

Príspevok k poznaniu štruktúry vulkanických skiel

HELENA GERTHOFFEROVÁ*, ANNA LAJČÁKOVÁ**

* Geologický ústav UK, Zadunajská 15, 851 01 Bratislava

** Katedra nerastných surovín PF UK, Žižkova 2, 811 02 Bratislava

Doručené 9. 1. 1986

Заметка о познании структур вулканического стекла

Образцы обсидиана и перлита были подвержены изучению методами трансмиссионной электронной микроскопии, точнее методом суспензии включительно электронной микродифракции и двухступенчатой коллоидовой репликой в комбинации со селективной обработкой. Структура обсидианового стекла является глобулярной, реплика перлита имеет ровный рельеф. Замечены зародки кристаллов размерами от 100 до 150 нм представляет чаще всего кристобалит, тридимит, санидин и кислые плагиоклазы.

Contribution to the knowledge of volcanic glass structure

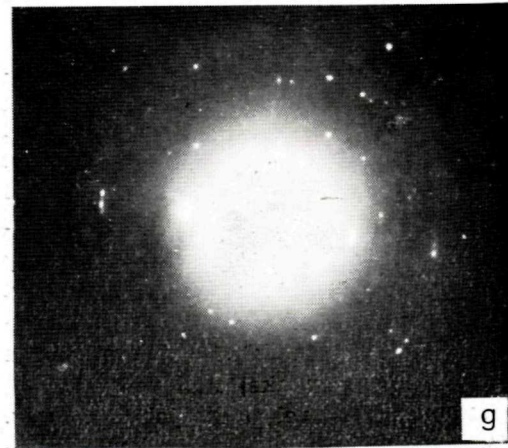
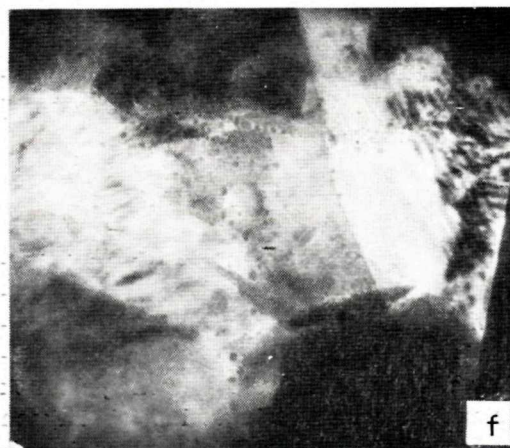
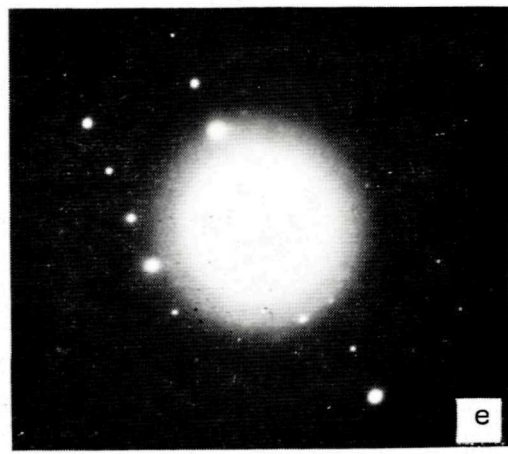
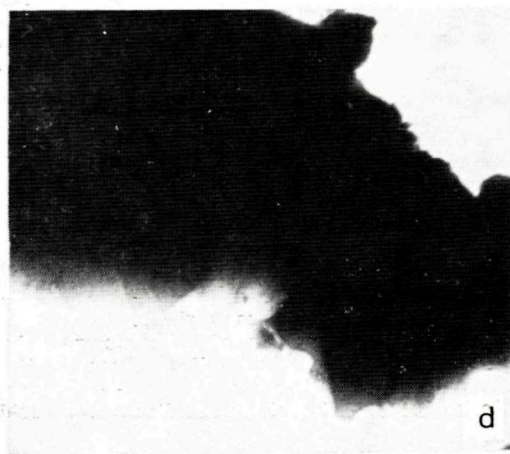
Methods of transmission electron micrography, mainly the method of suspension, electron microdiffraction as well as a two-stage colloidal Au-Pd replica in combination with selective etching, have been used for research into the obsidian and perlite glass structure. The obsidian glass reveals globular texture whereas replicas from perlite glass reveal smooth relief. Identified crystal nuclei of 10 — 150 nm size are most frequently cristobalite, tridymite, sanidine and acid plagioclase.

