtieňmi. Pri mliečnom opáli z Dubníka sme pri štúdiu textúry pod elektrónovým mikroskopom identifikovali zaujímavý jav, pravdepodobne súvisiaci s genézou. Ide o nález koncentrických textúr, ktoré by bolo azda možno interpretovať ako rez cez špirálu rastu, aké sú niekedy aj v dobre vyvinutých kryš-



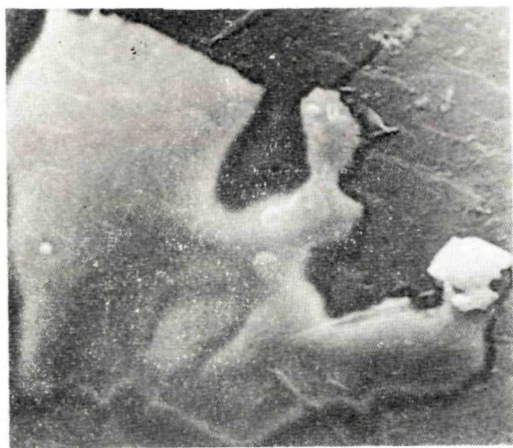
Obr. 11. Rez špirálou rastu (?) v mliečnom opáli. Leptaný povrch. Rastrovací elektrónový mikroskop, zv. 5000 $\times$

Fig. 11. Section through spiral growth surface (?) in milky opal. Etched surface, SEM, magn. $\times 5,000$

táloch (obr. 11). Ale ani mliečny opál nemá taký stupeň kryštalinity, že by sa mohol pokladať za kryštalickú látku.

Kremičitanové gély starnú veľmi pomaly, spravidla 20–70 mil. rokov, a to v závislosti od prítomnosti rozličných prímiesí, najmä alkálií. Analogický dôkaz takého starnutia — diagenézy pôvodných kremičitanových gélov až po hrubokryštalické rohovce — opísal Harman a Borza (1970) zo spodnej kriedy a jury bradlového pásma a zo stredného triasu chošského príkrovu.

Uviedli sme už, že dubnícke drahé opály sú veľmi čisté, lebo obsahujú iba minimálne množstvo uzavrenín. Uzavreniny sú také vzácne, že ich v nijakom prípade nemožno pokladať za chromatofory, teda prímiesi výrazne ovplyvňujúce sfarbenie. Uzavreniny, ktoré sme pri elektrónovom mikroskopickom štúdiu sporadicky zistili, sú pomerne veľké (až 5 μm), majú nepravidelný tvar s lalokovitými výbežkami, sú jednoliate a majú hladký povrch (obr. 12, 13). Uzavreniny a ich okolie sme podrobili štúdiu na mikrosonde MAR 2. Obr. 14 dokumentuje distribúciu Si(K_{α}) v okolí uzavreniny a obr. 15 distribúciu Ag(L_{α}) priamo v uzavrenine. Kvalitatívna ana-



Obr. 12. Uzavrenina cudzej fázy v drahom opáli. Lomová plocha. Rastrovací elektrónový mikroskop, zv. 10 000×

Fig. 12. Foreign phase inclusion in precious opal. Fracture surface, SEM, magn. $\times 10,000$



Obr. 13. Uzavrenny cudzích fáz v drahom opáli. Lomová plocha. Rastrovací, elektrónový mikroskop, zv. 12 000×

Fig. 13. Foreign phase inclusions in precious opal. Fracture surface, SEM, magn. $\times 12,000$

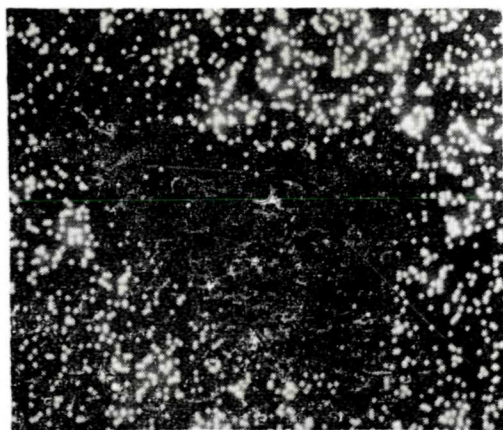
lýza tohto objektu poukazuje najskôr na argentit. Na porovnanie uvádzame aj analýzu štandardu Ag_2S , ktorý sa odlišuje iba neprítomnosťou Si (obr. 16).