Metódy elektrónovej mikroskopie pomáhajú odkrývať štruktúry vulkanických skiel. Najrozšírenejšou metódou replík bola v skle zistená tzv. globulárna štruktúra (Nasedkin — Frolova, 1979; Gerthofferová — Lajčáková, 1980 a i.). Najrozmanitejšie usporiadané globulárne útvary predstavujú štruktúru skla (Nasedkin, 1975; Israelan, 1983), vznikajúcu pri prechode taveniny na sklo. Pri leptaní HF sa v dôsledku nerovnakej odolnosti objavujú i monokryštály veľmi malých rozmerov. Pomocou elektrónovej mikroskopie v re-

žime difrakcie možno sledovať ich charakter, v niektorých prípadoch ich možno aj identifikovať.

Štruktúra vulkanických skiel

Presná geometrická stavba a periodicitá základnej štruktúrnej bunky vo vulkanických sklách chýba. Existujú však termodynamické i štruktúrne dôkazy, že lokálna koordinácia stavebných jednotiek je podobná ako pri kryštalických látkach zodpovedajúceho chemického zloženia. Dô-



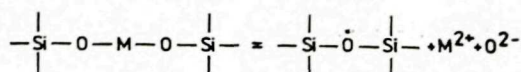
ležitým termodynamickým dôkazom je, že teplo potrebné na tavenie skla je len malou časťou celkovej mriežkovej energie zodpovedajúcej kryštalickej látky. Entalpia a voľná energia skiel binárnych zmesí ($\text{MO} - \text{SiO}_2$) sa často prejavujú podobne ako pri kryštalických látkach rovnakého chemizmu (Gaskel, 1977). Štruktúrne dôkazy sú založené na podobnosti Ramanových a IČ spektier kryštalických látok a ich skiel (Sharma et al., 1978 a i.).

Doteraz existovalo niekoľko štruktúrnych modelov skiel a tavenín. Široké uplatnenie nadobudol Zachariasenov model (1932), ktorý predpokladal určité pravidlá pre energeticky výhodné formovanie štruktúry skiel. Za základnú jednotku pri vysoko kremičitých sklách považoval trojrozmernú sieť bez periodicity bunky s nerovnakou dĺžkou väzieb a veľkosťou uhlov medzi atómami kremíka a kyslíka. Priemerná dĺžka väzby zistená pri vysoko kremičitých sklách (0,162 nm) je blízka dĺžke väzby $\text{Si} - \text{O}$ v cristobalite (porovnaj α -cristobalit — 0,159 nm, β -cristobalit — 0,169 nm). Uhol medzi kremíkom a kyslíkmi je od 120 do 180°, najčastejšie však okolo 144° (Nasedkin, 1975).

Ďalší model štruktúry (Temkin, 1945) predpokladal úplnú disociáciu látok na anióny a kationy. Skutočný stupeň di-

sociácie však nie je dostatočne známy, najmä v prípadoch, kde je relatívne vysoký obsah kremíka, teda v prírode najrozšírenejších sklách vulkanického pôvodu.

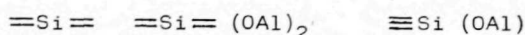
Polymérový model (Richardson, 1955 a i.) predpokladá základnú reakciu polymerizácie v systéme $\text{MO} - \text{SiO}_2$ ako:



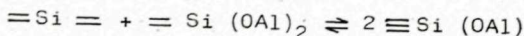
Niektoré ďalšie modely (napr. Burnham, 1974) berú do úvahy už i úlohu vody v štruktúre.

Ramanovou spektroskopiou zistil McMillan et al. (1982), že v sklách s chemizmom od SiO_2 cez živce až po foidy existujú tri typy stavebných jednotiek:

1. 2. 3.



Vzťah Si k uvedeným jednotkám vyjadrili takto:



Zastúpenie jednotlivých jednotiek je funkciou obsahu kremíka, ale i prítomných kationov. Stupeň fázového rozčlenenia,

Obr. 1. Vulkanické sklo z lokality Viničky (1a, c, d, e) a Lehôtka pod Brehmí (1b, f, g). a — globulárna štruktúra skla zvýraznená leptaním HF, replika, zväčš. 6000x, b, c — zvýšená pórovitosť v oblasti výskytu mikrokryštálov v obsidiánovom skle, suspenzia, zväčš. 80 000x, d — mikrokryštály nízкотеплотnej modifikácie cristobalitu, suspenzia, zväčš. 25 000x, e — záznam elektrónovej mikrodifrakcie monokryštálu nízкотеплотnej modifikácie cristobalitu, f — cristobalitové mikrokryštály ihlicovitých a snopcovitých tvarov v asociácii so sanidínom, suspenzia, zväčš. 72 000x, g — záznam elektrónovej mikrodifrakcie sanidínu a cristobalitu

Fig. 1. Volcanic glass, Viničky locality (1a, c, d, e) and Lehôtka pod Brehmí locality (1b, f, g). a — globular glass texture pronounced by etching using hydrofluoric acid, replica, magn. x6,000, b, c — higher glass porosity in domains of monocrystal occurrences in obsidian glass, suspension, magn. x80,000, d — microcrystals of low-temperature cristobalite, suspension, magn. x25,000, e — electron microdiffraction record of low-temperature cristobalite monocrystal, f — cristobalite monocrystals create needles and sheafs associating with sanidine, suspension, magn. x72,000, g — electron microdiffraction record of sanidine and cristobalite

ktoré naznačuje ľavá strana rovnice, ovplyvňujú katióny (modifikátory mriežky) s intenzitou $K < Na < Li < Ca < Mg$ a výrazne aj vodík.

Charakter fáz odráža chemizmus skla, podmienky jeho vzniku, prípadne zmeny spojené so sekundárnou hydratáciou.

Metódy štúdia

Dva základné typy vulkanického skla (obsidián a perlit) sme študovali metódou transmisnej elektrónovej mikroskopie (TEM), hlavne metódou suspenzií včítane elektrónovej mikrodifrakcie a dvojstupňovej Au-Pd repliky v kombinácii so selektívnym leptaním, na prístroji TEM firmy JEOL JEM — 200 CX s urýchľovacím napätím 200 kV.

Opis vzoriek

Obsidián (Viničky — Zemplínske vrchy) je čierne, kompaktné ryolitové vulkanické sklo s lastúrovitým lomom, v ktorom sme zistili tridymit, cristobalit, oligoklas, biotit, magnetit (?). Obsah vody je 0,26 %, index lomu svetla $1,485 \pm 0,003$.

Perlit (Lehôtka pod Brehmi — Štiavnické vrchy) je svetlosivé, rozpadavé ryolitové vulkanické sklo s „cukrovitou“ textúrou. Obsah vody je 3,48 %, index lomu svetla $1,504 \pm 0,003$. Obsahuje nasledujúce minerály: tridymit, cristobalit, kremeň (vzácne), plagioklasy (oligoklas, andezín), K živce (sanidín), biotit, flogopit (?), magnetit (?).