Nález tohto minerálu, ktorý pravdepodobne zatláčajú kremičitanové gély, je novým prínosom do paragenézy naj-

mladších produktov mineralizácie Slanských vrchov. Upozorňujeme na to, že ide o prvý, orientačný nález a že tento problém bude treba ďalej sledovať na väčšom počte vzoriek, ako sme mali k dispozícii.

Záver

Kombinácia metód rtg analýzy, elektrónovej mikroskopie a mikroanalýzy poskytla údaje, ktoré pomáhajú riešiť



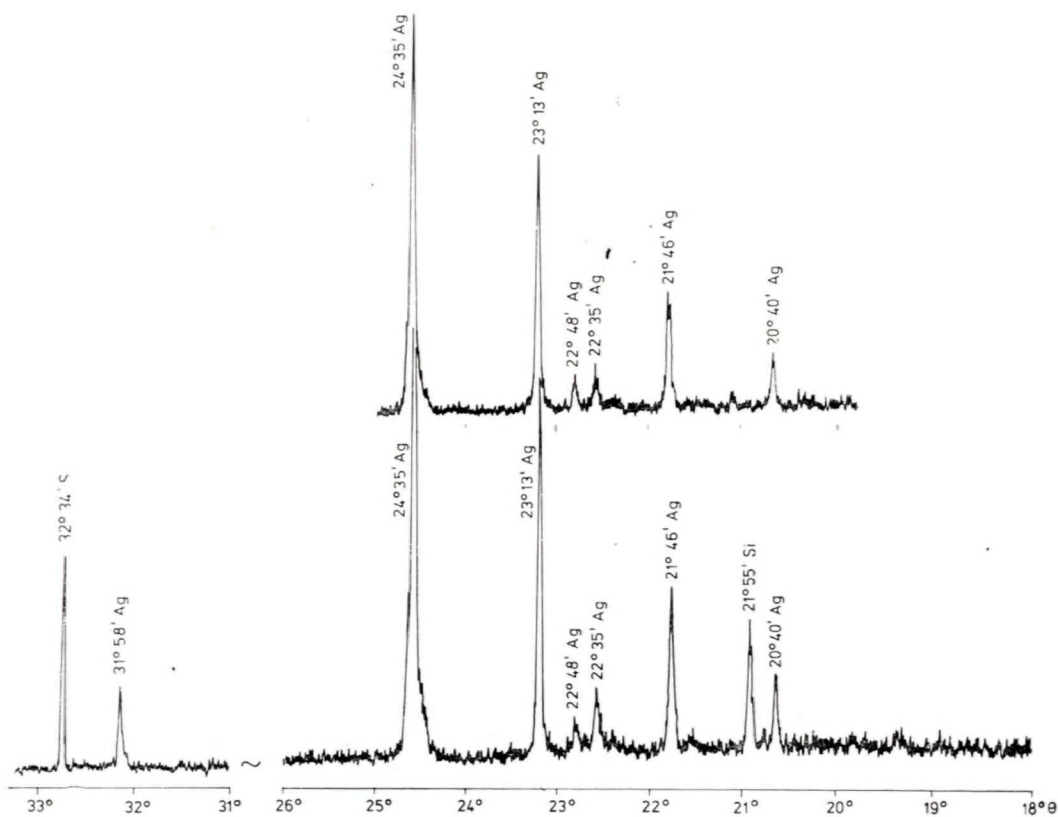
Obr. 14. Distribúcia Si(K_{α}) v okolí uzavreniny

Fig. 14. Distribution Si (K_{α}) around inclusion. Electron microprobe analyzer



Obr. 15. Distribúcia Ag(L_{α}) v uzavrenine

Fig. 15. Distribution Ag(L_{α}) in the inclusion. Electron microprobe analyzer



Obr. 16. Kvalitatívna analýza uzavreniny (dolu) a štandardu Ag_2S (hore)

Fig. 16. Qualitative analysis of inclusion (below) and of the Ag_2S standard (above). Electron microprobe analyzer

otázky mineralogického zloženia, ultra-mikrotextúr a genézy základných modifikácií dubníckych opálov a pri drahom opáli vznik tzv. opalizácie.