Výsledky štúdia

Opticky izotrópne vulkanické sklo obsidiánového charakteru obsahuje množstvo kryštálov submikroskopických rozmerov (10 — 100 až 150 nm). V obsidiáne sa na rozdiel od perlitu objavila po leptaní HF

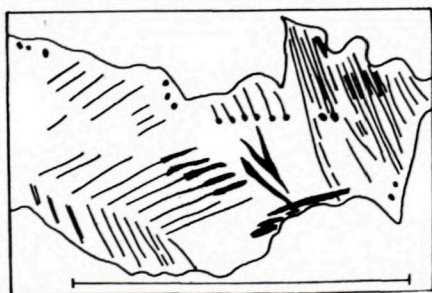
globulárna štruktúra (obr. 1a).

Rozloženie minerálov zistených elektrónovou mikrodifrakciou v sklovitej hmote s globulárnou reliéfnou štruktúrou alebo s rovným reliéfom je: 1. rovnomerné, 2. v agregátoch, 3. v blízkosti globúl (na ich povrchu, na ich hranici), 4. ako mikrokryštalová výplň globúl.

Aj v tých častiach preparátov, kde sú minerály zastúpené najpočetnejšie, dosahujú len 2 % objemu. Tam, kde je hustejší výskyt minerálov, je lokálne aj vyšší obsah pórov (obr. 1b, c).

Prítomné sú nízkoteplotné aj vysokoteplotné modifikácie SiO_2 , napr. veľmi malé kryštály cristobalitu (obr. 1d, e) v obsidiáne z Viničiek majú tetragonálnu symetriu a predstavujú nízkoteplotnú modifikáciu. Nízkoteplotné formy tvoria v niektorých prípadoch pseudomorfózy po vysokoteplotných formách. Minerály SiO_2 bez živcov sme v preparátoch nezistili, ale živce sú naopak prítomné i samostatne. Ihlicovité a snopcovité formy cristobalitu vystupujú spolu s K živcami (sanidínom) napr. v perlite z Lehôtky pod Brehmi (obr. 1f, g a 2).

Veľkosť kryštálov sa mení kontinuálne, najčastejšie dosahujú 10, 100 a 150 nm. Táto zaujímavosť asi poukazuje na akúsi



Obr. 2. Schéma rozloženia mikrokryštálov v perlitovom skle podľa obr. 1f. Úsečka predstavuje 1 mikrometer

Fig. 2. Monocrystal distribution scheme in perlite glass according to fig. 1f. The bar-length is 1 micrometer

pulzačnú kryštalizáciu, resp. na ochladzovanie taveniny.

Zistili sme 1000 až 9000 nm veľké globuly. Menšie (500 nm) sa vyskytujú len ojedinele. Ešte menšie rozmery molekulárnych zoskupení, ktoré uvádza Nasedkin (1975) zo štúdia vulkanických skiel v ZSSR, sme nezistili vôbec. Koncentrácia monokryštálov na povrchu alebo na hraniciach globúl, t. j. na hranici fáz, poukazuje na to, že vznikli pri metastabilnej likvácii (Israelian, 1983). Prítomnosť monokryštálov v oblasti zvýšenej pórovitosti podporuje názor Nasedkina a Frolovej (1975), že inhomogenitu skla spôsobuje najmä nerovnaké rozloženie plyných zložiek v láve, ktorá pri ochladzovaní tiež podmienuje nerovnaký stupeň kryštalizácie.

Asociácia K živcov s tridymitom a cristobalitom, ktorú sme zistili v perlite z Lehôtky pod Brehmi, signalizuje (Nasedkin, 1975), že sklo vznikalo v podmienkach nízkeho tlaku a zvýšených teplôt. Neprítomnosť tejto asociácie v obsidiáne z Viničiek poukazuje na rozdielne podmienky jeho vzniku.