1. Rtg analýza dokázala, že základné druhy dubníckych opálov sú röntgeno-amorfné. V sklenom a mliečnom opáli sa zistili isté prejavy starnutia kremičitanových gélov, ako napr. nález útvarov pripomínajúcich cristobalit nízkej kryštalinity (lussatit) alebo nález špirál rastu príznačný pre dobre vyvinuté kryštály.

2. Štúdium elektrónovou mikroskopiou dokázalo existenciu stavebných jednotiek — sfér a ich charakteristické usporiadanie do textúr špecifických pre

jednotlivé druhy opálu. Pre drahý opál je typická veľmi pravidelná mozaiková stavba skupín sfér rovnakej veľkosti (od 180 do 300 nm) bez pórov, sklený opál tvorí mozaiku sfér variabilnej veľkosti bez prázdnych priestorov a mliečny opál vytvárajú veľké sféry variabilných veľkostí (až od 1 μm) s veľkým množstvom pórov (veľkosti až do niekoľko μm).

Tvorba sfér, ich organizácia a usporiadanie sú prejavom prvých štádií kryštalizácie kremičitanových roztokov v puklinách materskej horniny. Pulzácia roztokov, kolísanie intenzity prínosu a vysychanie gélov sa prejavili tvorbou prasklín, lamiel a pruhov s odlišnou

orientáciou sfér a niekedy aj ich tlakovým usmernením.

3. Napriek niektorým odlišnostiam dubníckych drahých opálov od austrálskych (ako je napr. globulárna forma sfér, absencia vnútornej štruktúry sfér, existencia lamiel s rovnako orientovanou textúrou, odlišné podmienky vzniku) sme mohli akceptovať teóriu Sandersa (1964), podľa ktorej opalizácia vzniká difrakciou svetla cez plošne centrované kubické zoskupenie sfér. Overenie pozorovaných veľkostí sfér sme doplnili výpočtom vlnových dĺžok farebných odtieňov. Prítomnosť lamiel (pruhov) sa v dubníckych opáloch prejavuje makroskopicky pozorovateľnými farebnými škvrnami, ktoré vyjadrujú oblasti s rovnakou veľkosťou a usporiadaním sfér.

4. Pri sklenom opáli, v ktorom je veľkosť sfér veľmi variabilná, je priehľadnosť zachovaná, avšak vzhľadom na nepravidelné usporiadanie nenastáva v ňom difrakcia svetla a nevzniká opalizácia. Ojedinelé časti s náznakmi opalizácie sú miesta, kde sa usporiadanie sfér blíži optimálnemu stavu.

5. Mliečny opál nie je pre veľké množstvo pórov a nepravidelnú stavbu sfér transparentný, a pretože nie je v ňom možnosť interferencie svetla ani difrakcie, má homogénne mliečne zafarbenie.

6. V drahom a sklenom opáli sa elektrónovou mikroskopiou sporadicky našli fázovo aj morfológicky odlišné uzavreniny. Prvé orientačné analýzy mikrosondou ukázali, že ide o dobre kryštalizovaný Ag_2S , ktorý v paragenéze hydrotermálnej aktivity Slanských vrchov doteraz nebol opísaný. Ide najskôr o relikt starších vyššie termálnych mineralizačných periód, ktoré boli prinesené cirkulujúcimi roztokmi do priestoru koncentrácie opálových gélov.

Pretože je to zaujímavý problém, zasluži si ďalšiu pozornosť.

Za vykonanie a zhodnotenie analýz na mikrosonde ďakujeme RNDr. F. Čaňovi z Geologického ústavu SAV v Bratislave.

Recenzoval R. Ďuďa

LITERATÚRA

- Baier, E. 1932: Die Optik der Edelopale. *Z. Kristallogr. (Frankfurt a. M.)*, 81, S. 183—191.
- Butkovič, Š. 1970: História slovenského drahého opálu. *Bratislava, Alfa*, 268 s.
- Darragh, P. J. — Gaskin, A. J. — Terrell, B. C. — Sanders, J. V. 1966: Origin of precious opal. *Nature (London)*, 209, 5018, pp. 13—16.
- Ďuďa, R. — Tözsér, J. — Burda, P. — Kaličiak, M. 1977: Mineralogické pomery Hg-ložiska Dubník. *Mineralia slov.*, 9, s. 463—478.
- Ďuďa, R. — Krištín, J. 1978: Výskyt Te-mineralizácie na lokalite Zlatá Baňa v Slanských vrchoch. *Mineralia slov.*, 10, s. 47—53.
- Harman, M. — Borza, K. 1970: Lithologisches und elektronenmikroskopisches Studium von Kieselsedimenten der Westkarpathen. *Geol. zbor. Geologica carpath. (Bratislava)*, 21, S. 273—288.
- Kaličiak, M. — Ďuďa, R. — Burda, P. — Kaličiaková, E. 1976: Geologicko-štruktúrna charakteristika dubníckych opálových ložísk. *Zbor. Východoslov. múz. v Košiciach, sér. AB — príř. vedy*, 17, s. 7—22.
- Kaličiak, M. 1980: Geologická stavba a vývoj neogénneho subsekventného magmatizmu v oblasti zlatobanského vulkanického aparátu (severná časť Slanských vrchov). *Mineralia slov.*, 12, s. 1—25.
- Marková, M. 1978: K otázkam genézy lussatitu. *Mineralia slov.*, 10, s. 37—46.
- Raman, C. V. — Jayaraman, A. 1953: The structure and optical behaviour of iridescent agate. *Proc. Nat. Inst. Sci. India*, 38 A, 5, pp. 101—118.
- Sanders, J. V. 1964: Colour of precious opal. *Nature (London)*, 204, 4964, pp. 1151—1153.
- Slávik, J. — Tözsér, J. 1973: Geological structure of the Prešovské pohorie Mts. and its relation to the boundary of the West and East Carpathians. *Geol. zbor. Geologica carpath. (Bratislava)*, 24, pp. 23—52.

Microstructures of opal from Dubník locality, Eastern Slovakia and their relation to opalization

MIROSLAV HARMAN — VOJTECH CHOVANEC

Opal mineralization is one of youngest products of hydrothermal activity in volcanites of the Slanské vrchy Mts. Three basic varieties of opal, i. e. precious, glassy and milky opal, together with several transitory types create crevice fillings, chambers or occur disseminated in amphibole-pyroxene andesite.

All three basic opal types appear as amorphous by X-ray investigations, however, certain proves for silica gel ageing have been obtained as well. A typical feature of such process is the development of specific ultra-microscopic structure identifiable by the means of scanning electron microscopy (SEM). Precious opal samples reveal ordered microstructure composed by globular structural units (spheres) of 150–300 nm size whereas glassy opal contains but disordered structure without empty spaces in it. Milky opal samples are composed by spheres of strongly variable size (up to some μm) together with high amount of empty spaces (pores). Typical feature in all kinds of opal is the presence of belts (lamellae) with certain ordering in sphere orientation and size. Most probably, such belts originated due to pulsation in mother solution supply when crevices and fissures developed due to silica gel dessication.

The nature of opals from Dubník locality differs by some aspects from those described from Australian localities by Sanders (1964) or Darragh et al. (1966). The single common

feature is that microstructure attitudes in precious opal varieties remind strongly the areally centred cubic lattice grouping. On this base it was possible to assume a diffractive origin of its specific colour game expressed by opalization. Calculations according to the formula derived by Sanders (1964) prove the origin of spectral colours by light beam diffraction in domains corresponding to sphere sizes. The presence of lamellae (belts) oriented similarly appears in precious opal samples by paths of similar colour.

Glassy opal varieties, due to their disordered microstructure and the lack of empty spaces, retain transparency but no conditions for diffraction. Certain portions revealing slight opalization in glassy opal contain ordered microstructures of spheres approaching the ideal state.

In milky opal varieties, the light becomes totally absorbed due to the disordered microstructure, strong variability in sphere sizes and high amount of empty spaces resulting in milky colour.

Rare inclusions of foreign phases, up to 5 μm size, were found to occur in precious and glassy opal varieties. Electron microanalysis revealed Ag and S in amounts referring to an Ag_2S standard. The finding of argentite represents further contribution to the paragenesis of hydrothermal mineralization in the Slanské vrchy Mts. area.

Preložil I. Varga