Najčastejšie identifikované minerály — živce a polytypné modifikácie SiO_2 — signalizujú v zmysle McMillana et al. (1982), že v štruktúre skla nastalo fázové členenie, v ktorom sú najviac zastúpené jednotky $=\text{Si}=$ a $=\text{Si}=(\text{OAl})_2$

Záver

Elektrónovou mikrodifrakciou sme v obsidiáne z Viničiek a perlite z Lehôtky pod Brehmi zistili tridymit, cristobalit, kremeň, plagioklas, biotit a iné minerály. Ich monokryštály sa koncentrujú v miestach zvýšenej pórovitosti. Modifikácie SiO_2 sú prítomné v nízkoteplotných i vysoko-

teplotných formách. Ich veľkosť sa mení kontinuálne. Kryštály veľkosti 10, 100 a 150 nm signalizujú pulzačnú kryštalizáciu. Najčastejšie identifikované minerály (živce a polymorfné modifikácie SiO_2) ďalej signalizujú rozčlenenie polymerizovanej štruktúry skla a pod.

Identifikácia minerálov submikroskopických rozmerov v skle má význam pre ďalšie petrologické úvahy potrebné na interpretáciu genézy vulkanického skla.

Literatúra

- Burnham, C. W. 1974: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ solutions: A thermodynamic model for hydrous magmas. *Bull. Mineral.*, 97, 223 — 230.
- Gaskell, D. R. 1977: Activities and free energies of mixing in binary silicate melts. *Metal. Trans.*, 8B, 131 — 145.
- Gerthofferová, H. — Lajčáková, A. 1980: Štúdium prírodných skiel metódami elektrónovej mikroskopie. *Acta geol. geogr. Univ. Com.*, Geol., 35, 91 — 100.
- Israelian, V. P. 1983: Elektronomikroskopické štúdie obehovania obsidiánov. *Izv. Akad. Nauk Arm. SSR (Jerevan)*, 6, 74 — 80.
- McMillan, P. — Pirou, B. — Navrotsky, A. 1982: A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica — calcium aluminate, silica sodium aluminate, and silica — potassium aluminate. *Geochim. cosmochim. Acta*, 46, 2021 — 2037.
- Nasedkin, V. V. 1975: Petrogenesis of silicic volcanites. *Moskva*, 205 s.
- Nasedkin, V. V. — Frolova, K. E. 1975: Mikrostruktúra obsidiána po daných elektrónovej mikroskopii. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Sér. geol.*, 3, 84 — 89.
- Richardson, F. D. 1955: The Vitreous State, Glass Delegation of the University of Sheffield. *Univ. Carol., Geol.*, 63 — 84.
- Sharma, S. K. — Virgo, D. — Mysen, B. O. 1978: Structure of glasses and melts of $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ ($x = 1, 2, 3$) compositions from Raman spectroscopy. *Carnegie Inst. Washington Yearb.*, 77, 649 — 652.
- Temkin, M. 1945: Mixtures of fused salts as ionic solutions. *Acta Physicochim. URSS*, 20, 411 — 420.
- Zachariasen, W. H. 1932: The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3841 — 3851.

Contribution to the knowledge of volcanic glass structure

Selective etching of volcanic glass using hydrofluoric acid allows to discover, beside the globular texture, also monocrystals originating during the effusive stage of lava solidification. Methods of transmission electron microscopy, namely by the method of suspension and using electron microdiffraction with two-stage collodium Au-Pd replica in combination with selective etching allowed to identify several mineral phases in obsidian glass from Viničky locality [Zemplinské vrchy Mts.] and in perlite glass from Lehôtka pod Brehmi (Štiavnické vrchy Mts.). Globular texture as representation of molecular groupings

was only discovered in obsidian (Fig. 1a). Monocrystals mainly concentrate in domains of higher porosity (Fig. 1b, c). Silica modifications are present in both low- and high-temperature forms and their crystal sizes do not change continuously. The size of globular forms fluctuates in 1,000 — 9,000 nm range. The most frequently identified minerals include feldspars and polytype silica modifications signaling the disintegration of polymerized glass structure into stages in which the most frequent structural units are, according to McMillan et al. (1982), the forms $=Si=$ and $=Si= (OAl)_2$, respectively.